

УДК 543.544

КАПИЛЛЯРНЫЕ КОЛОНКИ С НАСАДКОЙ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*В. Г. Березкин, Л. А. Школина, В. Н. Липавский,
А. А. Сердан*

Обобщены и проанализированы данные по получению, свойствам и применению капиллярных колонок с насадкой. Обсуждены особенности хроматографического разделения в колонках этого типа. Рассмотрены основные способы повышения эффективности КНК и показаны области их практического применения.

Библиография — 85 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1875
II. Особенности хроматографического процесса разделения в капиллярных колонках с насадкой	1877
III. Влияние основных параметров эксперимента на эффективность колонок	1883
IV. Получение и использование в газовых хроматографах капиллярных колонок с насадкой	1888
V. Применение КНК в газовой хроматографии	1894

I. ВВЕДЕНИЕ

Одним из методов повышения эффективности разделения в газовой хроматографии является использование колонок небольшого диаметра. Впервые капиллярные колонки были предложены Голеем¹, и сейчас известно довольно большое число различных полезных модификаций колонок небольшого диаметра, преимущества которых в последние годы достаточно четко были продемонстрированы. Однако в литературе отсутствуют обзорные работы по капиллярным колонкам с насадкой, что несколько сдерживает их широкое применение.

Под капиллярными насадочными колонками (КНК) следует понимать заполненные сорбентом колонки с внутренним диаметром ≤ 2 мм. Это определение является условным и несколько субъективным, что объясняется отсутствием четкой границы между капиллярными насадочными и насадочными колонками. По нашим наблюдениям, именно у колонок диаметром 1—2 мм начинают проявляться характерные особенности. В приведенном определении указана верхняя граница диаметра. Основные исследования проведены на колонках диаметром менее 1 мм.

Впервые КНК были получены Халаши² путем вытягивания на машине Дести³ трубки, предварительно заполненной либо активным адсорбентом^{2, 4-8}, либо инертным носителем⁹, с последующим нанесением на него стационарной фазы фронтальным методом. В колонках, полученных таким способом, распределение сорбента неравномерно; имеется частичное вдавливание его в стенки капилляра. Этим способом можно получить колонки большой длины и сравнительно высокой эффективности, но необходим носитель с достаточной механической прочностью и термостабильностью; носитель в большинстве случаев не может быть об-

работан стационарной фазой заранее. Более предпочтительными оказались капиллярные колонки с плотной регулярной упаковкой сорбента, которые впервые получены в ¹⁰ путем заполнения стальных трубок длиной 200 см с внутренним диаметром 0,25 и 0,5 мм микросферическим стеклом (зернением 40 мкм) и нанесения на него фронтальным методом неподвижной жидкой фазы (НЖФ). Эквивалентная теоретической тарелке высота колонок, полученных таким способом (H), составляла 2 и 0,7 мм. Более эффективные колонки ($H=0,36-0,39$ мм) позднее получены в работе ¹¹, где металлические колонки диаметром 0,5 и 1 мм и длиной 100 см заполняли хромосорбом или кизельгуром с помощью вибратора и затем также фронтальным методом наносили НЖФ на твердый носитель в колонке.

С 1963 г. в практике газовой хроматографии применяют капиллярные колонки, заполненные предварительно приготовленным сорбентом ¹²⁻¹⁷. Систематическое исследование характеристик колонок этого типа проведено также в работах ¹⁸⁻²⁵, в которых исследованы общие аналитические свойства этих колонок в более широком аспекте (в частности, впервые изучено изменение эффективности колонок этого типа в зависимости от основных параметров эксперимента), а также показана перспективность их использования для измерения физико-химических характеристик.

В процессе создания заполненных сорбентом капиллярных колонок можно выделить два этапа: 1) разработка методов получения и применения колонок небольшой длины; 2) разработка методов получения и применения длинных колонок. Короткие колонки (в основном 1—2 м) характеризуются высокой удельной эффективностью (число теоретических тарелок, т. т., на 1 м колонки составляет ~ 2000), но общая эффективность их незначительна (обычно не более 2—5 тысяч т. т.*). Короткие колонки целесообразно использовать для экспресс-анализа относительно несложных смесей. Второй этап — развитие длинных капиллярных колонок с насадкой (длина более 10 м) — начался лишь в 1971 г. ²⁶. Высокая эффективность этих колонок (описаны колонки с эффективностью до 60 тыс. т. т., однако могут быть получены и более длинные колонки) определяет их перспективность для исследования многокомпонентных и трудно разделяемых смесей и для анализа примесей.

В КНК благодаря малому диаметру и наличию сорбента выгодно сочетаются преимущества классических капиллярных (капилляры, внутренние стенки которых покрыты НЖФ) и обычных насадочных колонок. Малый диаметр определяет существенные преимущества КНК по сравнению с обычными насадочными колонками; это 1) высокая эффективность; 2) экспрессность анализа; проведенные в работе ²⁷ расчеты показали, что время, необходимое для получения одной и той же степени разделения, в КНК в два раза меньше, чем в обычных колонках; 3) более стабильный режим при программировании температуры, как следствие незначительной тепловой инерции колонок; 4) миниатюризация колонок, т. е. возможность создания малогабаритной аппаратуры с компактным термостатом, в котором легко осуществить быстрый нагрев и охлаждение колонки; 5) экономичность, т. е. более широкие возможности использования дефицитных и дорогостоящих сорбентов, так как количества используемых сорбентов невелики. В качестве недостатков КНК при сопоставлении с обычными насадочными колонками следует отметить; 1) несколько более сложную и продолжительную технику заполнения, 2) необходимость использования детекторов с «мертвым» объе-

* Здесь и далее т. т.— теоретические тарелки.

мом менее 30 мкл, в частности микрокатарометра, так как обычный катарометр не может быть применен из-за высокой инерционности²⁸.

Применение сорбента в КНК обусловливает ряд преимуществ их по сравнению с классическими капиллярными колонками; это: 1) экспрессность при разделении легко- и среднесорбирующихся веществ²⁷. Так, при коэффициенте распределения $K=10$ продолжительность разделения в КНК меньше в ~ 30 раз, а при $K=50$ —в 2,3 раза; 2) используя сорбенты различной полярности, колонки этого типа можно приготовить с хорошей воспроизводимостью как для хроматографии газ—жидкость, так и для хроматографии газ—твердое тело; 3) достаточно высокая емкость, которая дает возможность вводить пробу без разделения потока, что уменьшает ошибки в количественных результатах и снижает требования к чувствительности детектора (возможна работа с микрокатарометром). Кроме того, она приводит к повышению разделительной способности колонки при разделении слабо сорбирующихся веществ и расширяет возможности капиллярной хроматографии в анализе примесей. Недостатком КНК по сравнению с классическими капиллярными колонками является довольно большое сопротивление потоку.

Сопоставление характеристик КНК с обычно используемыми типами колонок свидетельствует о том, что широкое их применение в хроматографической практике вполне оправдано.

II. ОСОБЕННОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ В КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНКАХ С НАСАДКОЙ

Теоретические и экспериментальные исследования по выяснению зависимости размывания хроматографической зоны от диаметра колонки, в колонках небольшого диаметра осуществлены для газожидкостного варианта в работах^{27, 29} и для газоадсорбционного варианта в работах^{27, 30, 31}, где в качестве критерия размывания приняты основные характеристики эффективности: минимальное значение высоты, эквивалентной теоретической тарелке, (H_{min}) и коэффициент сопротивления массопередаче (C) в уравнении Ван-Деемтера³²:

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu,$$

где A и B —коэффициенты, учитывающие вихревую и молекулярную продольную диффузию соответственно; u —скорость газа-носителя.

Сравнительные результаты по эффективности насадочных колонок различного диаметра (см. табл. 1²⁷) свидетельствуют о том, что для газожидкостной хроматографии (ГЖХ) H_{min} в колонках диаметром 1,2; 0,8 и 0,5 мм изменяется незначительно и заметно увеличивается только для колонки диаметром 3 мм. По данным других авторов²⁹, в колонках диаметром 0,75; 1,0 и 1,5 мм также не обнаружено значительного влияния диаметра колонки (d_c) на H_{min} . Более существенно изменяется коэффициент сопротивления массопередаче C , который уменьшается с уменьшением d_c (см. табл. 1). Такая закономерность получена для всех используемых веществ и всех газов-носителей.

В случае газоадсорбционной хроматографии (ГАХ) с изменением d_c наблюдаются, как и в случае ГЖХ, незначительные изменения в величинах H_{min} , причем наименьшее значение H_{min} получено для колонки диаметром 0,8 мм (табл. 1). Коэффициент C при уменьшении диаметра с 3 мм до 0,5 мм уменьшается почти в два раза, а по сравнению с колонкой диаметром 0,8 мм \sim в 2,5 раза.

Влияние диаметра колонки на ее эффективность

ТАБЛИЦА 1

Метод	$d_c, \text{мм}$	$H_{\min}, \text{мм}$		$u_{\text{опт}}^*, \text{см/сек}$		$C \cdot 10^2, \text{сек}$		$H_{\min}, \text{мм}$		$u_{\text{опт}}^*, \text{см/сек}$		$C_2 \cdot 10^2, \text{сек}$		$H_{\min}, \text{мм}$		$u_{\text{опт}}^*, \text{см/сек}$		$C \cdot 10^2, \text{сек}$	
		азот	гелий	азот	гелий	азот	гелий	азот	гелий	азот	гелий	азот	гелий	азот	гелий	азот	гелий		
Пентан																			
ГЖХ	3,0	0,52	0,88	6,0	7,0	1,5	1,25	0,54	0,78	5,0	7,5	1,3	1,00	0,60	0,72	5,0	8,5	1,10	0,70
	1,2	0,46	0,60	8,0	9,5	0,8	0,64	0,46	0,62	6,0	11,0	0,76	0,50	0,52	0,60	6,5	11,0	0,70	0,44
	0,8	0,42	0,60	8,0	9,5	0,66	0,48	0,45	0,53	8,0	11,0	0,60	0,44	0,48	0,55	6,0	11,0	0,56	0,34
	0,5	0,41	0,60	8,0	9,5	0,48	0,36	0,44	0,58	8,0	11,0	0,46	0,32	0,48	0,55	6,0	11,0	0,44	0,26
ГАХ	3,0	0,40	0,42	4,5	7,0	1,10	0,70	0,45	0,46	4,0	7,0	1,05	0,60	—	—	—	—	—	—
	1,2	0,40	0,40	5,0	8,0	0,70	0,50	0,42	0,52	5,0	8,0	0,65	0,42	—	—	—	—	—	—
	0,8	0,28	0,32	5,0	8,0	0,40	0,28	0,32	0,35	5,0	9,0	0,33	0,25	—	—	—	—	—	—
	0,5	0,38	0,50	6,0	9,0	0,50	0,36	0,40	0,55	5,0	9,0	0,48	0,34	—	—	—	—	—	—

* Приведены значения оптимальной скорости $u_{\text{опт}}$.

ТАБЛИЦА 2

Значение коэффициентов сопротивления массопередаче в подвижной (C_g) и неподвижной (C_s) фазах

Метод	$d_c, \text{мм}$	$C \cdot 10^2, \text{сек}$		$C_g \cdot 10^2, \text{сек}$		C_s	$C \cdot 10^2, \text{сек}$		$C_g \cdot 10^2, \text{сек}$		C_s	$C \cdot 10^2, \text{сек}$		$C_g \cdot 10^2, \text{сек}$		C_s
		азот	гелий	азот	гелий		азот	гелий	азот	гелий		азот	гелий	азот	гелий	азот
Пентан																
ГЖХ	3,0	1,5	1,25	0,33	0,130	1,12	1,30	1,00	0,45	0,15	0,85	1,10	0,70	0,57	0,16	0,53
	1,2	0,8	0,64	0,24	0,034	0,56	0,78	0,60	0,30	0,10	0,46	0,70	0,56	0,37	0,11	0,33
	0,8	0,66	0,48	0,21	0,073	0,45	0,60	0,44	0,24	0,03	0,36	0,56	0,34	0,31	0,09	0,25
	0,5	0,48	0,36	0,18	0,063	0,30	0,46	0,32	0,21	0,07	0,25	0,44	0,26	0,25	0,075	0,19
ГАХ	3,0	1,10	0,70	0,61	0,21	0,49	1,05	0,60	0,67	0,23	0,33	—	—	—	—	—
	1,2	0,70	0,50	0,30	0,10	0,40	0,65	0,42	0,36	0,12	0,30	—	—	—	—	—
	0,8	0,40	0,28	0,18	0,06	0,22	0,33	0,25	0,18	0,06	0,19	—	—	—	—	—
	0,5	0,50	0,36	0,21	0,07	0,29	0,48	0,34	0,21	0,07	0,27	—	—	—	—	—

На рис. 1 представлена зависимость C от диаметра колонки d_c .

В случае ГЖХ значения C монотонно уменьшаются с уменьшением d_c . Для случая ГАХ кривая зависимости C от d_c проходит через минимум. Это различие объясняется, по-видимому, разным зернением используемого сорбента: в ГАХ использовался более крупный сорбент (100—200 мкм), чем в ГЖХ (100—160 мкм), поэтому в колонке диаметром

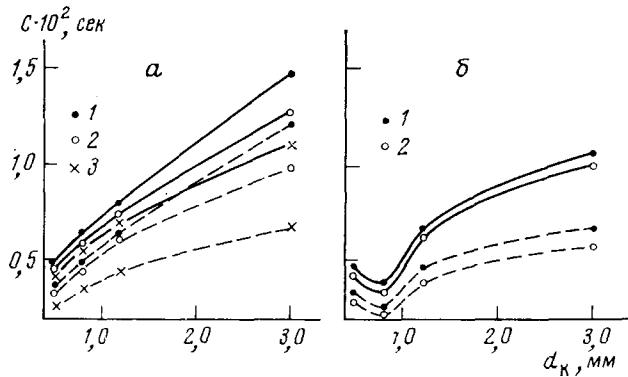


Рис. 1. Зависимость коэффициента сопротивления массопередаче C от диаметра колонки d_c : a — сорбент — 5% сквалана на хромосорбе W , 100—160 мкм; b — сорбент — сферосил ХОВ-075, 100—200 мкм; 1 — пентан, 2 — гексан; 3 — октан. Сплошная линия — газ-носитель азот, пунктир — газ-носитель гелий

0,5 мм (ГАХ) упаковка сорбента была, вероятно, более рыхлая, что привело к увеличению размывания.

Проведенные ранее^{30, 31} исследования для ГАХ показали несколько иную закономерность изменения H_{min} в зависимости от d_c : в интервале $d_c = 1,6$ —0,6 мм величина H_{min} прямо пропорциональна d_c , а при дальнейшем уменьшении d_c (при переходе от 0,6 к 0,3 мм) возрастает.

Полученные в^{27, 29—31} зависимости эффективности колонок от их диаметра в основном аналогичны. Некоторые расхождения в значениях оптимального диаметра колонок (0,8 мм²⁷ и 0,6 мм^{30, 31}), видимо, можно объяснить различным зернением используемых сорбентов.

Согласно уравнению Джонса³³

$$H = A + \frac{B}{u} + C_g u + C_s u,$$

кинетическое размывание в хроматографическом процессе обусловлено сопротивлением массопередаче в подвижной (C_g) и неподвижной (C_s) фазах. По теории Гиддингса³⁴, каждый из этих факторов играет существенную роль при оценке механизма размывания в колонке. Поэтому при изучении размывания хроматографической полосы в КНК представлялось интересным исследовать вопрос об относительной роли массопередачи в подвижной и неподвижной фазах в зависимости от d_c . Впервые такие исследования осуществлены для ГЖХ в работе²⁵, авторы которой предложили графический способ разделенного определения коэффициентов внешне- и внутридиффузионного сопротивлений массобмену и оценили их вклад в зависимости от отношения d_c к диаметру зерна (d_p). Коэффициенты внешнедиффузионного сопротивления массопередаче (C_g) для колонки диаметром 0,58 мм с увеличением d_p возрастают незначительно. Для колонки большего диаметра (0,98 мм) при тех же отношениях

d_c/d_p значение C_g больше в 2 раза, а увеличение d_p в 10 раз приводит к возрастанию C_g тоже в 10 раз.

Результаты раздельного определения C_g и C_s , проведенного недавно²⁷ для ГЖХ и ГАХ по методу, описанному в работе³⁵, приведены в табл. 2. Видно, что с уменьшением d_c уменьшаются как значения C_g , так и C_s , причем значения C_s , найденные двумя различными способами (описанными

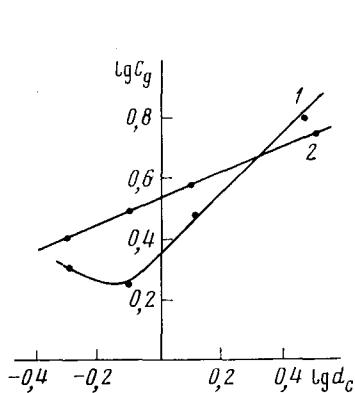


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость коэффициента сопротивления массопередаче в подвижной фазе C_g от диаметра колонки d_c ; 1 — ГАХ; 2 — ГЖХ

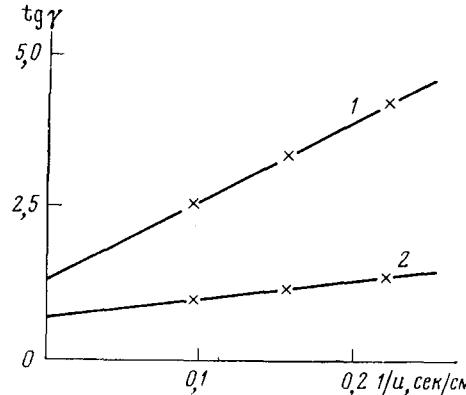


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость тангенса угла наклона границы отработанного слоя сорбента от обратной линейной скорости газа-носителя для колонок диаметром 0,8 мм (1) и 3 мм (2)

в работах³⁶ и³⁷), находятся в хорошем согласии. Наблюдаемые в работе²⁷ изменения величин C_s противоречат классической концепции о независимости процессов, контролирующих межфазную массопередачу в хроматографической колонке, и находятся в соответствии с выводами Новака с сотр.^{37, 38}, которые теоретически и экспериментально показали, что коэффициенты C_s и C_g зависят друг от друга и от среднего давления в колонке. В рассматриваемом случае среднее давление увеличивается с увеличением диаметра колонки, что можно объяснить увеличением проницаемости в узких колонках (при $d_p/d_c > 0,05 - 0,1$ ³⁹), видимо, вследствие большего влияния стеночного эффекта.

Из табл. 2 также видно, что в газожидкостном варианте $C_s > C_g$ для пентана во всех исследованных колонках, и это различие уменьшается при переходе к веществам с большими коэффициентами извлечения. В газоадсорбционном варианте $C_g > C_s$ в колонке диаметром 3 мм; в других исследованных колонках значения этих величин соизмеримы (при использовании азота в качестве газа-носителя).

Зависимость C_g от d_c представлена на рис. 2. Найденный по наклону прямых показатель степени m в зависимости: $C_g \sim d_c^m$ для ГЖХ равен 0,42, для ГАХ — 0,8; это различие авторы²⁷ объясняют влиянием формы сорбента и величины зерен на его упаковку в колонках разного диаметра.

Большая эффективность КНК по сравнению с насадочными колонками обычного диаметра обусловлена, по-видимому, особой ролью радиальной диффузии при размывании полосы в КНК³⁰ и характером упаковки сорбента в них²⁷. Для проверки предположения о большей сглаживающей роли радиальной диффузии в узких колонках в работе⁴⁰ проведено сравнительное изучение эффективности капиллярной и обычной насад-

доных колонок, заполненных заведомо неоднородным (смешанным) сорбентом, который представлял собой смесь сорбента для ГЖХ (т. е. частиц твердого носителя, пропитанного НЖФ) и твердого носителя без НЖФ. Измерения проводили на двух спиральных колонках: стеклянной, длиной 3 м и внутренним диаметром 0,8 мм и металлической, длиной 2,9 м и внутренним диаметром 3 мм. Обе колонки были заполнены одним и тем же сорбентом, который представлял собой смесь хроматона

ТАБЛИЦА 3

Эффективность колонок различного диаметра, заполненных смешанным сорбентом⁴⁰

Хроматон 5% сква- лана	Хроматон N-AW	$d_c, \text{мм}$	$C \cdot 10^2, \text{сек}$			$H_{\min}, \text{мм}$		
			Гептан	Толуол	Октан	Гептан	Толуол	Октан
5	95	3,0	2,2	2,2	4,6	1,3	1,7	1,6
5	95	0,8	1,6	1,7	3,0	1,1	1,4	1,3
50	50	3,0	2,0	1,9	1,8	1,1	1,0	1,0
50	50	0,8	1,5	1,5	1,4	1,0	0,9	0,9
100	0	3,0	1,1	1,0	1,0	0,9	0,7	0,8
100	0	0,8	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7

N-AW без НЖХ и хроматона N-AW с 5% сквалана в следующих соотношениях: 95 и 5, 50 и 50, 0 и 100 вес. % соответственно.

Как следует из представленных в табл. 3 результатов, для всех исследованных веществ, характеризующихся различным значением коэффициента извлечения, величины H_{\min} и C меньше для капиллярной колонки. Эти величины уменьшаются (т. е. эффективность улучшается) при уменьшении неоднородности сорбента. Отметим, что наиболее резкое уменьшение H_{\min} и C наблюдается при переходе от насадки, содержащей 5% сорбента, к насадке, содержащей 50% сорбента, т. е. в области наибольшего увеличения однородности сорбента. Полученные экспериментальные результаты вполне согласуются с представлением о важной сглаживающей роли радиальной диффузии в КНК. Действительно, время, необходимое для диффузии молекул анализируемого вещества в газовой фазе от одной стенки колонки до другой можно оценить по уравнению:

$$\tau = d_c^2/2D, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии исследуемого вещества в газовой фазе. Если принять $D=0,5 \text{ см}^2/\text{сек}$, то для капиллярной колонки диаметром 0,8 мм $\tau=6,4 \cdot 10^{-3} \text{ сек}$, а для обычной насадочной колонки диаметром 3 мм $\tau=9 \cdot 10^{-2} \text{ сек}$, т. е. в 15 раз больше (влияние извилистости пути в этом расчете не учитывалось).

Таким образом, во всех случаях при использовании смешанного сорбента эффективность КНК выше, чем колонок большего диаметра; относительное улучшение характеристик эффективности для КНК увеличивается с ростом неоднородности сорбента.

В работе²⁷ качественно исследовано выравнивание фронта хроматографической зоны по сечению КНК и обычной аналитической колонки. Наблюдения осуществляли по форме границы отработанного слоя сорбента летучим компонентом, химически реагирующим с сорбентом с образованием окрашенного соединения. Отработанный слой получался в результате реакции сероводорода с сорбентом — хроматоном N, 125—160 мкм, на поверхность которого нанесено 3% ацетата свинца. При ре-

акции образовывался сульфид свинца черного цвета. Для исследования были взяты стеклянные трубы диаметром 3 и 0,8 мм, заполненные указанным выше сорбентом. Введение сероводорода в поток газа-носителя осуществляли непосредственно у стенки колонки перпендикулярно потоку. При введении сероводорода сорбент окрашивался в черный цвет. Обнаружено, что граница фронта отработанного сорбента образует со стенкой, у которой производился ввод сероводорода, острый угол (γ).

Из приведенных на рис. 3 данных следует, что в колонке диаметром 0,8 мм тангенс угла наклона фронта при всех исследованных значениях скоростей газа-носителя больше, чем в обычной колонке диаметром 3 мм, т. е. фронт полосы в КНК более крутой. По-видимому, это может быть объяснено более регулярной упаковкой сорбента в КНК. Время, необходимое для диффузии в КНК мало сорбирующихся молекул на расстоянии диаметра колонки $d_c/\operatorname{tg}\gamma \cdot u \sim 4,5 \cdot 10^{-3}$ сек, что вполне согласуется с рассчитанным по уравнению (1) ($\tau = 6,4 \cdot 10^{-3}$ сек).

В насадочных колонках, по-видимому, можно говорить об образовании «доменов» — уплотнении частиц, образующих плохо продуваемые полости. Возможно, что в КНК вероятность их образования, а также размеры значительно меньше, что должно приводить к уменьшению размывания фронта. Кроме того, вклад эффекта «отдаленных» каналов, отмеченный Гиддингсом³⁴ как основной фактор, влияющий на неравномерность распределения скоростей по сечению насадочных колонок, в колонках небольшого диаметра должен существенно уменьшаться, так как он действует на довольно больших расстояниях, равных $\sim 7,5 d_p$, что меньше диаметра рассматриваемых нами колонок. Таким образом, в КНК роль неравномерного распределения скоростей по сечению колонки в ухудшении характеристик эффективности меньше, чем в колонках обычного диаметра.

Особенности разделения в КНК по сравнению с классическими капиллярными колонками обусловлены главным образом наличием в них сорбента, что приводит к уменьшению фазового отношения β (отношение объема газовой фазы к объему жидкой фазы в колонке). Величина β оказывает существенное влияние на разделение. Согласно уравнению⁴¹

$$R = \frac{\alpha - 1}{4\alpha} \frac{K}{\beta + K} N^{1/2}$$

(R — степень разделения, K — коэффициент распределения, N — число т. т., α — относительный объем удерживания), увеличение β должно приводить к ухудшению разделения, что особенно сказывается при разделении слабо сорбирующихся соединений. Расчеты, приведенные в работе⁴⁰, показали, что количество жидкой фазы в КНК на два порядка больше, чем в классических капиллярных колонках, а следовательно, и величина β значительно меньше.

Наличие сорбента в КНК определяет также и иной механизм размывания, чем в классических капиллярных колонках. Основными особенностями классических капиллярных колонок являются отсутствие в них вихревой диффузии и зависимость коэффициента сопротивления массопередаче в газовой фазе в основном от динамической диффузии. Коэффициент C_s в классических капиллярных колонках обычно выше значения C_s в КНК, так как пленка НЖФ на пористом сорбенте обычно тоньше, чем на стенах капилляров. Однако экспериментальных исследований сравнительных характеристик размывания в КНК и классических капиллярных колонках проведено не было.

III. ВЛИЯНИЕ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ЭКСПЕРИМЕНТА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ КОЛОНК

1. Влияние давления

Одним из способов повышения общей эффективности хроматографических колонок является увеличение их длины. Малогабаритные КНК представляются перспективными в этом отношении. Однако увеличение длины связано с ростом сопротивления колонок, что приводит к необходимости применения повышенных давлений на входе в колонку. Поэтому целесообразно рассмотреть вопрос о зависимости эффективности КНК от давления.

Зависимость эффективности хроматографической колонки от различных параметров процесса наиболее полно может быть описана уравнением ²⁸:

$$H_i = a_d \frac{D_{im}}{\bar{u}} + \frac{a'_c d_p}{1 + a''_e (D_{im}/\bar{u} d_p)^{1/2}} + a_f \left(\frac{\bar{u}}{D_{im}} \right)^{1/2} d_p^{3/2} \left(\frac{k_i}{k_i + 1} \right)^2 + a_b \frac{\bar{u}}{D_{ip}} d_p^2 \frac{k_i}{(k_i + 1)^2}, \quad (2)$$

где H_i — значение H для i -того компонента, \bar{u} — средняя линейная скорость потока, D_{im} — коэффициент диффузии i -того компонента в подвижной фазе; k_i — коэффициент извлечения i -того компонента, D_{ip} — общий коэффициент диффузии i -того компонента в частице; a_d , a'_c , a''_e , a_f , a_b — факторы, выражающие влияние геометрии колонки на диффузионное и конвективное смешивание, дисперсию, вызванную процессом массообмена в движущейся части подвижной фазы, и дисперсию, вызванную процессом массообмена в частице, как в «застойной» части подвижной фазы, так и в НЖФ. Коэффициент диффузии в подвижной фазе связан с давлением следующим соотношением:

$$D_{imp} = \text{const}, \quad (3)$$

где p — давление.

Из уравнений (2) и (3) следует, что значение H уменьшается с увеличением давления при низких и увеличивается при высоких линейных скоростях, причем последний эффект уменьшается с уменьшением d_p и k . Кроме того, с увеличением давления минимальное значение H уменьшается и сдвигается к более низким значениям линейной скорости. Экспериментальные результаты (рис. 4 ²⁷) свидетельствуют о том, что эта закономерность характерна для КНК и в газожидкостном и газоадсорбционном вариантах. Хубер и сотр. ²⁹ на основе уравнений (2) и (3) дали подробное теоретическое объяснение полученных результатов. В уравнении (2) с увеличением давления первый член уменьшается, второй член практически не изменяется в обычном диапазоне скоростей потока, а третий член увеличивается. Влияние давления на четвертый член уравнения (2) зависит от его воздействия на D_{ip} , что в свою очередь зависит от заполнения пространства пор частиц. В простейшем случае поры частиц полностью заполнены одной фазой, в этом случае D_{ip} пропорционален коэффициенту диффузии в этой фазе ⁴²⁻⁴⁵. В газожидкостной хроматографии частицы обычно заполнены неподвижной жидкостью и «стоячим» газом-носителем. В этом случае влияние давления на D_{ip} определяется объемным отношением неподвижной жидкости и неподвижной газо-

вой фазы в частице и их взаимным геометрическим распределением. С увеличением давления четвертый член в уравнении (2) увеличивается, причем его величина зависит от пористости частиц, доступный внутренний объем которых заполнен неподвижным газом-носителем.

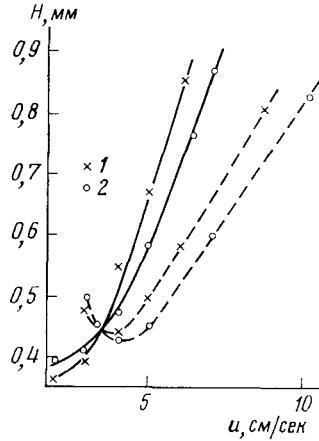


Рис. 4. Зависимость H от средней линейной скорости газоносителя для коротких и длинных колонок с внутренним диаметром 0,8 мм; сорбент 15% сквалана на хромосорбре Р, 100—160 мкм; 80°С; 1 — гексан; 2 — гептан. Сплошная линия — длина колонки 15 м, пунктир — длина колонки 2 м

вается с увеличением линейной скорости, которая возрастает по колонке в зависимости от отношения входного и выходного давления⁴⁸:

$$u_x = u_L \left\{ \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^2 - \left[\left(\frac{p_i}{p_0} \right)^2 - 1 \right] \frac{x}{L} \right\}^{-\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

где L — длина колонки, u_L — линейная скорость в конце колонки, x — координата по длине колонки, p_i и p_0 — давление на входе и на выходе.

Из уравнений (2) и (4) следует, что H увеличивается от начала к концу колонки согласно выражению

$$H_{ix} = \text{const} + a_b \frac{u_L}{D_{ip} \left\{ \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^2 - \left[\left(\frac{p_i}{p_0} \right)^2 - 1 \right] \frac{x}{L} \right\}^{1/2}} \cdot d_p^2 \frac{k_i}{(k_i + 1)^2}, \quad (5)$$

где H_{ix} — H в положении x . Уравнение (5) не позволяет точно предсказать градиент H_i в колонке, так как D_{ip} является неизвестной функцией от x .

Экспериментальные результаты^{27, 29} показали, что эффективность КНК зависит лишь незначительно от градиента давления; гораздо большее влияние на эффективность оказывает среднее давление в колонке.

2. Влияние размера частиц насадки

От величины частиц насадки зависит проницаемость колонки, а также в значительной степени ее эффективность. Теоретически в открытом капилляре проницаемость зависит лишь от его диаметра; на практике же

величина проницаемости капилляра на 10—30% ниже теоретического значения $r_0^2/8^{49}$, что, по-видимому, объясняется шероховатостью стенок или флюктуациями диаметра трубы. В колонках с насадкой проницаемость P зависит от величины частиц и от плотности набивки^{50—51}:

$$P = \frac{\psi^2 d_p^2}{180} \cdot \frac{\varepsilon_0^3}{(1-\varepsilon_0)^2},$$

где ψ — фактор неоднородности частиц, ε_0 — пористость колонки, которая не включает внутренний объем частиц. Практически проницаемость насадочных колонок зависит от отношения диаметра частиц к диаметру колонки (d_p/d_c) и степени шероховатости носителя. Для обычных насадочных колонок, где $d_p/d_c < 0,1$, проницаемость не зависит от диаметра колонки⁵².

Экспериментально проницаемость колонки может быть определена по тангенсу угла наклона графика зависимости линейной скорости газа-носителя на выходе колонки u_L от $\frac{p'^2 - 1}{L}$:

$$u_L = \frac{Pp_0(p'^2 - 1)}{2\eta L},$$

где η — вязкость газа-носителя, p_0 — давление на выходе из колонки, $p' = p_i/p_0$, p_i — давление на входе. График такой зависимости для различных типов колонок приведен на рис. 5⁵². Видно, что по проницаемости КНК занимают промежуточное положение между классическими капиллярными и обычными насадочными колонками; для данного размера частиц проницаемость уменьшается с увеличением диаметра колонки. Крамеср с сотр.⁵³ показали, что уменьшение диаметра колонки при одинаковом зернении насадки приводит к необходимости применения меньших давлений на входе колонки (см. рис. 6). Райкс и сотр.⁵⁴ recommendуют для получения оптимальной проницаемости КНК отношение $d_p/d_c = 0,2—0,25$.

Результаты исследований²⁹ свидетельствуют о том, что уменьшение d_p приводит к следующим изменениям эффективности КНК: 1) \bar{H}_i уменьшается при низких значениях \bar{u} ; 2) предельное значение \bar{H}_i , достигаемое при высоких значениях \bar{u} , уменьшается для неудерживаемых соединений; 3) минимальное значение \bar{H}_i для удерживаемых соединений сдвигается в сторону меньших значений и значительно уменьшается по величине; 4) наклон правой ветви кривой зависимости \bar{H} от \bar{u} для удерживаемых соединений уменьшается. Эти экспериментальные результаты объясняются в²⁹ на основе уравнения (2). При атмосферном давлении на входе изменения значений \bar{H}_i вызваны непосредственно изменением d_p в уравнении (2), а также косвенным влиянием размера из-за зависимости перепада давления от d_p (p' увеличивается с уменьшением d_p для данного значения \bar{u}). При повышенном давлении на выходе p' лишь незначительно увеличивается с уменьшением d_p для данного значения \bar{u} . В этом случае изменения \bar{H}_i вызваны главным образом изменением d_p в уравнении (2). Уменьшение минимального значения \bar{H}_i для удерживаемых соединений и уменьшение предельного значения \bar{H}_i при высоких \bar{u} для неудерживаемых соединений, а также уменьшение наклона кривых зависимости \bar{H} от \bar{u} для удерживаемых соединений при высоких значениях \bar{u} непосредственно вызваны уменьшением d_p в уравнении (2). Итак,

уменьшение размера частиц насадки благоприятно сказывается на эффективности колонки.

Обобщая полученные результаты, Хубер и сотр.²⁹ пришли к выводу, что КНК, заполненные насадкой с частицами значительно меньшего размера, чем обычно, могут оказаться весьма эффективными. Приготовленные ими колонки (внутренний диаметр 0,75—1,5 мм) с насадкой мелкого-

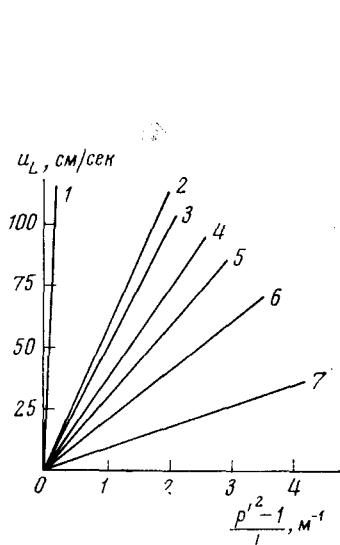


Рис. 5

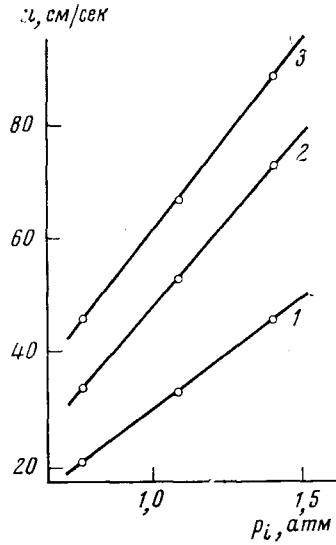


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость скорости газа-носителя на выходе u_L от $(p^2 - 1)/L$ для различных типов колонок: 1 — классическая капиллярная колонка (внутренний диаметр 0,25 мм); 2 и 4 — КНК, $d_p = 100$ —125 мкм, $d_c = 0,45$ и 0,55 мм соответственно, носитель — хромосорб Р; 3 и 5 — заполненные капиллярные колонки, $d_p = 140$ —160 мкм, $d_c = 0,64$ и 1,26 мм соответственно, носитель — стеклянные шарики; 6 и 7 — обычные насадочные колонки, $d_p = 200$ —250 мкм, $d_c = 4$ мм, носитель — стеклянные шарики

Рис. 6. Зависимость u от давления на входе p_i для колонок длиной 1 м с различными диаметрами: 1 — 1,26; 2 — 0,92; 3 — 0,64 мм

зернения (30—35 мкм) имели эффективность 10 000 т. т. на 1 м. Для достижения оптимальной скорости (2,5 см/сек) газа-носителя в колонке длиной 1,5 м с таким сорбентом необходимо 25 атм. Авторы²⁹ делают вывод, что реально достижимыми являются насадочные колонки эффективностью в 50 000 т. т., для чего нужна длина 6 м, давление 50 атм и объемная скорость на выходе из колонки 5 мл/мин.

Следовательно, имеются два пути достижения высокой эффективности КНК: 1) увеличение длины колонки; 2) использование коротких колонок с насадкой очень мелкого зернения. Более предпочтительным, на наш взгляд, является первый путь, поскольку применение высокоеффективных длинных КНК связано с использованием относительно низких давлений на входе в колонку. Короткие колонки с насадкой очень мелкого зернения для получения такой же эффективности, как у длинных КНК, требуют давления на входе в колонку на порядок больше, что вызывает аппаратурные трудности. Кроме того, сопротивление длинных КНК можно заметно снизить применением поверхностно-слойных сорбентов с частицами большого диаметра, так как эффективность колонок с таким сорбентом не зависит от величины частиц⁵⁵.

3. Влияние природы газа-носителя

По закону Дарси градиент давления пропорционален вязкости текущей среды, поэтому входное давление в КНК можно уменьшить, применяя в качестве газов-носителей газы с небольшой вязкостью. В работе⁵⁶ показана целесообразность использования аммиака в качестве газа-носителя. Вязкость аммиака в 1,8 раза меньше вязкости азота и в 2 раза меньше вязкости гелия. По плотности аммиак занимает промежуточное положение между азотом и гелием, следовательно, коэффициент диффузии компонентов в аммиаке должен быть выше, чем в азоте, что должно приводить к большей эффективности, если размывание полосы определяется медленной массопередачей в подвижной фазе. С целью подтверждения высказанных предположений было проведено⁵⁶ исследование зависимости эффективности колонок от природы газов-носителей. Использовали стеклянную спиральную колонку длиной 5,5 м и внутренним диаметром 0,8 мм, заполненную обработанным 3%-ной гидроокисью калия хроматоном N, 160—200 мкм, импрегнированным 10% апизона L. В качестве сравниваемых газов-носителей применяли азот, гелий и аммиак.

Результаты эксперимента (рис. 7, табл. 4) свидетельствуют о том, что использование аммиака уменьшает значение коэффициента сопротивления массопередаче по сравнению с хроматографией в потоке азота практически без ухудшения эффективности H_{\min} . По сравнению с гелием аммиак дает значительное увеличение эффективности в области H_{\min} . Использование аммиака в качестве газа-носителя в капиллярных насадочных

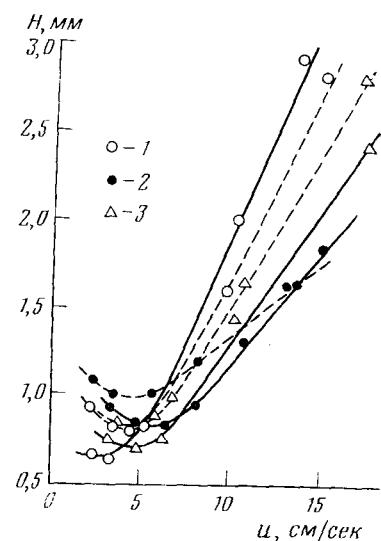


Рис. 7. Зависимость H от u для различных газов-носителей; 1 — азот; 2 — гелий; 3 — аммиак; сплошная линия — октан, пунктир — гептан

ТАБЛИЦА 4
Значение H_{\min} и C в капиллярных насадочных колонках
для различных газов-носителей

Компонент	H_{\min} , мм			$C \cdot 10^2$, сек		
	азот	аммиак	гелий	азот	аммиак	гелий
Гептан	0,82	0,85	1,0	2,0	1,5	0,8
Октан	0,65	0,70	0,84	2,4	1,7	1,2
Толуол	0,74	0,68	0,92	1,6	1,2	0,8
<i>m</i> -Ксиол	0,66	0,63	0,82	1,7	1,4	0,9

колонках оправдано и ввиду его основного преимущества — небольшого градиента давления. Так, для колонки, на которой проводились описанные выше исследования, при $u=10$ см/сек давление на входе колонки при использовании аммиака (3,8 атм) в 1,5 раза меньше, чем для азота (5,9 атм) и в 1,6 раза меньше, чем для гелия (6,2 атм).

Использование аммиака в качестве газа-носителя для ускорения продолжительных анализов показано⁵⁶ на примере разделения алкилциклогексанолов. Анализ проводили на колонке длиной 14,8 м с внутренним диаметром 0,8 мм, заполненной хромосорбом W с 5% карбовакса 20 М, при 160°. На хроматограмме были зарегистрированы пики 32 соединений. Как видно из табл. 5, применение аммиака вместо азота позволило снизить продолжительность анализа в 1,6 раза без ухудшения разделения. При одинаковом времени анализа достигается более четкое разделение, причем давление на входе в колонку в 1,7 раза меньше.

ТАБЛИЦА 5
Результаты разделения алкилциклогексанолов с использованием различных газов-носителей

Газ-носитель	P_i , атм	u , см/сек	Продолжительность анализа, мин
Азот	8,5	4,0	130
Аммиак	5,0	4,0	125
Аммиак	7,5	6,2	82

Применение аммиака в качестве газа-носителя по сравнению с широко используемыми газами-носителями (азотом, гелием) имеют следующие преимущества: 1) вследствие меньшей вязкости уменьшается перепад давления, что имеет важное значение для длинных КНК; 2) величина H_{min} при использовании аммиака меньше, чем при использовании гелия; 3) емкость баллонов с аммиаком больше, чем баллонов с азотом и гелием, что позволяет реже проводить смену баллонов и использовать небольшие баллоны для переносных хроматографов; 4) симметричность хроматографических зон в некоторых случаях улучшается вследствие адсорбции аммиака на активных центрах твердого носителя⁵⁷.

IV. ПОЛУЧЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ГАЗОВЫХ ХРОМАТОГРАФАХ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНК С НАСАДКОЙ

1. Приготовление КНК

Капиллярные колонки небольшой длины (до 5 м) можно заполнять заранее приготовленным сорбентом вручную, используя либо постукивание по колонке, либо механический вибратор, перемещая его вдоль колонки⁵⁸. Эти способы позволяют получать колонки, воспроизводимые как по плотности заполнения, так и по характеристикам удерживания. Общим недостатком их является возможность заполнения сорбентом колонок лишь в расправлена виде и небольшой длины. Общая эффективность коротких колонок незначительна; для получения высокоеффективных колонок целесообразно увеличивать длину колонок до 10 м и более, сохраняя их высокую удельную эффективность. Кроме того, применение этих методов накладывает ограничение на материал колонок; например, нельзя использовать капилляры из стекла, которые имеют ряд существенных преимуществ по сравнению с металлическими. Так, некоторые вещества при контакте с металлической поверхностью необратимо сорбируются или разлагаются⁵⁹⁻⁶². Стеклянная поверхность отличается большой химической инертностью (стекло по химической инертности превосходит диатомитовый кирпич). Возможность непосредственного наблюдения за заполнением стеклянных колонок и визуальными изменениями, происходящими в них, значительно облегчает работу.

Важным преимуществом стеклянных капиллярных колонок является также относительная доступность аппаратуры³ для изготовления капилляров требуемой длины и диаметра.

Разработанные недавно способы получения КНК большой длины, в том числе и стеклянных, расширяют возможности их применения в газохроматографическом анализе. Предложенный Крамерсом с соавт.⁵³ способ заключается в следующем. Спиральную трубку (стеклянную или металлическую), расположенную горизонтально, подсоединяют к цилиндрическому контейнеру. Насадку засыпают в контейнер и соединяют его с линией подачи давления. Нижнюю часть контейнера и почти всю спираль помещают в ультразвуковую ванну, причем второй конец колонки располагают выше уровня ванны. Вибрация и давление способствуют непрерывному переводу насадки в колонку. Сохранение перепада давления через наполненную часть колонки приблизительно постоянным обеспечивает однородную плотность набивки по всей колонке. Конечное давление зависит от материала используемой насадки, но оно должно быть $\sim 0,4$ — $0,2$ атм на метр длины колонки (первая цифра относится к хромосорбу, последняя — к стеклянным шарикам). Время, необходимое для заполнения, составляет 1—2 мин на метр колонки. Большое значение имеет однородность частиц насадки, разброс величины которой должен составлять не более 20 мкм. Удаление пылевидных частиц достигалось отсеиванием в вакууме. В зависимости от плотности носителя вместо отсеивания для получения однородной фракции можно применять флотацию или седиментацию. Описанным выше способом были получены колонки длиной до 15 м с внутренним диаметром 1,0—0,6 мм, эффективность которых составляла для стеклянных шариков 3500 и для хромосорба 3000 т. т. на 1 м (с хорошей воспроизводимостью).

Разработано⁶⁴ более простое устройство, не требующее применения ультразвуковой ванны, в основу которого также положено действие двух факторов: вибрации колонки и давления инертного газа. Вибрация осуществляется электромеханическими вибраторами низкой частоты (50—100 гц), расположенными в нескольких точках по длине колонки. Для усиления эффективности действия потока давление на выходе колонки подается импульсно по определенному закону*. Устройство (рис. 8) состоит из баллона (1) со сжатым газом, к которому через редуктор (2) подсоединяется клапан (3) с электромеханическим приводом для осуществления периодической подачи давления, стойки с несколькими вибраторами, в качестве которых использованы электромагнитные реле ПЭ-20 (4) с частотой колебания 100 гц. На одном из них закрепляется резервуар (5) для сорбента (7), на остальных — зажимы, с помощью которых крепится колонка (6). Реле установлены по окружности на общем основании таким образом, что заполняемая колонка закрепляется зажимами через 5—10 витков (в зависимости от длины колонки).

Заполнение колонок осуществляется следующим образом: порцию сорбента (1—2 см³) засыпают в резервуар (5), подают газ с включением автоматического программатора давления (3) и включают вибраторы (4). Под действием потока газа и вибрации сорбент непрерывно поступает в колонку. Для обеспечения быстрого и качественного заполнения колонок сорбент предварительно должен быть отсеян, используется фракция 100—160 и 160—200 мкм. Описанное выше устройство можно применять для заполнения спиральных стеклянных колонок различными сорбентами, в том числе и легко электризующимися. Быстрое заполнение

* Качественное и сравнительно быстрое заполнение может быть осуществлено и при непрерывной подаче давления.

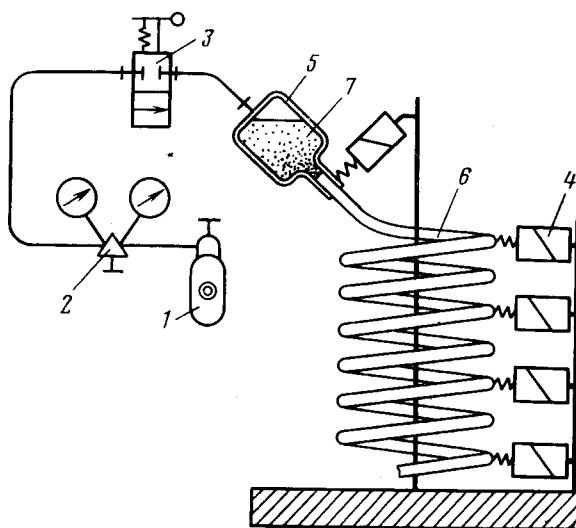


Рис. 8. Схема устройства для заполнения сорбентом стеклянных капиллярных колонок⁶⁴

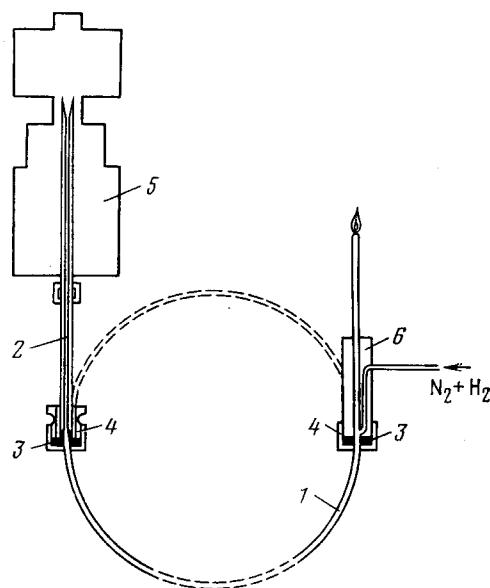


Рис. 9. Присоединение КНК к газохроматографической системе: 1 — капиллярная колонка; 2 — стеклянная трубка диаметром 0,8 мм; 3 — силиконовая резина; 4 — гайка; 5 — испаритель; 6 — детектор

последними достигается насыщением инертного газа парами полярной жидкости (например, этилового спирта), для чего в резервуар с сорбентом помещают смоченный этой жидкостью пористый материал, не со-прикасающийся с сорбентом. Устройство позволяет заполнять сорбентом стеклянные колонки длиной до 20 м и более внутренним диаметром 0,6—1,2 мм с хорошей воспроизводимостью как по плотности заполнения, так и по эффективности. Эффективность колонок составляла 3000, в некоторых случаях до 4000 т. т. на 1 м⁶⁵, что не ниже эффективности колонок, полученных с помощью ультразвука.

Авторы работ^{46, 47} заполняли сорбентом металлические колонки длиной до 15 м внутренним диаметром 0,7—0,8 мм без применения вибратора. Трубку растягивали в вертикальном положении, нижний конец закрепляли таким образом, чтобы трубка подвергалась некоторому напряжению. Верхний конец соединяли с маленьким резервуаром, содержащим насадку. Насадку уплотняли постукиванием резиновым стержнем. Эффективность полученных колонок составляла 2000—2500 т. т. на 1 м колонки.

Менее эффективные колонки (1250 т. т. на 1 м) приготовлены⁶⁶ путем соединения отдельных заполненных секций длиной по 3 м с помощью специальных переходов; получены колонки длиной до 12 м внутренним диаметром 1 мм.

2. Хроматографическая аппаратура для насадочных капиллярных колонок

Использование КНК предъявляет ряд требований к аппаратуре, что вызвано следующими особенностями анализа на этих колонках: малые расходы газа-носителя, высокая эффективность, экспрессность. С целью уменьшения внеколоночного размывания объемы дозатора, соединительных линий и детектора должны быть сведены к минимуму. На рис. 9 представлена схема присоединения капиллярной колонки с насадкой к дозатору и детектору, которая позволяет осуществлять ввод пробы без делителя потока⁵³. Ввод пробы в колонку осуществляют через стеклянную вставную трубку длиной 11 см и внутренним диаметром 0,8 мм. Один конец вставки, используемый для соединения с колонкой, более широкий и имеет коническую форму. Колонку вводят на 2 мм внутрь конуса. Уплотнение осуществляют с помощью прокладки из силиконового каучука. Выход колонки входит в поток водорода и азота в пламенно-ионизационном детекторе⁵³. Для уменьшения объема дозатора можно использовать металлический вкладыш с внутренним диаметром 0,8—1,0 мм. Другой путь уменьшения размывания в дозаторе — использование делителя потока. При этом соотношение деления потока может быть небольшим (1 : 2—1 : 5), необходимым лишь для увеличения скорости прохождения пробы через дозатор.

При использовании КНК в промышленных хроматографах, где осуществляется автоматическая подача проб, системе дозирования необходимо уделять особое внимание. Специально проведенные исследования²⁸ газовых дозаторов мембранных и плунжерных типов в серийных хроматографах показали, что во время транспортировки из дозатора в колонку объем пробы значительно увеличивается, причем с уменьшением начального объема пробы относительное увеличение объема возрастает. Так, для дозы объемом 0,15 см³ при расходе 5 см³/мин происходит увеличение объема пробы в 8,7 раза. Для уменьшения размывания изготовлен и испытан²⁸ мембранный дозатор, в переключающих клапанах которого исключены «мертвые» объемы. При испытаниях колонка заменялась системой детектирования, которая фиксировала профиль пробы,

ТАБЛИЦА 6

Параметры пробы системы дозирования с переключающимися клапанами без «мертвых» объемов

Параметр	Расход газа-носителя, л/час	Объем начальной пробы V_g , мл			
		0,1	0,15	0,5	1,0
Объем пробы на входе в колонку, см ³	0,1	0,55	0,6	0,75	—
	0,15	0,62	0,7	0,85	—
	0,3	0,72	0,8	1,0	1,5
	0,5	0,82	1,0	1,2	1,7
	0,8	0,92	1,15	1,4	2,0
	1,0	1,1	1,4	1,8	2,45
Отношение объема пробы к объему начальной пробы	0,10	5,5	4,0	1,5	—
	0,15	6,2	4,7	1,7	—
	0,3	7,2	5,3	2,0	1,5
	0,5	8,2	6,7	2,4	1,7
	0,8	9,2	7,7	2,8	2,0
	1,0	11,0	9,3	3,6	2,45
Соотношение концентраций в максимуме пробы и в начальной пробе	0,1	0,6	0,7	1,0	—
	0,15	0,55	0,65	1,0	—
	0,3	0,5	0,6	1,0	1,0
	0,5	0,42	0,45	0,9	0,95
	0,8	0,36	0,4	0,8	0,85
	1,0	0,32	0,35	0,7	0,8

имеющийся на входе в колонку. Результаты испытания показали, что при объеме дозы 0,15 см³ и расходе газа-носителя 5 см³/мин объем пробы увеличивается в 5,3 раза, т. е. в 1,5 раза меньше, чем в серийном дозаторе. Дозатор такой конструкции может быть рекомендован для работы с КНК в промышленных хроматографах.

В табл. 6⁶⁷ приведены параметры пробы системы дозирования с переключающимися клапанами. Используя выражение Клинкенберга⁶⁸:

$$V_{\Pi} \leq \frac{0,5}{N^{1/2}} V_R,$$

(где V_{Π} — объем пробы на входе в колонку, V_R — объем удерживания компонента, N — число теоретических тарелок) и данные табл. 6, можно рассчитать допустимый начальный объем пробы. Так, при допустимом объеме пробы 0,8 см³ и расходе газа-носителя 0,5 л/час, объем начальной пробы должен быть не более 0,1 см³.

Подсоединение колонок к дозатору и детектору можно осуществлять непосредственно (см. рис. 9) и через металлический капилляр. Следует отметить, что представленная на рис. 9 схема была использована в изготовленном в лаборатории хроматографе. В коммерческих же хроматографах такое расположение колонки не представляется возможным, и необходимо предварительное разгибание концов колонки перед заполнением. Этот способ крепления является самым эффективным с точки зрения уменьшения внеколоночного размывания и возможности использования колонок при высоких температурах (до 260°), однако он довольно трудоемкий. Более простой способ²⁷ — присоединение через металлический капилляр к детектору и дозатору (также через прокладку из силиконовой резины) подсоединяют небольшие отрезки металлического капилляра, внешний диаметр которого меньше внутреннего диаметра колонки. Концы капилляров вставляют во вход и выход колонки и приклеивают эпоксидной смолой. При таком способе присоединения не требуется разгибания концов колонки и гайкой поджимается не сама колонка, а метал-

лический капилляр, что значительно надежнее. Для проведения высокотемпературного анализа необходимо использовать термостойкие клеи или в качестве переходного капилляра применять капилляры из сплавов (например, коваровые), дающие спай со стеклом.

При работе с КНК в основном используют пламенно-ионизационные детекторы. Катарометры, вследствие большой инерционности, ухудшают качество разделения и снижают эффективность колонки. Сравнительные результаты анализов продуктов гидрокрекинга гептана, выполненные на КНК с серийным катарометром полудиффузионного типа и с пламенно-ионизационным детектором, показали²⁸, что при применении пламенно-ионизационного детектора удельная эффективность колонки составляла 1200 т. т., а при работе с катарометром всего 400 т. т. Однако катарометр имеет существенные преимущества из-за универсальности, простоты в аппаратурном оформлении, легкости в эксплуатации и надежности.

Проведены исследования²⁸ возможности использования катарометра для работы с КНК. Инерционность катарометра определяется объемом камеры и инерцией чувствительных элементов. Установлено, что основным фактором, определяющим инерционность катарометра, является объем камеры детектора. Поэтому для работы с КНК разработан микрокатарометр с объемом камеры 40 мкл, в котором применяются те же чувствительные элементы, что и в обычном катарометре²⁸.

Определенные требования предъявляются и к системе регистрации результатов анализа при использовании коротких колонок для экспресс-анализа. Ограничение быстродействие регистрирующего прибора является причиной искажения формы и амплитуды хроматографических пиков, если последние имеют ширину, меньше допустимой. Если быстродействие регистрирующего прибора равно T , то минимальную ширину σ_ϕ хроматографического пика высотой h_0 , который фиксируется без искажения формы, можно определить из соотношения:

$$\sigma_\phi \geq \frac{h_0}{l} \frac{T}{1,65}, \quad (6)$$

где l — длина шкалы, h_0 — амплитудное значение сигнала. Для амплитуды пика соответственно имеем⁶⁰:

$$\sigma_a \geq \frac{h_0}{l} \frac{T_a}{2,22}. \quad (7)$$

Из уравнений (6) и (7) можно определить также минимально допустимую ширину пика на любой заданной высоте, при которой пик при заданном быстродействии регистратора фиксируется соответственно без искажения формы или высоты. Исходя из минимально допустимой ширины пика можно определить минимально возможное время анализа при работе на колонке заданной эффективности. Время от момента ввода пробы в колонку до момента выхода максимума пика (t_R) определяется уравнением²⁸:

$$t_R = (N/5,54)^{1/2} \tau_{0,5}.$$

Выразив ширину пика через стандартное отклонение σ (полуширина пика на высоте $h = h_{\max} \cdot e^{1/2}$), можно получить:

$$t_R = (N/5,54)^{1/2} \cdot \sigma \cdot 2\sqrt{2 \ln 2} \simeq \sigma N^{1/2}.$$

Отсюда минимальное допустимое время выхода компонента для регистрации без искажения формы и амплитуды его пика будет определять-

ся соответственно выражениями:

$$t_{R_\Phi} = \frac{h_0}{l} \frac{T}{1,65} N^{1/2}; \quad t_{R_a} = \frac{h_0}{l} \frac{T}{2,2} N^{1/2}.$$

V. ПРИМЕНЕНИЕ КНК В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

1. Разделение сложных смесей

Увеличение разделительной способности хроматографических колонок может быть достигнуто повышением либо селективности сорбента, либо эффективности используемых колонок. Применение селективных сорбентов эффективно лишь для разделения пар веществ, отличающихся по своим свойствам; для разделения многокомпонентных смесей, представляющих собой узкие фракции веществ, мало различающихся по свойствам, необходимы высокоеффективные колонки. В настоящее время единственным способом разделения многокомпонентных смесей является классическая капиллярная хроматография, используемая в основном для анализа неполярных соединений. Приготовление высокоеффективных капиллярных колонок с полярной фазой требует специальной обработки поверхности стенок колонок и все еще остается искусством. Колонки с насадкой заполняются любым сорбентом; таким образом расширяются возможности детального исследования многокомпонентных смесей различного состава. Особенно целесообразно использовать КНК для разделения веществ с небольшими коэффициентами распределения.

Высокоеффективные КНК успешно применены для определения состава сложных углеводородных смесей — фракции жидких продуктов высокотемпературного пиролиза⁷⁰ и фракции (150—180°) нефти месторождения Сургут (Западная Сибирь)²⁷. При анализе фракции C₄—C₁₃ крекинга нефти на КНК в варианте газ — жидкость — твердое тело установлено⁴⁷, что по числу пиков полученная хроматограмма аналогична хроматограмме, полученной на классической капиллярной колонке.

Разделение легких углеводородов на обычной насадочной колонке представляет довольно сложную задачу. Используя главное преимущество КНК — высокую эффективность и возможность заполнения любым сорбентом, можно добиться четкого разделения легких углеводородов⁵³.

Особый интерес представляет разделение на КНК многокомпонентных смесей, в состав которых входят полярные компоненты. В работе²⁷ с помощью КНК исследованы образцы промышленных смесей кислородсодержащих соединений — продуктов, полученных с различных стадий процесса оксосинтеза. Результаты разделения приведены в табл. 7; для сравнения приведены также данные по разделению некоторых образцов на обычных насадочных колонках. Как видно из табл. 7, КНК позволяют выявить на хроматограмме в 2—4 раза больше пиков, чем обычные насадочные колонки.

Многокомпонентная смесь углеводородов и спиртов C₈—C₁₂, полученная в результате синтеза из окиси углерода и водорода, разделена на КНК в изотермическом режиме в сочетании с режимом линейного программирования²⁷. Продолжительность всего анализа 210 мин, из них первые 30 мин разделение проводили при 120°, следующие 30 мин осуществляли линейное программирование со скоростью 2 град/мин (до 160°) и далее — изотермический режим. Как видно из представленной на рис. 10 хроматограммы, в данных условиях происходит достаточно четкое разделение 60 компонентов, причем в интервале линейного программирования почти не происходит смещения нулевой линии.

Рис. 10. Хроматограмма разделения продукта оккосинтеза.
Колонка $15,5 \text{ м} \times 0,8 \text{ мм}$; сорбент — 15% 1,2,3-три- $(2$ -цианэтокси)пропана на хромосорбе Р

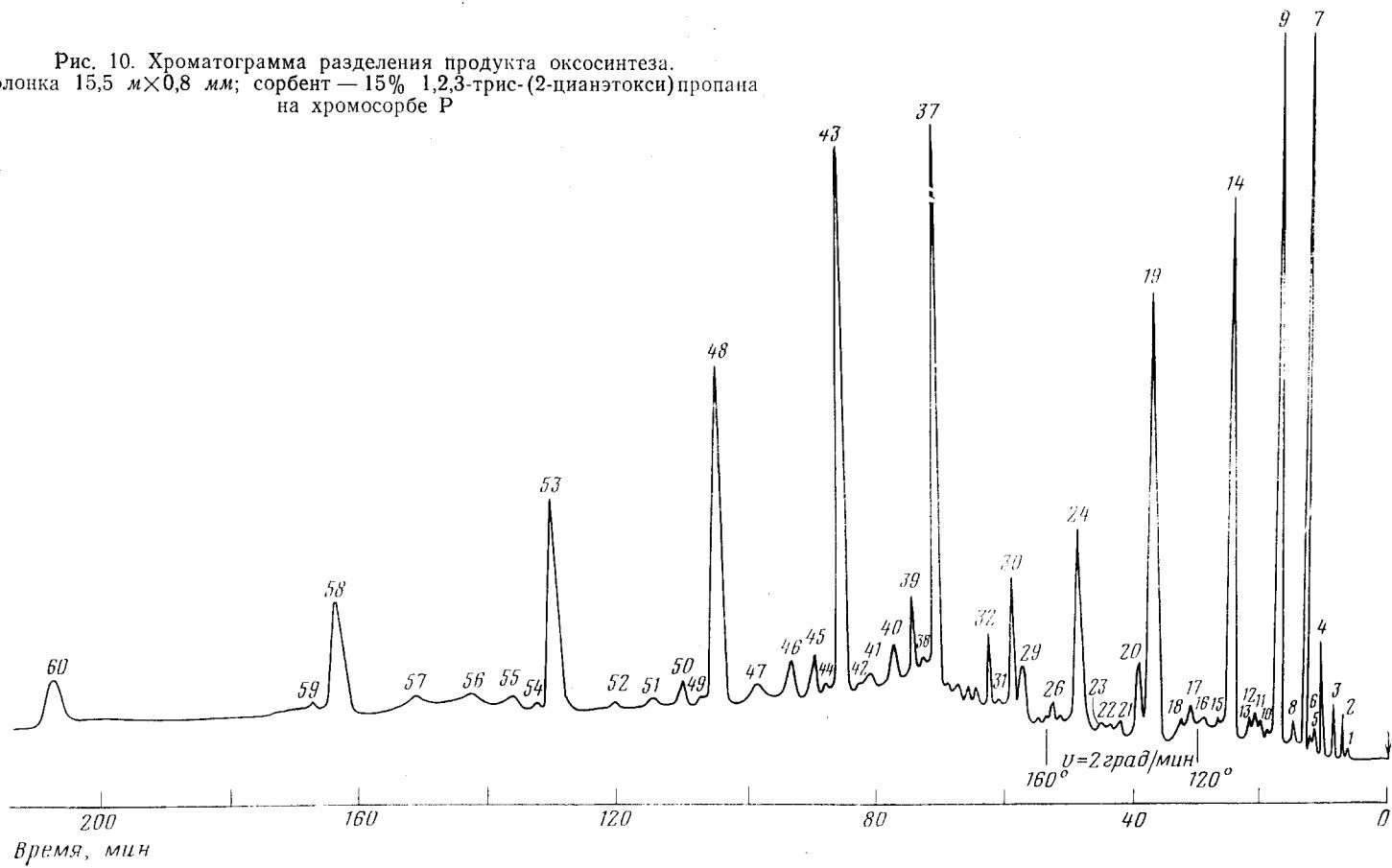


ТАБЛИЦА 7

Результаты разделения промышленных смесей кислородсодержащих соединений на капиллярных и обычных насадочных колонках

Тип колонки	Сорбент	<i>t</i> , °C	Анализируемая смесь	Эффективность, <i>N</i>		Число разделенных компонентов
				общая	удельная, на 1 м	
КНК 13,8 м × 0,8 мм	15% ПЭГ-400 на хромосорбре Р	120	Продукт оккосинтеза г. Салават	42 000	3000	40
		120	Спирт — сырец	42 000	3000	46
		120	Эфирная головка	42 000	3000	50
		100	То же	42 000	3000	55
		140	Продукт гидроформирования	42 000	3000	61
		120	То же	30 000	1700	38
Обычная насадочная колонка 4 м × 3 мм	22,2% ДОФ + 0,5% ОП-10 на целите 545	120	»	1 800	450	19
		80	»	1 773	440	14
То же	10% ПЭГ-2000 на ИНЗ-600					

Преимущества применения КНК для разделения полярных соединений показаны в работе⁷¹ на примере анализа спиртов C₁—C₆, жирных кислот, первичных аминов. Высокоэффективные КНК были применены также для анализа сложных смесей стероидов⁵³, барбитуратов⁶⁴, органических смесей в воде⁴⁷, загрязнений воздуха^{46, 47}, для разделения стереоизомеров ациклических углеводородов⁷² и структурных изомеров ароматических углеводородов⁷².

2. Анализ примесей

При определении примесей необходимо: 1) отделить примеси от основного компонента и разделить их; 2) провести определение в оптимальных условиях по чувствительности, т. е. в условиях максимальной концентрации в центре зоны. Для отделения примеси от основного компонента требуется значительно большая эффективность колонки по сравнению с разделением зон одинаковой концентрации. Так, для разделения веществ с соотношением концентраций, равным 1000, необходима колонка с эффективностью в 2,8 раза большей, чем для такого же разделения этих веществ с одинаковой концентрацией⁷⁴.

В соответствие с теорией т. т.^{75, 76}, максимальная концентрация в зоне растет с увеличением эффективности и веса пробы:

$$C_{\max} = \frac{N^{1/2}}{V_R} \frac{q}{(2\pi)^{1/2}}.$$

где *q* — вес пробы.

Наиболее простым способом повышения чувствительности является увеличение *q*. Однако увеличение пробы приводит к уменьшению эффективности колонки и к ухудшению разделения. Поэтому во многих случаях целесообразнее применять высокоеффективные колонки.

Предложенные Голеем¹ капиллярные колонки явились и по сей день остаются самыми эффективными хроматографическими колонками. Однако вследствие присущих им недостатков они не нашли такого широкого распространения, как насадочные колонки. В частности, одним из недостатков классических капиллярных колонок является трудность, а

во многих случаях и невозможность, анализа примесей и особенно микропримесей, так как из-за чрезвычайно маленькой нагрузочной емкости этих колонок для определения примесей требуются слишком высокочувствительные детектирующие системы. Кроме того, большое значение отношения фаз (β) приводит к ухудшению разделения, что особенно оказывается при разделении слабо сорбирующихся соединений. Эти недостатки могут быть в значительной степени устранены применением КНК большой длины, малый диаметр которых определяет их высокую эффективность, а наличие сорбента — достаточно большую емкость.

Если H увеличивается на 10% по сравнению с предельной величиной $H_{\text{к}}$ для бесконечно малой пробы, то в этом случае предельную величину пробы $V_{\text{пр}}$ можно оценить по уравнению⁷⁷:

$$V_{\text{пр}} \simeq 0,2V_{\text{R}}/N^{1/2},$$

или полагая $V_{\text{R}} \simeq Kv_l$ (K — коэффициент распределения газ — жидкость, v_l — объем НЖФ в колонке),

$$V_{\text{пр}} \simeq 0,2Kv_l/N^{1/2}.$$

При сравнении предельных величин пробы для капиллярной ($V_{\text{пр}}^{\text{к}}$) и капиллярной насадочной ($V_{\text{пр}}^{\text{кн}}$) колонок целесообразно использовать соотношение:

$$V_{\text{пр}}^{\text{кн}}/V_{\text{пр}}^{\text{к}} = v_l^{\text{кн}}/v_l^{\text{к}}, \quad (8)$$

где $v_l^{\text{кн}}$ и $v_l^{\text{к}}$ — объемы НЖФ в капиллярной насадочной и классической капиллярной колонках соответственно. Уравнение (8) получено в предположении, что число теоретических тарелок сравниваемых колонок и коэффициенты распределения в них близки. Поскольку объем НЖФ в КНК приблизительно в 100 раз больше (см. стр. 1882), чем в классической капиллярной колонке, величина пробы в КНК в 100 раз больше, чем в классической капиллярной колонке. Следовательно, при использовании детектора одинаковой чувствительности наименьшая концентрация примеси, определяемая с помощью КНК, примерно в 100 раз меньше, чем с помощью классических капиллярных колонок.

Дополнительными преимуществами КНК по сравнению с классическими капиллярными колонками являются возможность использования смешанных сорбентов, а также возможность реализации газоадсорбционного варианта в капиллярных насадочных колонках.

В⁷⁸ КНК большой длины применены для определения примесей в 1,1,1-трифтор-2-хлор-2-бромэтане (фторотане). Особую трудность в этом анализе составляет отделение примеси 1,1,2-трифтор-2-хлор-1-бромэтана (изомер) от основного вещества. Применение КНК при анализе фторотана позволило определить большее число микропримесей (почти в 2 раза). Кроме того, при этом обеспечивается более высокий критерий разделения ($R \gg 1$) основного компонента и изомера^{78, 79}.

Применение КНК небольшой длины дает возможность осуществлять определение микропримесей микрометодом¹⁸ и экспресс-методом¹⁹. Авторами этих работ проведен (при 70° за 70 мин) анализ микропримесей в изопрене на колонке 2,5 м × 1,1 мм, заполненной модифицированной (2% сквалана) окисью алюминия; H для 2-метилбутена-1 составляла 0,04 см. Быстрый анализ такого же образца изопрена (при 30° за 7 мин) осуществлен на колонке 0,5 м × 0,6 мм с тем же адсорбентом; H в этом случае для того же компонента составляла 0,06 см. Как видно из рис. 11,

сокращение времени анализа в 10 раз вполне оправдано, несмотря на наблюдающееся незначительное ухудшение эффективности. Следует также отметить, что быстрый анализ осуществлен при значительно более низкой температуре, что очень важно при работе с легко полиме-

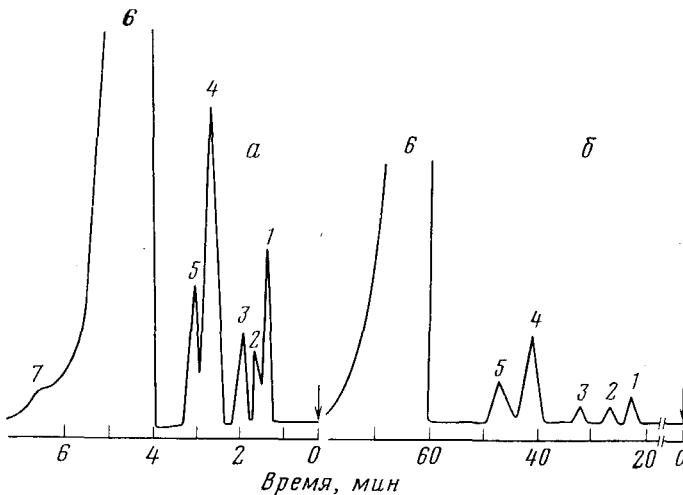


Рис. 11. Хроматограммы разделения примесей в изопрене: *а* — экспресс-метод; скорость газа-носителя (водорода) — 50 см/сек, 30°; *б* — обычный анализ; скорость газа-носителя (азота) — 8,1 см/сек, 70°; 1 — 3-метилбутен-1; 2 — пентен-1; 3 — пентен-2; 4 — 2-метил-бутен-1; 5 — 2-метилбутен-2; 6 — изопрен; 7 — дивинил

ризующимися веществами. Содержание определяемых микропримесей в обоих случаях составляло $2 \cdot 10^{-4}$ об. %.

Капиллярные колонки с насадкой использованы³¹ для определения примесей углеводородных газов в пропан-пропиленовой фракции, идущей на получение полипропилена. Методика определения микропримесей экспресс-методом осуществлена в газоадсорбционном варианте на модифицированной 3% скваланом окиси алюминия с применением программирования температуры до 70°. Время анализа искусственной смеси пропан-пропиленовой фракции, состоящей из тринадцати компонентов, составляло 8—10 мин (на обычной колонке — 40 мин); величина вводимой пробы 2 см³. Эффективность колонки (*H*) для α -бутилена составляла 0,028 см, т. е. близка к *H* для классических капиллярных колонок. Минимальное содержание примесей в пробе $8 \cdot 10^{-4}$ об. %.

3. Экспресс-анализ

При использовании газовой хроматографии как датчика импульсов для регулирования химических процессов требуется сокращение цикла анализа, т. е. экспресс-анализ. Он необходим также при серийных анализах, при исследовании сложных многокомпонентных систем, кинетических измерениях и т. п. Время анализа можно сократить за счет более высокой разделительной способности колонки при оптимальных условиях разделения, увеличения скорости передвижения подвижной фазы, использования более коротких колонок, быстродействующих усилителей и компьютерных интеграторов.

Поскольку КНК характеризуются высокой разрешающей способностью на единицу длины, это дает возможность использовать короткие разделительные системы. Высокая проницаемость колонок этого типа

позволяет использовать большие скорости потока газа-носителя при расходах, обеспечиваемых умеренными давлениями. Стабильный режим при программировании температуры дает возможность повысить скорость разделения путем программирования температуры и давления без заметного уменьшения разделительной способности.

Кайзер⁸⁰ предложил в качестве основных характеристик скоростных хроматографических разделений использовать давление газа-носителя и разделительное число в единицу времени Tz/t . Разделительное число Tz определяется соотношением:

$$Tz = \frac{t_2 - t_1}{\tau_{0,5}^{(2)} + \tau_{0,5}^{(1)}} - 1,$$

где t_1 и t_2 — неисправленное время удерживания первого и второго компонента, $\tau_{0,5}^{(2)}$ и $\tau_{0,5}^{(1)}$ — ширина пиков на 1/2 высоты. Разделительное число можно измерить в процессе программирования температуры и давления, поэтому в качестве критерия оно более предпочтительно, чем измерения, основанные на теории т. т. В работе⁸⁰ приводится оценка коротких КНК по предложенным критериям при использовании колонок для экспресс-анализов.

Капиллярные заполненные сорбентом колонки применили³¹ для скоростного анализа низкокипящих углеводородов C_1-C_4 в газоадсорбционном варианте на модифицированной окиси алюминия. Разделение смеси из 11 компонентов было осуществлено за 90 сек. Пример экспресс-анализа смеси легких углеводородов за 3,5 сек приведен на рис. 12 (колонка с алюмогелем, модифицированным 5% скваланом). Время выхода метана меньше 1 сек, эффективность колонки для *n*-бутана составляет $H \approx 0,1$ см³¹.

Дальнейшему сокращению времени анализа препятствуют аппаратные затруднения. Так, время ввода пробы почти равно времени выхода первого компонента, что искажает форму пика; невозможно точно измерять время выхода компонентов обычным секундомером (ошибка измерения 100% и больше); слишком большие объемные скорости в потоковом детекторе ограничивают устойчивое горение и точность измерения. Поэтому для осуществления экспресс-анализа (1 пик за 1 сек) необходимы специальные автоматические дозирующие, регистрирующие и интеграционные (подсчитывающие) устройства.

Возможность сокращения времени анализа в 2—5 раз показана в работе⁸¹ при использовании капиллярных колонок, заполненных сферосилом в варианте газ — твердое тело и варианте газ — твердое тело с модификацией НЖФ.

4. Применение КНК в промышленных автоматических хроматографах

Промышленные автоматические хроматографы применяются в качестве датчиков состава в системах автоматического контроля и управления технологическими процессами. Специфика промышленных хроматографов состоит в том, что они устанавливаются непосредственно у точек отбора пробы на технологических установках и работают в автоматическом режиме. Поэтому эти приборы должны быть возможно компактнее, потреблять достаточно мало газа-носителя, быть надежными. К колонкам таких приборов предъявляется требование — большая длительность работы без изменения характеристик разделения. Поэтому для промышленных хроматографов количество пригодных сорбентов и жид-

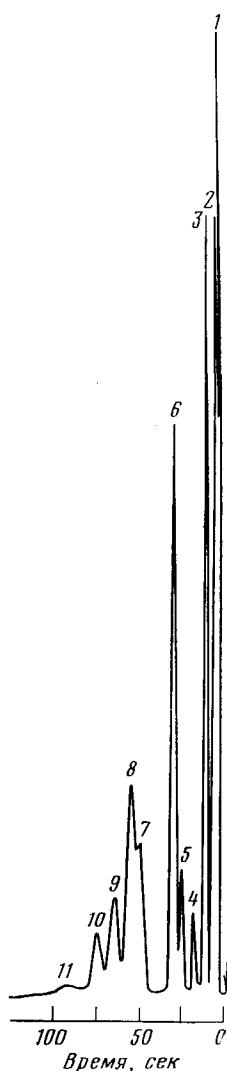


Рис. 12

Рис. 12. Хроматограмма экпрессного разделения углеводородов C_1 – C_4 . Колонка: $0,2\text{ м} \times 0,58\text{ мм}$; скорость газоносителя (водорода) — $40\text{ см}/\text{мин}$; температура — комнатная; 1 — метан, 2 — этилен, 3 — пропан, 4 — *n*-бутан

Рис. 13. Хроматограмма разделения продукта гидрокаталитического крекинга гептана. Металлическая колонка $1,2\text{ м} \times 1,0\text{ мм}$; сорбент-хромосорб Р, 120–150 $\mu\text{м}$, импрегнированный 15% скваланом, 60° , скорость газоносителя (азота) $2,4\text{ см}^3/\text{мин}$. 1 — *n*-гексан; 2 — метилциклогексан; 3 — 2-метилгексан; 4 — 3-метилгексан; 5 — 3-этилпентан; 6 — *n*-гептан

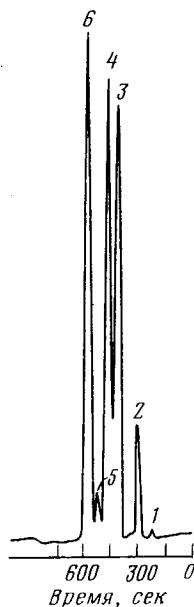


Рис. 13

ких фаз значительно меньше, чем для лабораторных. Для промышленных хроматографов кроме таких характеристик, как чувствительность и погрешность, важным показателем является продолжительность анализа, определяющая возможность получать информацию о составе анализируемой смеси в заданное время.

Капиллярные колонки с насадкой удовлетворяют всем перечисленным требованиям в значительно большей степени, чем обычные насадочные колонки. Высокая удельная эффективность КНК и возможность выполнять анализы при достаточно высокой линейной скорости газоносителя без снижения эффективности разделения позволяет значительно сократить продолжительность анализа. Малое потребление газоносителя и сорбента позволяют применять дефицитные и дорогостоящие

газы-носители и сорбенты, а миниатюрность колонок — создать компактный анализатор, обеспечивающий хорошее термостатирование и возможность гарантировать любую категорию взрывозащиты.

Следует, однако, иметь в виду, что КНК предъявляют к аппаратуре и прежде всего к автоматическому дозатору и детектору определенные требования. Так, если в системе дозирования происходит значительное размывание пробы, то колонка перегружается и ее эффективность снижается⁶⁶. Инерционность детектора должна соответствовать параметрам пика⁸², в противном случае эффективность разделения (видимая) снижается и в результаты измерений вносится большая погрешность.

Разработана⁸¹ соответствующая аппаратура — автоматический дозатор и малоинерционный детектор по теплопроводности, пригодные для работы с КНК, и на их основе создан промышленный автоматический хроматограф «Микрохром» во взрывозащищенном исполнении. Прибор успешно применяется для определения состава ряда производственных смесей непосредственно на технологических установках.

В последнее время при исследовании отдельных стадий разрабатываемых технологических процессов широко применяют автоматизированные микропилотные установки. Одним из наиболее важных показателей при оценке полученных результатов является состав многокомпонентной смеси на выходе из микрореактора. Наиболее пригодным анализатором является компактный и быстродействующий автоматический хроматограф с малым объемом отбираемых проб (что позволяет рассчитывать материальный баланс без учета количества вещества, отбираемого на анализ). Перечисленным требованиям в наибольшей степени отвечает хроматограф с КНК.

Для работы с микропилотной установкой гидрокаталитического крекинга был применен хроматограф Микрохром в нормальном (не взрывозащищенном) исполнении⁸³. Хроматограмма смеси продуктов гидрокаталитического крекинга *n*-гептана приведена на рис. 13.

5. Измерение физико-химических характеристик

Одним из важных направлений использования КНК является определение физико-химических характеристик микрометодом, т. е. при наличии малых количеств веществ и сорбента (реагента). Определение констант скорости на КНК впервые разработано²⁴ на примере реакции изопрена с малеиновым ангидридом в жидкой фазе импульсным хроматографическим микрометодом. Степень превращения определяли по изменению площади хроматографических пиков изопрена (*n*-пентан — внутренний стандарт). Время контакта реагирующих соединений вычисляли по времени удерживания диена с учетом «мертвого» времени хроматографа. Константы скорости реакций, определенные при температурах 42, 48, 56 и 62°, и энергия активации, равная 12,1 ккал/моль, хорошо согласуются с величинами, полученными на обычной колонке⁸⁴.

Преимуществом КНК является возможность использования их (благодаря высокой эффективности) для определения констант скорости быстро протекающих реакций. Специальным расчетом показано²⁴, что величина кинетического коэффициента сорбции и десорбции (внутридиффузионного массообмена) при максимальной степени превращения больше константы скорости в 2·10³ раз (для аналитической колонки это соотношение на порядок меньше). Можно использовать КНК также для определения теплоты адсорбции. Теплоты адсорбции α -бутилена на различных образцах окиси алюминия определены²⁴ на КНК 0,5 м×0,58 мм

в интервале температур от -20° до $+100^{\circ}$. По литературным данным⁸⁵, теплота адсорбции *н*-бутана равна 8,2 ккал/моль; на КНК полученные значения 8,5—8,1 ккал/моль. Следовательно, описанный выше микрометод определения теплот адсорбции является вполне надежным и точным методом.

В заключение отметим, что КНК расширяют возможности газохроматографических исследований как в области анализа, особенно многокомпонентных и трудноразделяемых смесей, так и для измерения физико-химических величин. Применение КНК перспективно и в микрохимии, в частности — для препаративного микроразделения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *M. J. E. Goley, Gas Chromatography*, ed. *V. J. Coares, I. S. Tagerson, H. J. Noebels*, Acad. Press, N. Y., 1958, p. 36.
2. *I. Halasz, E. Heine*, *Nature*, **194**, 971 (1962).
3. *D. H. Desty, J. N. Haresnape, B. H. Whyman*, *Analyt. Chem.*, **32**, 302 (1960).
4. *I. Halasz, Gas Chromatography* 1962, ed. *Van Swaay M.*, Butterworths, London, 1961, p. 133.
5. *I. Halasz, E. Heine, C. Horvath, H.-G. Sternagel*, *Brennstoff-Chemie*, **44**, 387 (1963).
6. *I. Halasz, W. R. Marx*, *Chemie-Ing.-Technik*, **36**, 1115 (1964).
7. *I. Halasz, E. Heine*, Там же, **37**, 61 (1965).
8. *W. Schneider, H. Bruderreck, I. Halasz*, *Analyt. Chem.*, **36**, 1533 (1964).
9. *I. Halasz, E. Heine*, Там же, **37**, 495 (1965).
10. *H. V. Carter*, *Nature*, **197**, 684 (1963).
11. *W. Virus*, *J. Chromatogr.*, **12**, 406 (1963).
12. *M. C. Вигдергауз, Л. В. Андреев*, *Нефтехимия*, **4**, 507 (1964).
13. *M. C. Вигдергауз, Л. В. Андреев*, *Химия и технология топлив и масел*, 1964, № 4, 64.
14. *M. S. Wigdergaus, L. V. Andrejev*, *J. Chromatogr.*, **18**, 226 (1965).
15. *M. S. Wigdergaus, L. W. Andrejev, M. I. Afanasjew*, *Symposium über Gas Chromatographie*, Berlin, 1965, Acad. Verlag, Berlin, 1965, Acad. 565.
16. *Л. В. Андреев, В. М. Образцов, М. Т. Вигдергауз*, Технич. и экономич. информация, сер. Методы анализа, контроля и регулирования производства в химич. и нефтехим. промышлен., НИИТЭХИМ, М., 1965, вып. 3, стр. 8.
17. *M. C. Вигдергауз*, и др., в сб. Газовая хроматография, М., 1970, вып. 2, стр. 70.
18. *A. T. Святошенко, В. Г. Березкин*, *Нефтехимия*, **4**, 938 (1964).
19. *W. G. Berezkin, B. T. Swiatoshenko, L. N. Klementjevskaia*, *V Symposium über Gas Chromatographie* Berlin, 1965, Akad. Verlag, Berlin, 1965, S. 7.
20. *A. T. Святошенко, В. Г. Березкин*, Технич. и экономич. информация, сер. Методы анализа, контроля и регулирования производства в хим. и нефтехим. промышл., НИИТЭХИМ, М., 1965, вып. 1, стр. 19.
21. *В. Г. Березкин*, и др. Научно-технич. совещ. по хроматографическому определению примесей, Тезисы докладов, Ангарск, 1965, стр. 10.
22. *A. T. Святошенко, В. Г. Березкин*, Газовая хроматография, Труды III Всесоюзн. конф. по газовой хроматографии, Дзержинск, 1966, стр. 123.
23. *В. Г. Березкин* и др. Ж. аналит. химии, **21**, 1367 (1966).
24. *A. T. Святошенко*, и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1250.
25. *В. Г. Березкин*, и др., ДАН СССР, **181**, 867 (1968).
26. *C. A. Cramers, J. A. Rijks, P. Boček*, *Clinica Chimica Acta*, **34**, 159 (1971).
27. *Л. А. Школина*, Канд. дисс., ИНХС АН СССР, М., 1975.
28. *А. Ф. Анисимов, В. Г. Березкин, М. А. Журавлева, В. Н. Липавский, В. Ф. Маркелов*, Состояние и перспективы развития газовой хроматографии, IV Всесоюзн. научно-технич. конф., 1973, Баку, Тезисы докладов, М., 1973, стр. 50.
29. *J. F. K. Huber, H. H. Lauer and H. Poppe*, *J. Chromatogr.*, **112**, 377 (1975).
30. *V. G. Berezkin, A. T. Svjatoshenko, L. N. Klementjevskaia*, *Dtsch. Acad. Wiss. Berlin, Kl. Chem., Geol. und Biol.*, 1966, № 2, 453
31. *A. T. Святошенко*, Канд. дисс., ИНХС АН СССР, М., 1968.
32. *J. J. Van Deemter*, и др., *Chem. Eng. Sci.*, **15**, 271 (1956).
33. *W. L. Jones*, *Analyt. Chem.*, **33**, 829 (1961).
34. *J. C. Giddings*, *Dynamics of Chromatography*, part 1, Marcel Dekker, N. Y., 1965.
35. *D. W. Grant*, *Gas-Liquid Chromatography*, Van Nostrand, London, 1971, p. 89.
36. *R. H. Perrett, J. H. Purnell*, *Analyt. Chem.*, **34**, 1336, (1962).
37. *J. Novak, S. Wical, P. Boček*, *J. Chromatogr.*, **53**, 421 (1970).
38. *S. Wicar, J. Novak*, Там же, **53**, 429 (1970).

39. *M. Э. Аэрнов, О. М. Тодес*, Гидравлические и тепловые основы работ аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем, «Химия», Л., 1968, стр. 10.

40. *V. G. Berezkin, L. A. Shkolina, A. T. Svatoshenko*, *J. Chromatogr.*, **99**, 111 (1974).

41. *С. Даль Ногаре, Р. С. Джувет*, Газо-жидкостная хроматография. «Наука», Л., 1966, стр. 104.

42. *J. F. K. Huber, J. A. K. J. Hulsman*. *Anal. Chim. Acta*, **38**, 305 (1967).

43. *J. F. K. Huber*, *J. Chromatogr. Sci.*, **7**, 85 (1969).

44. *J. F. K. Huber*, in *Column Chromatography*, *Chimia Supplementum*, ed. E. Kovâts, Sauerländer, Aarau, 1970, p. 24.

45. *J. F. K. Huber*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **77**, 159 (1973).

46. *F. Bruner, P. Ciccioli, G. Bertoni, A. Liberti*, *J. Chromatogr. Sci.*, **12**, 758 (1974).

47. *F. Bruner, P. Ciccioli, G. Bertoni*, *J. Chromatogr.*, **90**, 239 (1974).

48. *A. T. James, A. J. P. Martin*, *Biochem. J.*, **50**, 679 (1952).

49. *C. Landault, G. Guiochon*, *Gas Chromatography 1964*, ed. A. Goldup, Inst. of Petroleum, London, 1965, p. 121.

50. *P. Rebout*, *Phénomènes de Fluidisation*, Association Française de Fluidisation, Paris, 1954, p. 35.

51. *M. Leda*, *Fluidisation*, McGraw-Hill, N. Y., 1959, p. 10.

52. *J. A. Rijks*, *Characterization of Hydrocarbons by Gas Chromatography. Means of Improving Accuracy*, Drukkerij J. H. Pasman, S.-Gravenpage, 1973, p. 79.

53. *C. A. Cramers, J. Rijks, P. Boček*, *J. Chromatogr.*, **65**, 29 (1972).

54. *J. A. Rijks, C. A. Cramers, P. Boček*, *Chromatographia*, **8**, 481 (1975).

55. *В. Г. Березкин, Н. С. Никитина*, Успехи химии, **40**, 927 (1971).

56. *V. G. Berezkin, L. A. Shkolina*, *J. Chromatogr.*, **119**, 33 (1976).

57. *E. L. Ilkova, E. A. Mistryukov*, Там же, **54**, 422 (1971).

58. *J. F. Sayegh, P. Vestergaard*, *J. Chromatogr.*, **31**, 213 (1967).

59. *D. H. Desty*, *Adv. Chromatogr.*, **1**, 199 (1965).

60. *R. A. Flath, R. F. Forrey*, *J. Agr. Food Chem.*, **18**, 306 (1970).

61. *K. Grob*, *J. Gas Chromatogr.*, **3**, 52 (1965).

62. *K. Grob*, *Beitr. Tabakforsch.*, **3**, 243 (1965).

63. *K. Grob*, *Helv. Chim. Acta*, **48**, 1362, (1965).

64. *В. Г. Березкин, Л. А. Школина, В. Н. Липавский, С. К. Крашениников, А. В. Чернобровов*, Заводск. лаб., **40**, 650 (1974).

65. *В. С. Гавричев*, и др., Нефтереперработка и нефтехимия, 1974, № 6, стр. 29.

66. *В. И. Кулаков, М. Е. Сорокин*, Изв. АН БССР, сер. хим., 1974, № 4, 48.

67. *A. F. Anisimov, V. G. Berezkin, M. A. Zhuravleva, V. N. Lipavsky, V. F. Markelov, L. A. Shkolina*, *J. Chromatogr.*, **111**, 409 (1975).

68. *A. Klinkenberg*, in *Gas Chromatography 1960*, ed. R. P. W. Scott, Butterworths, London, 1960, p. 182.

69. *В. Н. Липавский*, Измерительная техника, 1973, № 6, стр. 71.

70. *Л. А. Школина, Е. Е. Кугучева, В. Г. Березкин, О. А. Артемова*, Заводск. лаб., **41**, 787 (1975).

71. *F. Bruner, P. Ciccioli, E. Brancaleoni, A. Longo*, *Chromatographia*, **8**, 503 (1975).

72. *В. Г. Березкин, Л. А. Школина*, Ж. анализ. химии, **28**, 1838 (1973).

73. *Л. А. Школина*, Нефтехимический синтез и высокомолекулярные соединения, Сб. работ молодых ученых, «Наука», М., 1973, стр. 355.

74. *А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб*, Нефтехимия, **3**, 135 (1963).

75. *A. J. P. Martin, R. L. M. Syngle*, *Biochem. J.*, **35**, 1358 (1941).

76. *А. Кейлеманс*, Хроматография газов, ИЛ, М., 1959, стр. 198.

77. *В. Г. Березкин, О. Л. Горшунов*, Ж. физ. химии, **42**, 2587 (1968).

78. *В. П. Пахомов, Л. И. Буданова, В. Г. Березкин, Л. А. Школина*, Всесоюзн. совещ. по аналитическому контролю производства лекарственных и фармацевтических препаратов, Тезисы докладов, Пермь, 1974, стр. 60.

79. *В. П. Пахомов, Л. И. Буданова, В. С. Горшановский*, Научно-технич. сб. ЦБНТИМ Медпрома, сер. Химико-фармацевтическая пром-сть, 1974, вып. 3, стр. 14.

80. *R. E. Kaiser*, *J. Chromatogr.*, **112**, 455 (1975).

81. *S. Cirendini, J. Guillemin, J. Vermont, J. C. Gressin*, Там же, **84**, 21 (1973).

82. *В. И. Калмановский, А. А. Жуховицкий*, Тезисы докл. III Всесоюзн. конф., Дзержинск, 1966, стр. 93.

83. *В. Н. Липавский, В. Г. Березкин* и др., в сб. Автоматизация и контрольно-измерительные приборы, ЦНИИТЭНефтехим, М., 1973, № 9, стр. 18.

84. *D. Greig, J. J. Shipman, R. B. Towler*, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2885 (1961).

85. *S. A. Green, H. J. Pust*, *J. Phys. Chem.*, **62**, 55 (1958).