

УДК 534.544

## Поликапиллярная хроматография

В. Н. Сидельников, Ю. В. Патрушев

*ВЛАДИМИР НИКОЛАЕВИЧ СИДЕЛЬНИКОВ — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института катализа СО РАН. Область научных интересов: скоростная, капиллярная и поликапиллярная хроматография.*

*ЮРИЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ ПАТРУШЕВ — научный сотрудник Института катализа СО РАН. Область научных интересов: хроматографические материалы, капиллярная и поликапиллярная хроматография.*

*630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 5, Институт катализа, тел (3832)34-37-60, факс (3832)34-30-56, E-mail vlad@catalysis.nsk.su*

Все, кто использует хроматографию в своей повседневной практике, знают, насколько утомительным бывает период от момента ввода пробы до получения результата разделения. Такое положение дел не всегда устраивает аналитиков, а в ряде случаев длительность процесса разделения не позволяет даже ставить вопрос об использовании метода хроматографии. Конечно, длительность хроматографического процесса вполне терпима, если на основании результатов анализа не требуется принятия экстренного решения. Тем не менее в любом случае предпочтительно использовать хроматографическую методику, по которой процесс разделения осуществляется за минимально возможное время.

Принципы и теория скоростной хроматографии известны с начала 1960-х годов, однако до сих пор она не нашла широкого использования в рутинной аналитической практике. Что касается одного из наиболее эффективных хроматографических методов — капиллярной хроматографии, то ее возможности в области скоростного анализа далеко еще не реализованы, хотя интерес к этой проблеме устойчивый и постоянный [1]. Вместе с тем скоростные возможности капиллярных колонок известны с 1962 года, когда было проведено разделение 15-ти компонентов за время порядка 2 с на колонке длиной 1,2 м и диаметром 34,5 мкм [2].

Отметим два ограничения, которые препятствуют развитию экспрессной хроматографии.

Первое ограничение связано с тем, что почти все серийно выпускаемые хроматографы не могут обеспечивать существенное увеличение ско-

рости разделения из-за несоответствия технических характеристик экспрессных колонок с другими узлами серийных приборов (устройство ввода, детектор, усилитель и система регистрации).

Второе ограничение имеет более принципиальный характер. Для реализации скоростных возможностей необходимо использовать капиллярные колонки с малым диаметром капилляра (10—50 мкм) [3]. Как следствие, в такую колонку для нормальной ее работы необходимо вводить очень малую по объему пробу. Если минимальное количество вещества, вводимого в колонку, определяется чувствительностью детектора, то максимально возможный объем пробы лимитируется ее предельной загрузкой. По этой причине диапазон концентраций, определение которых возможно при использовании такой колонки, весьма мал.

Очевидным путем преодоления этого ограничения является создание колонки, состоящей из пакета капилляров малого диаметра. В этом случае при сохранении высокой скорости разделения колонка способна работать с большими объемами пробы. Следует отметить, что идея эта не новая. До создания работающей колонки уже имелся ряд публикаций, в которых были описаны подходы к ее приготовлению [4—9].

Практическое применение колонки стало возможным лишь после развития технологии изготовления многоканальных трубок, содержащих до 1000 капилляров диаметром 10—100 мкм [10]. Первая колонка была изготовлена из многоканальных трубок с диаметром капилляров

40 мкм. Такие колонки получили название поликапиллярных.

В этом году исполняется 10 лет со дня опубликования работы [11], в которой впервые была показана возможность использования пакета капилляров в качестве хроматографической колонки. Несколько позже появилась аналогичная публикация в англоязычной литературе [12]. Сегодня поликапиллярные колонки коммерчески доступны и уже в течение ряда лет применяются для экспрессного разделения в газо-жидкостном варианте хроматографии. Поликапиллярные колонки обладают рядом свойств, которые отличают их от насадочных и обычных капиллярных, поэтому их можно выделить в самостоятельный тип колонок для хроматографии.

Данная работа посвящена рассмотрению и анализу возможностей поликапиллярной хроматографии.

### Эффективность поликапиллярных колонок и пути ее повышения

Для того чтобы оценить возможности поликапиллярной колонки, необходимо понять причины уширения хроматографического пика.

Природа этого явления проста. Технологически невозможно изготовить капилляры идентичными, все они будут немного различаться по сечениям. Поэтому при пропускании газа-носителя под давлением через пакет капилляров скорость газа в каждом капилляре будет различна. В капилляре с большим сечением она будет выше, а в капилляре с меньшим сечением — ниже. Соответственно, будет различна в капиллярах и скорость движения вещества в потоке газа-носителя.

Предполагая, что суммарный выход вещества из пакета капилляров соответствует единому хроматографическому пику, нетрудно сделать вывод, что его ширина будет зависеть от того, насколько различаются времена выхода веществ из каждого капилляра. При значительном различии капилляров по сечениям хроматографический пик будет широким, а эффективность колонки — соответственно низкой. В случае малого различия сечений капилляров разница времен выхода из капилляров небольшая, хроматографический пик будет узким и, как следствие, эффективность такой колонки высокая. Здесь хотелось бы уточнить, что уширение пика имеет место и в каждом из капилляров, но порядок этого уширения значительно меньше того, которое связано с разностью времен выхода из каждого капилляра.

Попытки оценить эффективность поликапиллярных колонок в зависимости от дисперсии сечений капилляров проводились и ранее, одна-

ко корреляций с хроматографическими параметрами получено не было [13].

В рамках данной проблемы прежде всего оценим, каким может быть допустимое различие капилляров по сечениям, чтобы пакет капилляров мог быть использован в качестве хроматографической колонки. Как было отмечено выше, изготовление пакета полностью идентичных капилляров является сложной задачей, и неизбежная нетождественность их размеров приводит к различию скорости газа-носителя в каждом из капилляров и, следовательно, к размыванию хроматографической зоны. Влияние дисперсии капилляров по сечениям на высоту, эквивалентную теоретической тарелке, (ВЭТТ) для многоканальной трубки можно описать следующим соотношением [14]:

$$H = H_0 + \Delta_s^2 L \quad (1)$$

где  $H$  — ВЭТТ для пакета капиллярных колонок;  $H_0$  — ВЭТТ для среднего по распределению капилляров пучка;  $\Delta_s$  — относительная дисперсия распределения капилляров по сечениям;  $L$  — длина колонки.

Отметим, что выражение (1) было приведено в работе [14] без аналитического вывода; детальное исследование данной зависимости можно найти в [15].

С учетом (1) число теоретических тарелок  $N$ , реализующихся на длине  $L$ , может быть рассчитано по общепринятому в хроматографии соотношению:

$$N = \frac{L}{H} = \frac{L}{H_0 + \Delta_s^2 L} \quad (2)$$

Из (2) следует, что при увеличении длины поликапиллярной колонки число теоретических тарелок стремится к определенному пределу:

$$N_{L \rightarrow \infty}^{max} = \frac{1}{\Delta_s^2} \quad (3)$$

Таким образом, при достижении определенной длины колонки ее эффективность принимает фиксированное значение. Это свойство является одним из важнейших для поликапиллярных колонок. В табл. 1 приведена зависимость эффективности поликапиллярной колонки от дисперсии капилляров по сечениям при различных длинах колонки. Видно, что наилучший результат по эффективности может быть достигнут при минимальных значениях дисперсии.

Очевидно, что наиболее простым подходом к получению высокоэффективных колонок является использование трубок с малой дисперсией сечений. Например, трубки с дисперсией сечений 1% дают возможность достичь эффективно-

Таблица 1

Эффективность поликапиллярной колонки в зависимости от дисперсии по сечениям и длины колонки [15].

Средний диаметр капилляров 40 мкм

Относительная дисперсия по сечениям, %	Максимальная эффективность, число теор. тарелок	Эффективность (число теор. тарелок) при длине поликапиллярной колонки		
		10 см	50 см	100 см
6	278	240	240	240
5	400	360	366	366
4	625	475	600	610
3	1111	622	671	707
2	2500	1125	2100	2200
1	10000	1800	5600	6700

сти разделения, равной 10000 теор. тарелок. Такая колонка вполне пригодна для решения аналитических задач.

Однако такой подход не совсем реален, поскольку в настоящее время еще не существует технологии, которая позволяет готовить пакет капилляров с дисперсией менее 2,0%. Эффективность хроматографической колонки на основе такой трубки может составлять 500—2200 теор. тарелок при длине порядка 1 м. Очевидно, что такой эффективности недостаточно для решения широкого круга аналитических задач.

В результате длительных дискуссий по вопросу о возможных путях увеличения эффективности поликапиллярных колонок был выработан подход, основанный на принципе самосогласованного нанесения неподвижной жидкой фазы. Практически он заключается в создании в каждом из капилляров пленки неподвижной жидкой фазы, толщина которой находится в функциональной зависимости от диаметра данного капилляра. Этот принцип повышения эффективности пакета капиллярных трубок, различающихся по сечениям, может быть реализован с помощью специальных методов нанесения хроматографического материала на внутреннюю стенку капилляров.

Очевидно, что если в капилляр с большим сечением внесено больше фазы, чем в капилляр с меньшим сечением, то продвижение вещества в большем капилляре замедлится по сравнению с капилляром с меньшим сечением, куда будет загружено меньшее количество фазы. В зависимости от соотношения количества фазы в капиллярах разного сечения может произойти снижение разницы времен выхода из капилляров, что уменьшит размывание пика и в результате приведет к увеличению эффективности поликапиллярной колонки.

Предположим, что толщина пленки связана с радиусом капилляра  $R$  соотношением:

$$d_f = C_A \cdot R^\alpha \quad (4)$$

где  $d_f$  — толщина пленки фазы;  $C_A$  и  $\alpha$  — константы.

Тогда можно показать, что в этом случае существует функциональная зависимость между эффективностью колонки, фактором емкости  $K$  и величиной  $\alpha$  [15—17]:

$$N = N_0 + \frac{L}{N_\sigma} \frac{[2 + (3 - \alpha)K]^2}{4(1 + K)^2} \quad (5)$$

где  $N_\sigma$  — эффективность по несорбируемому компоненту;  $N_0$  — ВЭТТ для несорбирующегося компонента.

Из уравнения (5) следует несколько ситуаций, которые определяются величиной  $\alpha$ , т.е. функциональной зависимостью толщины пленки неподвижной жидкой фазы от радиуса среднего капилляра поликапиллярной колонки. Проанализируем эти ситуации [15, 18].

1)  $\alpha = 0$ ,  $d_f = C_A$ . Толщина пленки неподвижной жидкой фазы постоянна для всех капилляров и не зависит от их радиусов.

В этом случае уравнение (5) будет иметь вид

$$N = N_0 + \frac{L}{N_\sigma} \frac{[2 + 3K]^2}{4(1 + K)^2} \quad (6)$$

При  $K \gg 1$  и  $N_0 \ll N_\sigma$  получаем  $N = N_\sigma \cdot 4/9$ .

В данной ситуации, когда пленка неподвижной фазы на всех капиллярах имеет постоянную толщину, эффективность поликапиллярной колонки ухудшается по сравнению с эффективно-

стью, обусловленной дисперсионным механизмом уширения пика. Для сильно удерживаемых веществ эффективность уменьшается в 4/9 раз. Разумеется, что данный способ нанесения жидкой фазы не представляет интереса для практической реализации.

2)  $\alpha = 1$ ,  $d_f = C_A \cdot R$ . В этом случае толщина пленки жидкой фазы пропорциональна радиусу капилляра. Тогда зависимость ВЭТТ от фактора емкости  $K$  приобретает вид:

$$H = H_0 + \frac{L}{N_\sigma} \cdot \frac{(2+2K)^2}{4(1+K)^2} \quad (7)$$

При данном способе нанесения эффективность колонки одинакова по отношению ко всем веществам разделяемой смеси и равна эффективности колонки, обусловленной дисперсионным механизмом уширения хроматографического пика, т.е.  $N = N_0$  при  $K \gg 1$ .

3)  $1 < \alpha \leq 3$ . В этом диапазоне значений параметра  $\alpha$  эффективность колонки возрастает с увеличением фактора емкости элюируемых веществ. Чем сильнее зависимость толщины пленки жидкой фазы от радиуса капилляра, тем более высокую эффективность можно получить на колонке. В идеальном случае, когда толщина пленки фазы пропорциональна кубу радиуса (см. формулу 4), дисперсионный член в уравнении ВЭТТ для поликапиллярной колонки (формула 7) становится малым по сравнению с  $H_0$  и ее эффективность становится равной той, которая соответствует среднему по распределению сечений капилляру колонки, т.е. при  $\alpha = 3$  и  $K \gg 1$  эффективность колонки значительно возрастает. Можно сказать, что величины ВЭТТ стремятся к  $H_0$ :  $H = H_0 + \Delta_s^2 \cdot L \rightarrow H_0$  при  $\alpha \rightarrow 3$ . Конечно, это идеализированная ситуация, которая показывает предельные возможности колонки. Однако несомненно то, что сильная зависимость толщины пленки от радиуса приводит к получению колонок с эффективностью многократно выше той, которая связана с уширением пика за счет различия в сечениях капилляров.

Таким образом, эффективность поликапиллярной колонки определяется в значительной мере методами, которыми неподвижная жидкая фаза наносится на капилляры. Низкую эффективность колонки, обусловленную разницей в скоростях газа-носителя для каждого капилляра, можно увеличить, если в каждом капилляре создать пленку фазы, которая будет иметь следующую зависимость толщины от радиуса капилляра:  $d_f \approx R^\alpha$ , где  $1 < \alpha \leq 3$ .

Эффективность приготовленной таким образом поликапиллярной колонки может возрасти от ее дисперсионного значения при  $K = 0$  до величины, которая реализуется при  $K \gg 1$ . Пре-

дельным значением эффективности поликапиллярной колонки является эффективность среднего по распределению капилляра для всего пучка. Для достижения такой ситуации толщина пленки фазы в каждом капилляре колонки должна иметь кубическую зависимость от радиуса этого капилляра. Разумеется, что данное предельное значение эффективности может и не быть реально достигнуто, но оно является тем ориентиром, к которому следует стремиться при приготовлении поликапиллярной колонки.

### Методы нанесения фаз на поликапиллярные колонки

Как показано выше, эффективность поликапиллярных колонок можно увеличить, если методы загрузки неподвижной фазы обеспечат получение зависимости толщины пленки фазы в каждом капилляре от радиуса капилляра в степени между 2 и 3. С этой точки зрения рассмотрим все возможные методы нанесения неподвижной жидкой фазы (рис. 1) [18, 19].

При статическом методе нанесения колонку заполняют раствором неподвижной фазы в летучем растворителе, один из концов колонки запаивают и откачивают растворитель через открытый конец. Растворитель испаряется, а высокомолекулярная фаза остается в виде пленки на стенках капилляров. Поскольку количество фазы на единицу длины капилляра пропорционально квадрату его радиуса, в то время как площадь поверхности на единицу длины капилляра пропорциональна радиусу, нетрудно понять, что толщина пленки фазы на поверхности капилляра будет пропорциональна его радиусу в степени 1, т.е.  $\alpha = 1$ .

Из (7) следует, что при данном способе нанесения фазы эффективность поликапиллярной колонки не будет увеличиваться. Следовательно, классический статический метод нанесения фазы как при высоком, так и низком давлении непригоден для приготовления высокоэффективных поликапиллярных колонок. Эффективность полученных таким способом колонок для всех компонентов разделяемой смеси будет одинаковой и обусловленной только дисперсионным механизмом уширения хроматографического пика.

При динамическом методе нанесения пленки фазы пробка раствора фазы под действием давления газа проталкивается через капилляр, оставляя за собой пленку фазы. Толщина пленки жидкой фазы, формируемой при динамическом методе, может быть рассчитана по уравнению [20, 21]:

$$d_f = C \cdot r \cdot u^\beta \quad (8)$$

где  $C$  — коэффициент, зависящий от свойств жидкой фазы и поверхности;  $r$  — радиус капил-

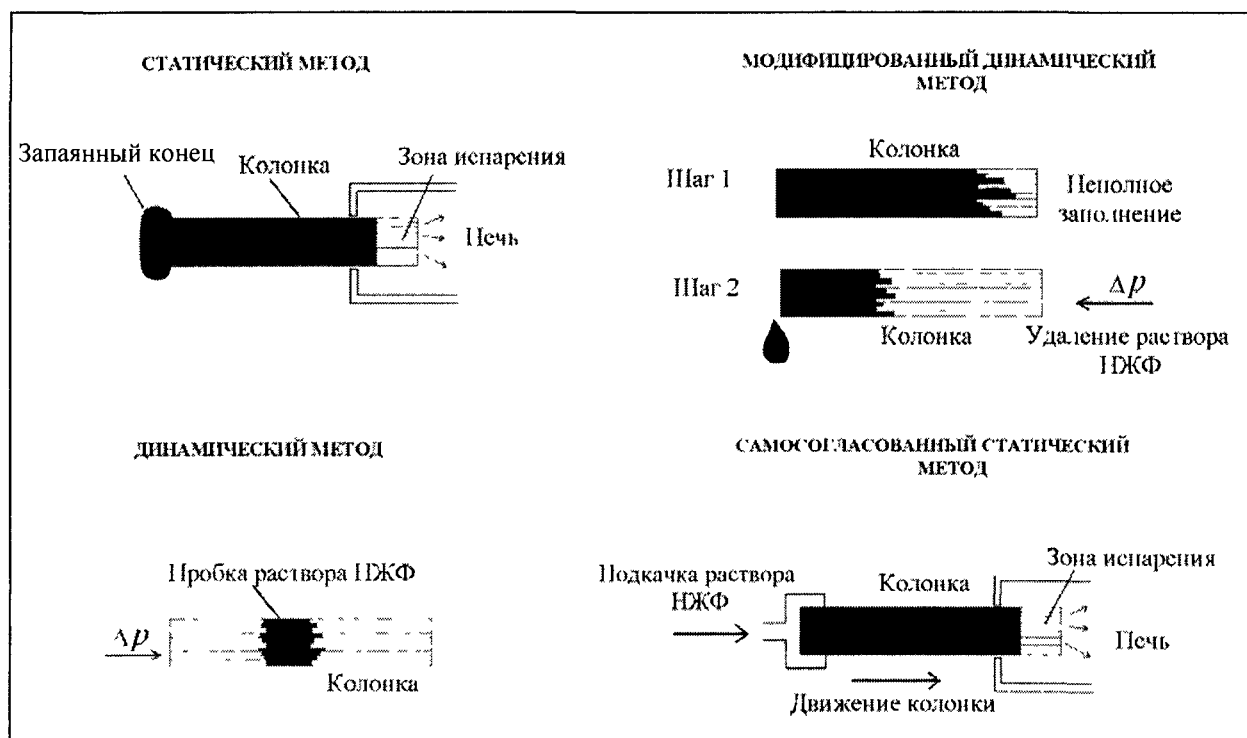


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая методы нанесения пленки неподвижной жидкой фазы (НЖФ) на поликапиллярную колонку

ляра;  $u$  — скорость движения фронта пробки; значение степени  $\beta$  в широком диапазоне скоростей движения пробки раствора равно  $\approx 0,5$ .

Согласно закону Пуазейля скорость движения пробки пропорциональна произведению радиуса капилляра на перепад давлений. Отсюда нетрудно найти, что толщина пленки неподвижной жидкой фазы, полученной по динамическому методу, будет пропорциональна  $r^{1,5}$ , т. е.  $\alpha = 1,5$ . Подставляя  $\alpha = 1,5$  в выражение (5) получим, что при больших значениях фактора емкости  $K$  эффективность колонки увеличивается примерно в 1,8 раза. Таким образом, эффективность поликапиллярной колонки, приготовленной с использованием динамического метода нанесения неподвижной фазы, будет немного выше по сравнению с той, что определяется дисперсионным механизмом уширения.

Существенное увеличение эффективности можно получить при динамическом нанесении фазы с неполным заполнением колонки. В этом случае колонку заполняют раствором фазы почти полностью (на 90%), но так, чтобы раствор не проходил через самый широкий капилляр. Затем под давлением газа продавливают раствор в обратную сторону. При данном способе длина, на которую будет введена фаза в капилляр, пропорциональна радиусу этого капилляра, а толщина

пленки, как указано выше, пропорциональна радиусу в степени 1,5. Тогда количество фазы в каждом капилляре пропорционально радиусу в степени 2,5, т.е.  $\alpha = 2,5$ . С использованием уравнения (5) можно предсказать, что эффективность колонки по отношению к тяжелым компонентам возрастает в 16 раз в сравнении с несорбирующимся веществом, т.е.  $N \approx 16 \cdot N_0$  при  $K \gg 1$ .

Наилучшие результаты по увеличению эффективности поликапиллярных колонок дает статический метод нанесения неподвижной жидкой фазы с подкачкой раствора фазы — так называемый самосогласованный статический метод. Для его реализации колонку присоединяют к источнику раствора фазы, заполняют ее и открытым концом колонку вводят в горячую печь, подкачивая при этом раствор насосом. Растворитель испаряется, и пленка неподвижной жидкой фазы оседает на стенках капилляров. Поскольку при подкачке в широкий капилляр попадает большее количество раствора неподвижной жидкой фазы, чем в узкий капилляр, то толщина пленки неподвижной фазы в широком капилляре будет больше, чем в узком. В конечном счете эффективность полученной колонки зависит от соотношения скоростей подкачки раствора фазы и скорости ввода колонки в испарительную печь. В [19] было показано, что при скорости подкачки

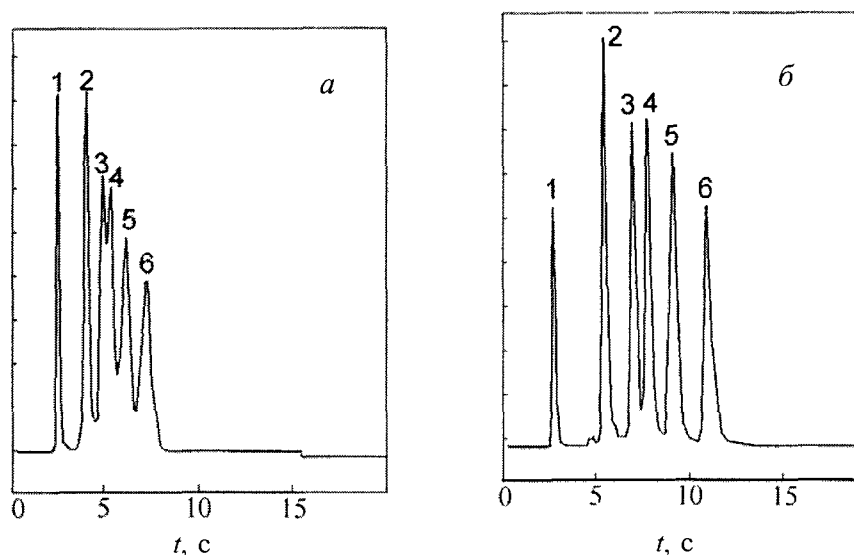


Рис. 2. Хроматограммы, полученные на поликапиллярной колонке с жидкой фазой SE-30, нанесенной из раствора в хлороформе статическим (а) и самосогласованным (б) методами.

Параметры колонки: длина 1 м, 1200 капилляров, внутренний диаметр капилляра 18 мкм; газ-носитель — азот, расход 40 мл/мин; рабочая температура 40 °С. 1 — *n*-пентан; 2 — 2,2,4-триметилпентан; 3 — 2,5-диметилгексан; 4 — 2,3,4-триметилпентан; 5 — 3-метилгептан; 6 — *n*-октан

много большей скорости ввода в печь  $\alpha \rightarrow 3$  и  $H \rightarrow H_0$ . Следовательно, с помощью данного способа нанесения можно готовить колонки, которые близки по своей эффективности к теоретически возможному пределу.

Таким образом, два последних метода нанесения неподвижной жидкой фазы позволяют существенно повысить эффективность поликапиллярной колонки, изготовленной из многоканальных трубок с высокими значениями дисперсии капилляров по сечениям. Пример зависимости эффективности колонки от метода нанесения фазы приведен на рис. 2 [19]. В случае использования традиционного статического метода, не дающего повышения эффективности, разделение компонентов неполное. При использовании статического метода с подкачкой фазы эффективность колонки увеличивается, и все компоненты смеси хорошо разделяются.

Рис. 3 демонстрирует, насколько основные уравнения теории, предсказывающей повышение эффективности разделения, согласуются с экспериментом. Видно, что в случае модифицированного метода нанесения жидкой фазы ( $\alpha = 2,5$ ) экспериментальные данные хорошо совпадают с расчетной кривой ВЭТТ. Опыт подтверждает, что предложенный подход позволяет готовить поликапиллярные колонки с эффективностью выше той, которая связана с дисперсией капилляров по сечениям [19].

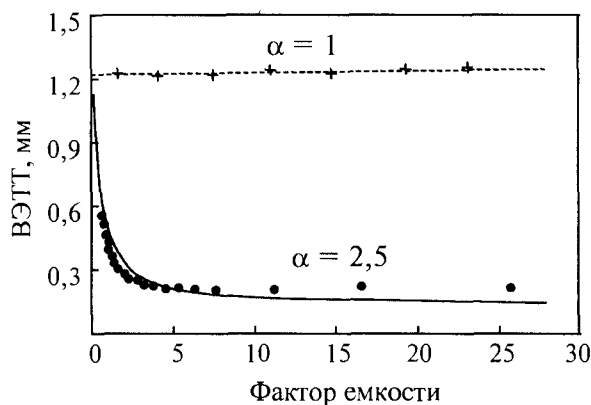


Рис. 3. Зависимость ВЭТТ поликапиллярной колонки от фактора емкости для *n*-ундекана.

Методы нанесения неподвижной жидкой фазы: статический метод ( $\alpha = 1$ ) и модифицированный динамический метод ( $\alpha = 2,5$ ). Точки — экспериментальные данные, линия — расчетная зависимость

### Конструктивное исполнение колонок

Самая простая поликапиллярная колонка представляет собой прямую многоканальную стеклянную трубку, на стенки капилляров которой нанесен слой хроматографического материала. Длина колонки определяется размерами термостата, в который эта колонка может быть помещена. Типичная длина коммерчески доступ-

ных прямых поликапиллярных колонок составляет  $\approx 25$  см, причем 20–22 см приходится на многоканальную трубку, а остальная часть — на крепление и соединительную арматуру для включения колонки в тракт хроматографа.

Характерные значения эффективности для прямой поликапиллярной колонки с диаметром капилляров 40 мкм составляют 4500 теор. тарелок для колонок с неполярными силоксановыми фазами и 3500–4000 теор. тарелок с полярными фазами; удельная эффективность равна 16000–20000 теор. тарелок/м. Очевидно, что для решения ряда аналитических задач такой эффективности недостаточно, и возникает необходимость использовать более длинную колонку. Поскольку все многоканальные трубки, служащие заготовками для производства поликапиллярных колонок, изначально прямые, то, казалось бы, вполне достаточно свернуть трубку в спираль и нанести на нее неподвижную жидкую фазу. Однако при свертывании в кольцо капилляры многоканальной трубки деформируются (по внешней стороне спирали они становятся длиннее, чем по внутренней) и в результате для поликапиллярной колонки, свернутой в кольцо, ВЭТТ будет больше, чем для прямой колонки, а эффективность ниже.

Для того чтобы избежать снижения эффективности кольцевых поликапиллярных колонок, в [22] предложен изящный способ устранения дисперсии капилляров по длине. Колонку закручивают вдоль продольной оси симметрии. В таком случае капилляры, идущие вдоль закрученной в спираль многоканальной трубки, закручиваются вдоль продольной оси (рис. 4). Тем самым достигается усреднение длин капилляров, из которых состоит колонка, и эффективность колонки не снижается. При этом усреднение геометрических параметров капилляров по длине спиральной колонки дает наибольший эффект

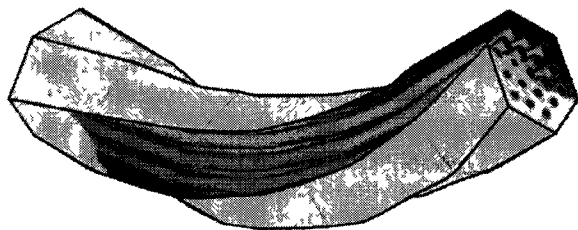


Рис. 4. Фрагмент кольцевой поликапиллярной колонки, закрученной вдоль продольной оси

тогда, когда капилляры закручены по длине многоканальной трубки равномерно. Судя по приведенным в [22] данным, эффективность спиральной колонки возрастает приблизительно в три раза по сравнению с той, где капилляры не закручены вдоль продольной оси. На приготовленных по технологии закручивания капилляров колонках можно получить эффективность 14000–16000 теор. тарелок/м. Длина спиральных колонок составляет 1 м.

Еще одним примером снижения габаритов поликапиллярных колонок может служить U-образная колонка [15]. Достоинствами такой колонки длиной 22 см являются исключительная миниатюрность и наличие близко расположенных друг от друга входа и выхода. Эффективность U-образных колонок достигает 4000 теор. тарелок. Часть колонки, приходящаяся на гиб, закручена вдоль продольной оси симметрии стержня.

При достаточно широком ассортименте колонок всегда возникает вопрос: какую колонку использовать для решения конкретной аналитической задачи разделения. Выбор зависит прежде всего от того, насколько быстро требуется проводить процесс разделения. Метровые колонки обладают большей эффективностью и поэтому работа с ними должна приводить к лучшему разделению веществ. Но продолжительность элюирования на длинной колонке больше, чем в случае короткой трубки. Типичным примером использования коротких колонок являются кинетические измерения, а также применение их в комбинаторной химии [23]. Следует отметить, что поликапиллярные колонки могут быть использованы как в специализированных приборах [24–28], так и в лабораторных. Но в последнем случае необходимо учитывать специфику экспрессной хроматографии.

#### Требования к аппаратуре для поликапиллярных колонок

Ширина хроматографических пиков, получаемых на поликапиллярных колонках, в зависимости от времен удерживания может соответствовать значениям 0,05–0,1 с, чем вызваны жесткие требования к регистрирующему тракту хроматографической системы и инжектору. Поэтому в ряде случаев при использовании серийной хроматографической аппаратуры затруднительно в полной мере реализовать скоростные свойства поликапиллярной колонки. При получении экспрессных хроматограмм всегда следует иметь в виду возможность искажения элементами хроматографического тракта той картины разделения, которую может обеспечить хроматографическая колонка [29].

### *Инжектор*

Наиболее подвержены искажению аппаратурой те хроматографические пики, которые соответствуют минимальным временам удерживания. Если элюируемые вещества имеют большие времена удерживания, их пики достаточно широкие, что позволяет использовать обычное устройство ввода пробы с делением потока. При ручном вводе данный способ обеспечивает время ввода 100—200 мс, которое в ряде случаев вполне достаточно для получения хроматограмм удовлетворительного качества.

При использовании делителя потока с автоматическим продолжительностью ввода пробы снижается до 70—100 мс.

В том случае, если длительность регистрации всей хроматограммы составляет 10 с, медленный ввод пробы может вызвать искажение картины разделения. В настоящее время для работы с поликапиллярными колонками наибольшее распространение получило устройство ввода пробы, действие которого основано на переключении газовых потоков, что позволяет вводить пробу за 20—50 мс [30].

### *Детектор, усилитель и система обработки*

Для регистрации хроматограмм обычно используются пламенно-ионизационный и электронно-захватный детекторы. В случае применения электронно-захватного устройства требуется уменьшение его объема или организация поддува для снижения времени пребывания в нем вещества. Пламенно-ионизационный детектор не требует какой-либо модификации и может быть использован для регистрации экспрессных хроматограмм.

Что касается электрометрического усилителя сигнала детектора, то его наиболее критичной характеристикой является постоянная времени. Большая постоянная времени усилителя приводит к искажению формы пика. Расчет постоянной времени, не приводящий к искажению пика, приведен в [31]. В [29] показано, что для качественной работы поликапиллярной колонки достаточно постоянная времени усилителя  $10^{-3}$  с, при которой не происходит заметного искажения пиков.

Требования к системе обработки сигнала в экспрессной хроматографии связаны с необходимостью получения достаточного количества измерений за период выхода коротких по времени пиков. С целью исключения влияния системы обработки на качество хроматографических пиков рекомендуется использовать систему, работающую с максимально возможной скоростью оцифровки. Большое количество точек, приходящихся на пик, полезно тем, что позволяет применять компьютерные способы отфильтровывания полезного сигнала от шумов.

### **Некоторые свойства поликапиллярных колонок**

Самым важным свойством поликапиллярной хроматографии является высокая скорость разделения. В первой экспериментальной работе [11] было показано, что скорость разделения на поликапиллярной колонке в 60—100 раз выше, чем на насадочной колонке.

Свойства поликапиллярных колонок достаточно широко изучены в сравнении с колонками других типов [17, 32—38]. Так, в [32] проведено сравнение поликапиллярных колонок с несколькими типами экспрессных колонок: капиллярной насадочной, капиллярной малого диаметра (50 мкм) и стандартной капиллярной колонкой диаметром 200 мкм. При этом указаны удельные эффективности перечисленных колонок, приведены зависимости между линейной скоростью газа-носителя и эффективностью колонки (зависимости Ван-Деемтера), а также рассмотрено влияние величины загрузки колонки на ее эффективность. Найдено, что для алкана  $C_{12}$  величина пробы, которая приводит к ухудшению эффективности колонки с неполярной жидкой фазой на 10%, составляет приблизительно 800 нг.

Сравнение таких свойств, как типичные значения объемных скоростей газа-носителя, давление на входе колонок, величина загрузки и скорость разделения, можно найти в [17]. Результаты сравнения колонок различных типов представлены в табл. 2. В этой работе впервые приводится сравнительная оценка свойств метровых и коротких прямых колонок длиной 22 см. Отмечено, что последние обладают очень высокой скоростью разделения (до 500 теор. тарелок/с) и более высокой удельной эффективностью по сравнению с метровыми.

Основным отличием поликапиллярных колонок от колонок других типов является их функционирование при высоких объемных скоростях газа-носителя. Для них характерны также самые высокие значения удельной эффективности. По загрузочной емкости поликапиллярная колонка приближается к микронасадочной. Приведено сравнение зависимостей ВЭТТ от линейной скорости потока газа-носителя (гелия) для капиллярной колонки диаметром 0,32 мм и поликапиллярной колонки. Показано, что если для обычной капиллярной колонки имеет место четко выраженный минимум ВЭТТ в области линейной скорости потока газа-носителя 25—30 см/с, то для поликапиллярной колонки эта зависимость не имеет резко выраженного минимума, что обеспечивает сохранение минимального значения ВЭТТ в области скоростей потоков 20—200 мл/мин [17]. Еще одной особенностью поликапиллярной колонки является зависимость ВЭТТ от фактора емкости, обратная той, что характерна для капиллярной колонки.



Основные характеристики различных типов колонок [17]

Параметры	Колонка				
	насадочная	микро-насадочная	капиллярная	поликапиллярная	короткая поликапиллярная
Длина, м	2	0,3	30	1	0,22
Количество капилляров	1	1	1	900	1200
Внутренний диаметр, мм	2	0,5	0,2	0,04	0,036
Рабочее давление, атм	1—2	1—100	0,1—1	0,5—10	0,5—2
Расход газа-носителя, мл/мин	30—60	1—5	1—2	20—200	20—300
Эффективность, число теор. тарелок	2000	3000	100000	14000	4000
Удельная эффективность, число теор. тарелок/м	1000	10000	3000	14000	>18000
Величина загрузки, мкг	1000	2—3	0—2	2	3
Скорость разделения, число теор. тарелок/с	4	100	70	>250	>600

Известно [39], что для обычной капиллярной колонки, работающей в области оптимальной скорости газа-носителя, величина ВЭТТ, радиус колонки  $r_0$  и фактор емкости связаны между собой следующим соотношением:

$$H_{min} = r_0 \sqrt{\frac{1 + 6K + 11K^2}{3(1 + K)^2}} \quad (9)$$

Для поликапиллярной колонки это соотношение с учетом уравнения (5) будет иметь вид:

$$H_{min} = \frac{L}{N_\sigma} \frac{[2 + (3 - \alpha)K]^2}{4(1 + K)^2} + r_0 \sqrt{\frac{1 + 6K + 11K^2}{3(1 + K)^2}} \quad (10)$$

Первый член в правой части уравнения (10) описывает дисперсионное уширение пика, а второй — уширение в среднем по распределению сечений капилляра. Если в уравнение подставить реальные значения величин ( $L$ ,  $N_\sigma$  и  $r_0$ ), то окажется, что для поликапиллярной колонки величина  $H_{min}$  имеет иную зависимость от фактора емкости, чем для обычной капиллярной колонки. Вид этой функциональной зависимости определен параметром  $\alpha$  (см. уравнение 5). В зависимости от значений параметра  $\alpha$  можно получить колонки, характеризуемые различными ви-

дами функционального соотношения между ВЭТТ и фактором емкости. Примеры для колонок с  $\alpha$ , равными 1 и 2,5, даны на рис. 3. Видно, что для поликапиллярной колонки с  $\alpha = 2,5$  при возрастании фактора емкости происходит уменьшение ВЭТТ, т.е. эффективность колонки увеличивается по отношению к тем компонентам, которые соответствуют концу хроматограммы. Противоположная картина наблюдается для капиллярной колонки. Расчеты с использованием уравнения (9) показывают, что ВЭТТ увеличивается с ростом фактора емкости.

Таким образом, помимо экспрессности разделения и относительно высоких величин загрузки пробы поликапиллярные колонки имеют то достоинство, что из всех известных типов колонок они функционируют в самом широком диапазоне объемных скоростей газа-носителя, при котором не наблюдается ухудшения эффективности разделения. Кроме того, зависимость ВЭТТ от фактора емкости для них иная, чем у колонок других типов. Поэтому при работе с поликапиллярными колонками следует подбирать условия разделения таким образом, чтобы избежать низких значений фактора емкости (близких к нулю). В последнем случае возможно понижение эффективности разделения до значений, обусловленных дисперсией капилляров по сечениям.

Хроматограммы, иллюстрирующие различные свойства поликапиллярных колонок, можно найти в публикациях фирмы ALLTECH [40—45]

### Некоторые примеры использования поликапиллярной хроматографии

В настоящее время поликапиллярная хроматография не имеет столь широкого применения, как хроматография на основе других типов колонок. Причины тому следующие. Во-первых, большинство аналитических задач не требует такой высокой скорости разделения, которую обеспечивает поликапиллярная хроматография. Во-вторых, производство поликапиллярных колонок связано со сложной технологией, а заготовки для них (многоканальные трубки) имеют высокую стоимость. И, наконец, для реализации всех возможностей поликапиллярной хроматографии необходима модернизация хроматографа или создание специализированного прибора.

В настоящее время коммерчески доступен отечественный переносной хроматограф «Эхо», предназначенный для работы с поликапиллярными колонками и оснащенный набором хроматографических детекторов. С помощью этого прибора можно решать разнообразные аналитические задачи в области экологического мониторинга и в других областях [24—28].

Диапазон применения поликапиллярных колонок определяется возможностью их функционирования при больших объемных скоростях газа-носителя. Одним из примеров является работа капиллярной колонки с детектором подвижности ионов как в режиме линейного [46], так и нелинейного [47] дрейфа. Для работы детектора требуется высокая объемная скорость газа-носителя — до 500 мл/мин. Поликапиллярная колонка позволяет реализовать такой большой расход без потери эффективности, одновременно обеспечивая высокую скорость разделения. С помощью поликапиллярной колонки, соединенной с детектором по подвижности ионов, проведен анализ летучих органических соединений в воздухе [48—54], взрывчатых веществ [47, 55, 56], консервантов древесины [57, 58].

Большого потока газа-носителя требуют также атомно-эмиссионный детектор и спектрометр с индуктивно связанной плазмой. Эти детекторы позволяют количественно определять элементы, из которых состоит молекула элюируемого вещества. Опубликован цикл работ, в котором описано определение таких элементов, как селен, ртуть, олово, свинец в виде летучих элементо-органических соединений, с использованием хроматографических поликапиллярных колонок в сочетании с указанными детекторами [59—73]. Во всех случаях длительность разделения составляла 20—120 с.

Есть сообщения о работе поликапиллярных колонок в режиме хромато-масс-спектрометрии. Поскольку скорость потока носителя через капилляры достаточно высокая, то их соединение с масс-спектрометром осуществляется через молекулярный сепаратор — устройство, которое отделяет исследуемые вещества от газа-носителя [74]. Кроме того, из-за малой временной ширины пиков важным условием для работы масс-спектрометра является высокая скорость развертки. Наибольшей скоростью развертки из современных масс-спектрометров обладают времяпролетные масс-спектрометры, поэтому все известные примеры сочетания поликапиллярных колонок с масс-спектрометрами относятся именно к этому типу приборов [75—78].

Во всех приведенных примерах поликапиллярные колонки работают в режиме газо-жидкостной хроматографии, т.е. с пленкой неподвижной жидкой фазы, нанесенной на капилляры. В настоящее время примеров использования колонок для адсорбционной хроматографии нет.

Что же касается разделения нелетучих соединений, то жидкостный вариант поликапиллярной хроматографии до сих пор не реализован. Тем не менее, для решения этой задачи была использована поликапиллярная хроматография в варианте сверхкритической флюидной хроматографии. В работе [79] показана возможность применения поликапиллярной колонки для экспрессного элюирования высокомолекулярных винилфенилоксисилесквиоксанов и тетранитрата пентаэритрита, выход которых в газохроматографическом анализе требует либо длительного времени, либо вообще невозможен.

### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Van Es A High Speed Narrow Bore Capillary Gas Chromatography Heidelberg Huthig, 1992
- 2 Desty D H, Goldup A, Swanton W T In Gas Chromatography New York Academic Press, 1962, p 105
- 3 Van Es A, Jannssen J, Cramers C, Rijk J J High Resolut Chromatogr and Chromatogr Communs, 1988, v 11, p 852—857
- 4 Жуховицкий А А, Туркельтауб Н М Газовая хроматография М Гостоптехиздат, 1963, с 138
- 5 Golay M J E J High Res Chromatogr, 1988, v 11 (1), p 6
- 6 Janik A J Chromatogr Sci, 1978, v 16 (12), p 176
- 7 Pierce H D e a Ibid, 1979, v 17 (5), p 297
- 8 Janik A Ibid, 1976, v 14 (12), p 589
- 9 Hawkers S J Ibid, 1977, v 15, p 89
- 10 Авт свид СССР № 986181, 1980
- 11 Малахов В В, Сидельников В Н, Уткин В А Докл АН, 1993, т 329, 6, с 749—751
- 12 Cooke W S Multicapillary columns an idea whose time has come Today's chemist at work January, 1996, p 16—20

- 13 Meyer R F, Champlin P B, Hartwick R A J Chromatogr Sci, 1983, v 21 (10), p 433—438
- 14 Sidelnikov V N, Malakhov V V, Utkin V A Chromatog and Spectroscopy in Environmental Analysis and Toxicology, 2<sup>nd</sup> Int Symp St Petersburg, June 18—21, 1996 Abstracts, P2b-16, p 106—107
- 15 Sidelnikov V N, Patrushev Y V, Parmon V N In Principles and Methods for Accelerated Catalyst Design and Testing NATO Science Series 2 Kluwer Academic Publishers, 2002, v 69, p 257—275
- 16 Sidelnikov V N, Vlasov A A, Zhdanov V P, Malakhov V V Int Congr on Anal Chem Moscow, June 15—21, 1997, Abstracts, v I, E-15
- 17 Lobinski R, Sidelnikov V, Patrushev Y, Rodriguez I, Wasik A Trends in Anal Chem, 1999, v 18 (7), p 449—460
- 18 Sidelnikov V N, Patrushev Y V 5<sup>th</sup> Int Conf on Intensification of Petrochem Processes Nizhnekamsk, Sept 14—17, 1999, Abstracts 1999, v II, p 216
- 19 Zhdanov V P, Sidelnikov V N, Vlasov A A J Chromatogr A, 2001, v 928, p 201—207
- 20 Kaiser R Gas Phase Chromatography London Butterworth, 1963, v 2
- 21 Novotny M, Blomberg L, Bartle K J Chromatogr Sci, 1970, v 8, p 390
- 22 Патент России № 2114427, 1998
- 23 Jandeleit B, Turner H W, Uno T, van Beek J A M, Weinberg W H Cattech, 1988, v 2, № 2, p 101—123
- 24 Shishmarov A T, Filonenko V G, Baldin M N, Gruznov V M, Efimenko A P, Kodenov G G, Naumenko I I, Sokolov M A, Chertakov V N Proc Int Symp In Chromatography and Environmental Toxicology Dueseldorf, Germany, 1998, p 346
- 25 Балдин М Н, Грузнов В М, Ефименко А П, Коденев Г Г, Науменко И И, Соколов М А, Филоненко В Г, Шишмарев А Т Тез докл на Всерос симп по теории и практике хроматографии и электрофореза Москва, 1998, с 27
- 26 Грузнов В М, Шишмарев А Т, Балдин М Н, Коденев Г Г, Науменко И И Там же, с 27
- 27 Балдин М Н, Грузнов В М, Ефименко А П, Коденев Г Г, Науменко И И, Соколов М А, Филоненко В Г, Шишмарев А Т Тез докл 3 Всерос конф «Экоаналитика-98» Краснодар, 1998, с 63—64
- 28 Грузнов В М, Шишмарев А Т, Балдин М Н, Ефименко А П, Коденев Г Г, Науменко И И Там же, с 78—79
- 29 Сидельников В Н, Патрушев Ю В Всерос конф «Анализ веществ и материалов» Москва, 16—21 апреля, 2000 г, Тез докл М-22, с 300
- 30 Авт свид СССР № 1485126, 1989
- 31 Введение в микромасштабную высокоэффективную жидкостную хроматографию Под ред Д Исии Пер с англ Под ред В Г Березкина М Мир, 1991, с 36
- 32 Lieshout M Van, Deursen M Van, Derks R, Janssen H-G, Cramers C J Microcolumn Sep, 1999, v 11 (2), p 155—162
- 33 Struppe H G, Ondruschka B 21<sup>th</sup> Int Symp on Chromatogr Stuttgart, September, 1996
- 34 Wen Y, Zhang H, Fu R Sepu, 1998, v 16 (2), p 137—139
- 35 Bauer-Plank C, Boers W 20<sup>th</sup> Int Symp on Capillary Chromatogr, Riva del Garda, May 26—29, 1998
- 36 Lieshout M van, Derks R, Janssen H-G, Cramers C 20<sup>th</sup> Int Symp On Capillary Chromatogr, Riva del Garda, May 26—29, 1998
- 37 Lieshout M van, Derks R, Janssen H-G, Cramers C 20<sup>th</sup> Int Symp on Capillary Chromatogr, Riva del Garda, May 26—29, 1998
- 38 Cramers C A Packed versus Multi-capillary Columns for Fast GC Pittcon '98, New Orleans, March 1—5, 1998, Report 850
- 39 Тесаржик К, Комарек К Капиллярные колонки в газовой хроматографии Пер с чеш Под ред В Г Березкина М Мир, 1987, с 25
- 40 Coke W S Bringing Speed to Gas Chromatography, Pittcon '96 Chicago, March 3—8, 1996
- 41 Multicapillary Column = Sample Capacity + Speed Brochure 325, Alltech, Deerfield, 1996, p 5
- 42 Decrease Your Petroleum Application Analysis Time Brochure 333, Alltech, Deerfield, 1996, p 15
- 43 Coke W S Bringing Speed to Gas Chromatography Pittcon '96, Chicago, March 3—8, 1996
- 44 Introducing the New High Temperature Multi-Cap HT Capillary Column Brochure 366, Alltech, Deetfield, 1997, p 1
- 45 Cooke W S, Walsh J W, Adams S E Capillary Column Diameters and Their Effect on Petroleum Applications EAS 98, 1998
- 46 Baumbach J I, Sielemann S, Soppatt O, Walendzik G, Klockow D 5th Int Conf on Ion Mobility Spectrom 1966, Proceedings, Jackson, 1997, p 293 300
- 47 Buryakov I A, Kolomiets I N, Louppou V B 8<sup>th</sup> Int Conf Ion Mobility Spectrom Buxton, Aug 8—12, 1999
- 48 Sielemann S, Baumbach J I, Walendzik G, Klockow D 6<sup>th</sup> Int Workshop on Ion Mobility Spectrom Bastei near Dresden, 10—14 Aug, 1997
- 49 Stach J, Flachowsky J, Schelhorn H, Brodacki M 6 Int Workshop on Ion Mobility Spectrom Bastei near Dresden, 10—14 Aug, 1997
- 50 Sielemann S, Baumbach J I, Eiceman G A, Jauzein M, Walendzik G, Klockow D First Int Conf on Strategies and Techn for the Invest, and Monit of Contam Sites Karlsruhe, Sept 29—Oct 1, 1997
- 51 Baumbach J I, Sielemann S, Klockow D Qualitative determination and quantitative analysis of volatile organic compounds using Multi-capillary columns coupled to ion mobility spectrometers ISAS Dortmund Dortmund, 1997, (Research Report)
- 52 Sielemann S, Baumbach J I, Klockow D 1<sup>st</sup> Euroconf on Env Anal Chem Neusiedl am See, Oct 1—17, 1997
- 53 Sielemann S, Baumbach J I, Pilzecker P, Walendzik G Int J Ion Mobility Spectrom, 1999, v 2 (1), p 15—21
- 54 Sielemann S, Baumbach J I, Schmidt H, Pilzecke P Field Anal Chem Tech, 2000, v 4 (4), p 157—169
- 55 Day S 21st Int Symp on Capillary Chromatogr & Electrophoresis Park City, June 20—24, 1999

- 56 *Sohn H, Steinhanses J* Int J Ion Mobilty Spectrom , 1998, v 1 (1), p 1—14
- 57 *Mate G, Schroeder W* Fast Detection of Wood Preservatives on Waste Wood with GC/MS, GC/ECD and Ion Mobility Spectrometry, Field Anal Methods for Hazrdous Wastes and Toxic Chemicals '97 Las Vegas, 1997
- 58 *Schroeder W, Matz G, Kubler J* GC/ECD and Ion Mobility Spectrometry Field Anal Chem Technol , 1998, v 2 (5), p 287—297
- 59 *Pereiro I R, Wasik A, Lobinski R* Chem Anal (Warsaw), 1997, v 42 (6), p 799—808
- 60 *Buscher W, Bettmer J, Rosenkranz B, Lobinski R, Pereiro I R, Wasik A, Adams F, Slaets S* First Int Conf on Trace Element Speciation in Biomed , Nutrit and Env Sci Neuherberg, May 4-7, 1998
- 61 *Lobinski R, Pereiro I R, Chassaingne H, Wasik A, Szpunar J* J Anal At Spectrom , 1998, v 13 (9), p 859—867
- 62 *Pereiro I R, Wasik A, Lobinski R* First Int Conf on Trace Element Speciation in Biomed , Nutrit and Env Sci Neuherberg, May 4—7, 1998
- 63 *Pereiro I R, Wasik A, Lobinski R* Fresenius' J Anal Chem , 1999, v 363 (5—6), p 460—465
- 64 *Pereiro I R, Schmitt V O, Lobinski R* Anal Chem , 1997, v 69 (23), p 4799—4807
- 65 *Schmitt V O, Pereiro R I, Lobinski R* Anal Common , 1997, v 34 (5), p 141c143
- 66 *Pereiro I R, Lobinski R* J Anal At Spectrom , 1997, v 12 (12), p 1381—1385
- 67 *Lobinski R, Adams F C* Spectrochim Acta, 1997, part B, 52B (13), p 1865—1903
- 68 *Pereiro I R, Wasik A, Lobinski R* J Chromatogr , 1998, v 795 (2), p 359-370
- 69 *Szpunar J, Lobinski R, Wasik A, Pereiro I R, Dietz C* Anal Common , 1998, v 35 (10), p 331—335
- 70 *Lobinski R, Rodriguez I, Mounicou S* Microcolumn multicapillary gas chromatography with ICP/MS detection FACSS '99, Vancouver, Oct 24—27, 1999
- 71 *Slaets S, Adams F, Pereiro I R, Lobinski R* J Anal At Spectrom , 1999, v 14, p 851—857
- 72 *Rodriguez I, Mounicou S, Lobinski R, Sidelnikov V, Patrushev Y, Yamanaka M* Anal Chem , 1999, v 71 (20), p 4534—4543
- 73 *Rodriguez I* Multicapillary gas chromatography with element selective detection (MIP AES and ICP MS) potential and application, Franco- Spanish Workshop on Bio-Inorg Anal Chem Gijon, Sept 21—22, 2000
- 74 *Pongpun N, Mlynski V, Crisp P T, Guilhaus M* J Mass Spectrom , 2000, v 35, p 1105—1111
- 75 *Pongpun N, Mlynski V, Crisp P T, Guilhaus M* 17<sup>th</sup> ANZSMS Conf Thredbo, Jan 31—Feb 4, 1999
- 76 *Guilhaus M, Sousou N, Calderon P, Pongpun N, Sharrara K, Mlynski V, Mansouri J, Crisp P T, Fane A, Pui P* 15<sup>th</sup> Int Mass Spectrom Conf Barcelona, 27 Aug — 1 Sept , 2000
- 77 *Calderon P, Pongpun N, Guilhaus M, Crisp P T, Fane A* 18<sup>th</sup> ANZSMS Conf Surfers Paradise 4—9 Feb , 2001
- 78 *Sousou N, Guilhaus M* 18<sup>th</sup> ANZSMS Conf Surfers Paradise 4—9 Feb , 2001
- 79 *Аборнев С И, Власов А А, Малахов В В, Сидельников В Н* Ж аналит химии, т 52, № 5, 1997