

УДК 543.544

© 1990 г.

РЕГУЛИРОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ, СЕЛЕКТИВНОСТИ И ЕМКОСТИ В ОДНОКОЛОНОЧНОЙ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Лунский М. Х.

Обобщен литературный материал по одной из ключевых проблем, связанной с регулированием в широких пределах эффективности разделения компонентов сложных смесей в одноколоночной капиллярной газовой хроматографии, селективности и емкости капиллярных колонок. Способы варьирования этих важнейших параметров газохроматографического опыта, основанные на выборе капиллярных колонок различных типов и изменении условий проведения эксперимента, рассмотрены во взаимосвязи и в аспекте влияния на эксплуатационные характеристики капиллярных колонок и продолжительность анализов. Отмечены достоинства, недостатки и области применения различных способов варьирования параметров эффективности, селективности и емкости и указаны пути их дальнейшего улучшения в капиллярной газовой хроматографии.

Библиография — 291 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение		619
II. Эффективность разделения в одноколоночной капиллярной газовой хроматографии и способы ее повышения		620
III. Влияние различных факторов на селективность и емкость капиллярных колонок		626
IV. Заключение		641

I. ВВЕДЕНИЕ

Капиллярная газовая хроматография (КГХ) получила широкое распространение прежде всего как метод анализа многокомпонентных смесей. В последние годы этим методом исследуют сложные смеси, которые включают сотни и тысячи компонентов, относящихся к различным классам химических соединений, температуры кипения которых иногда различаются даже на сотни градусов [1—21]. Анализ таких смесей часто осложняется тем, что содержание определяемых компонентов в них изменяется в весьма широких пределах от микроколичеств до единиц и десятков процентов [1—6, 9—13, 16].

В связи с указанными особенностями анализируемых образцов можно выделить три основные группы проблем, существующих на современном этапе развития КГХ.

Первая группа проблем связана с разрешающей способностью колонок, надежностью результатов анализа и чувствительностью метода, и ее решение ищут на пути улучшения показателей эффективности, селективности и емкости, а также использования высокочувствительных детекторов и усовершенствования способов ввода пробы в хроматограф [1—8, 12, 14, 16, 20—46]. Проблемы, относящиеся ко второй группе, заключаются в идентификации широкой гаммы компонентов, концентрации многих из которых крайне низки [7, 8, 12, 15, 16, 35, 45, 47—49]. От решения этих двух групп проблем неотделимы вопросы совершенствования и разработки новых способов обработки хроматографической информации, позволяющих повысить как надежность идентификации компонентов и их количественного определения, так и детальность получаемых данных о составе [17—19, 50—54]. Третья группа проблем касается

разработки и применения многоколоночных газохроматографических систем, позволяющих сократить общую продолжительность определений, не ухудшая надежности и детальности получаемой информации [7—13, 16, 18, 55—66]. В ряде случаев применение таких систем позволяет существенно повысить чувствительность определений микропримесей благодаря вводу больших объемов проб [11—13, 62].

В настоящем обзоре рассмотрены проблемы повышения эффективности разделения в одноколоночной КГХ, селективности и емкости капиллярных колонок (КК). На самом деле задача сводится не к оптимизации каждой из указанных характеристик, а к оптимизации коэффициента разделения R_s . Во многих случаях требования к отдельным параметрам могут противоречить друг другу, т. е. улучшение одной характеристики может приводить к одновременному ухудшению другой. Однако с целью упрощения систематизации представляется целесообразным рассмотреть оптимизацию каждой из этих характеристик в отдельности.

II. ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ В ОДНОКОЛОНОЧНОЙ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И СПОСОБЫ ЕЕ ПОВЫШЕНИЯ

Капиллярная газовая хроматография берет свое начало с выдающегося открытия в 1956—1957 гг. Голеем открытых КК, внутренняя поверхность которых покрыта слоем неподвижной жидкой фазы (НЖФ) [1, 3, 6, 35, 67—69]. Это открытие ознаменовало качественно новый крупный шаг в направлении резкого повышения эффективности газохроматографического разделения вообще. Уже в первых работах, в которых использовали преимущественно металлические, пластмассовые и стеклянные КК с внутренним диаметром $d_c = 0,2 \div 0,5$ мм были показаны широкие потенциальные возможности метода КГХ, вытекающие из высокой пропускной емкости КК и их большой удельной эффективности [1, 3, 6, 35, 67—71]. При использовании КК даже очень большой длины (100 м и более) отпадает необходимость в чрезмерно высоких входных давлениях, что на практике позволяет реализовать очень высокую эффективность разделения, достигающую миллиона теоретических тарелок (т. т.) и более [1, 3, 6, 35, 67—71]. Уникальные возможности КГХ как мощного метода тонкого разделения сложных смесей особенно ярко демонстрирует полученная на КК (300 м \times 0,5 мм) со скваланом хроматограмма бензина с 378 разделенными пиками [14, 15]. Лишь 17 из них принадлежат неидентифицированным компонентам. Указанная хроматограмма является наиболее полной из всех известных на сегодняшний день хроматограмм бензинов.

1. Способы повышения эффективности разделения, основанные на применении капиллярных колонок различных типов

а) Обработка внутренней поверхности стеклянных КК

На начальных этапах развития КГХ удельная эффективность КК составляла 1000—2000 т. т./м [1, 3, 6, 67—71]. Разработка различных способов предварительной обработки внутренней поверхности стеклянных КК (деактивация, обработка поверхностно-активными веществами, химическое модифицирование, придание поверхности шероховатости, создание промежуточного слоя из полимерных материалов, углерода и соли и др.) [1—3, 6, 21, 35, 68, 72—89] позволила повысить удельную эффективность стеклянных КК до 3000—4000 т. т./м. Это связано с формированием как при статическом, так и при динамическом нанесении устойчивой и равномерной пленки НЖФ и с уменьшением адсорбционной и каталитической активности внутренней поверхности КК по отношению к весьма полярным соединениям [1, 3, 6, 21, 35, 68, 69, 72—86, 88, 90]. Метод КГХ на стеклянных КК стал весьма эффективным способом разделения компонентов табачного дыма [1, 3, 91], смесей различных аминокислот и их энантиомеров [1, 4, 75, 92], жирных кислот [1, 88, 91],

спиртов [75, 91], эфиров [6, 88], аминов [75], стероидов [1, 3, 4, 77, 88], компонентов, определяющих запах и вкус различных пищевых продуктов и вин [1, 3, 4, 49, 85, 88, 93], смесей пестицидов [1, 3, 35, 85, 88], различных производных сахаридов [1, 88] и других сложных смесей [1, 3, 4, 6, 35, 49, 68, 69, 74—80, 85, 88, 90—94]. Наглядным подтверждением возросших возможностей КГХ может служить полученная на стеклянной КК (145 м \times 0,32 мм) с эмульфором ON 870 в режиме линейного программирования температуры (1°С/мин от 25 до 190°С) хроматограмма средней фракции сигаретного дыма, содержащей более 3000 компонентов разнообразной химической природы (углеводороды, кислоты, основания, полиспирты, кетоны и др.), которые регистрируются в виде 1000 пиков [91]. Совершенно очевидно, что для достоверной идентификации компонентов столь сложной смеси необходимо применять комплексный подход с использованием нескольких различающихся по селективности колонок и детекторов [7, 8, 12, 13, 16, 35, 91].

Широкому распространению стеклянных КК способствовали такие факторы, как возможность приготовления в лабораторных условиях стеклянных капилляров с чистой внутренней поверхностью и легкостью визуального контроля процесса нанесения на нее пленки НЖФ. Большое значение при эксплуатации стеклянных КК в условиях высоких температур приобретает также возможность наблюдения за стабильностью пленки НЖФ и легкость определения участка, на котором необратимо осаждаются высокомолекулярные соединения, содержащиеся в анализируемых пробах. Тем не менее область применения стеклянных КК ограничена, поскольку существует остаточная адсорбционная активность поверхности по отношению к целому ряду химических соединений, что в значительной степени определяется типом стекла и способом его обработки; кроме того, механическая прочность стеклянных КК слишком мала [1, 3, 6, 74, 75].

б) Использование кварцевых КК

Новое перспективное направление в развитии КГХ связано с использованием гибких КК из плавленого кварца, имеющих $d_c=0,05\div0,32$ мм и толщину стенки 40—70 мкм [20, 27, 28, 34, 35, 39, 40, 68, 86, 95—109]. Эти КК характеризуются высокой механической прочностью на изгиб, что в сочетании с низкой адсорбционной и каталитической активностью их внутренней поверхности привело в последние годы к интенсивному вытеснению стеклянных КК кварцевыми [20, 27, 28, 34, 35, 86, 95—110]. Удельная эффективность таких колонок при внутреннем диаметре $d_c=0,2$ мм приближается к 5500 т.т./м [109, 110] и они могут применяться для анализа смесей, содержащих сильно полярные и легко адсорбирующиеся соединения (полиароматические углеводороды (ПАУ)) [4, 100, 107—110], спирты [27, 28, 103, 109], фенолы [97, 109], кислоты [97, 98, 103, 109], эфиры [27, 28, 97, 98, 103, 109], анилины, амины и другие нитросоединения [97, 109], пиридины и хинолины [100, 103], пептиды и другие вещества, входящие в состав биологических объектов [4, 111], компоненты лекарственных средств [28, 107], компоненты определяющие вкус и запах пищевых¹ и косметических средств [27, 28] и многие другие соединения [4, 105, 106, 111]). В силу их малой каталитической активности кварцевые КК успешно используются для разделения различных лабильных соединений [97, 105, 111].

в) Эффективность разделения на КК малого диаметра

В практике КГХ все шире находят применение КК с малым внутренним диаметром ($d_c=0,035\div0,1$ мм) [6, 96, 104, 112, 113]. Как показали исследования [104], высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ), измеренная по *n*-пентадекану на 10-метровой кварцевой КК ($d_c=0,1$ мм) с фенилметилсилоксаном при средней линейной скорости газа-носителя, отвечающей минимуму кривой Ван-Деемтера, составляет

¹ Aishima T., Ozawa Y.//Chromatographia. 1989. V. 28. P. 405.

0,105 мм, что лишь в 1,08 раза превосходит высоту 0,097 мм, рассчитанную по формуле

$$H_{\min} = \frac{d_c}{2} \sqrt{\frac{1 + 6k' + 11(k')^2}{3(1 + k')^2}} \quad (1)$$

для теоретически минимальной величины ВЭТТ [32, 114] (коэффициент емкости (извлечения) k' при толщине пленки НЖФ $d_c = 0,17$ мкм и температуре КК $t_{\text{КК}} = 143^\circ\text{C}$ равен 6,5). На 70-метровой КК с $d_c = 0,05$ мм величина ВЭТТ составила 0,066 мм [96].

Для коротких КК малого диаметра с высокой удельной эффективностью характерно смещение минимума кривой Ван-Деемтера в область больших линейных скоростей газа-носителя (50—70 см/с), что вместе с малым количеством НЖФ в таких колонках создает реальную основу для значительного увеличения скорости анализа и повышения чувствительности определений [6, 96, 104, 112, 115]. Для экспрессного разделения целесообразно использовать в качестве газа-носителя водород [116]. В области высокоскоростной КГХ на полых КК пока недостижим рекорд, 2 с, достигнутый при разделении 15 компонентов на КК (1,2 м × 0,035 мм) с эффективностью 7000 т. т. [115]. Полагают, что в перспективе возможно создание высокоскоростного анализатора с КК длиной несколько сантиметров и диаметром 1 мкм [117]. Помимо высоких показателей скорости анализа, удельной эффективности и чувствительности определений, несомненным достоинством КК малого диаметра является низкий уровень потерь НЖФ, обеспечивающий стабильность их работы в течение длительного времени [96, 113]. Низкий уровень шумов позволяет использовать КК малого диаметра для высокотемпературных анализов и определения следовых количеств веществ [113]. Тем не менее эксплуатация КК малого диаметра сопряжена с трудностями, вытекающими из их малой сорбционной емкости, в связи с чем величина пробы в расчете на один компонент составляет всего 0,02—1 нг для КК с $d_c = 0,05$ мм [112] и ~8 нг для КК с $d_c = 0,1$ мм [104], а также из высоких требований к инерционности регистрирующей аппаратуры. Ограничения, связанные с необходимостью высокого входного давления, можно преодолеть путем создания вакуума на выходе из КК, что в свою очередь благоприятствует использованию в качестве детектора масс-спектрометра [104].

Широкому распространению в настоящее время КК малого диаметра препятствуют также трудности, возникающие при нанесении вязких высокотемпературных НЖФ. В какой-то мере это относится и к КК с диаметром $d_c = 0,1 \div 0,25$ мм. Применение статических способов приготовления КК с использованием традиционных растворителей с температурами кипения *n*-пентана ($t_{\text{кип}} = 36,07^\circ\text{C}$) и выше не всегда обеспечивает получение КК с высокой удельной эффективностью и воспроизводимыми значениями других газохроматографических параметров. Это связано в значительной степени с необходимостью использования относительно высоких давлений для заполнения КК раствором НЖФ в подходящем растворителе и специальных приемов последующей герметизации концов КК, не всегда полностью исключающих образование пузырьков газа и паров растворителя [1, 3, 88]. Определенный интерес представляет описанный в недавно опубликованной работе² новый способ статического нанесения неполярных и слабополярных НЖФ на стенки КК, внутренний диаметр которых может быть по утверждению авторов меньше 0,1 мм. Особенности этого способа является использование в качестве растворителя НЖФ *n*-бутана ($t_{\text{кип}} = -0,5^\circ\text{C}$) и герметизация одного из концов КК путем замораживания раствора НЖФ в *n*-бутане жидким азотом, находящимся в закрытом пузырьке, в который может поступать газообразный азот при давлении 2 атм. При применении способа полностью исключается образование пузырьков газа на границе между жидким и твердым растворами. Удаление растворителя (*n*-бутана) из

² Yin H. F., Huang A. J., Sun Y. L. // Chromatographia. 1989. V. 28. N 5/6. P. 313.

**Характеристики некоторых кварцевых капиллярных колонок, приготовленных
новым статическим методом**

$L, \text{ м}$	$d_c, \text{ мм}$	НЖФ	$t, ^\circ\text{C}$	k' (измерено по $n\text{-C}_{12}$)	$n, \text{ т. т./м}$ (изме- рено по $n\text{-C}_{12}$)	Эффективность нанесения, %
14	0,25	SE-54	130	14,4	3900	89
10	0,25	SE-54	130	11,1	3860	87
30	0,25	SE-54	120	9,0	4200	92
25	0,22	SE-30	120	11,5	4270	92
14	0,22	SE-30	120	9,6	4500	89
25	0,22	SE-30	120	3,9	4650	84
12	0,10	SE-54	140	5,2	9310	79
12	0,10	SE-54	120	5,8	8600	73
12	0,10	OV-1	120	5,3	9100	77

КК осуществляется при комнатной температуре и атмосферном давлении. Разработанный способ позволяет практически в 100% случаев получать КК с заданными свойствами при одновременном (по сравнению с традиционными статическими способами) сокращении продолжительности процедуры их приготовления. В частности, продолжительность приготовления кварцевой КК (25 м×0,25 мм) при 30°С составляет не более 5 ч и существенно сокращается (до десятков минут) при переходе к КК меньшего диаметра. Другие преимущества нового способа приготовления КК видны из таблицы, в которой приведены газохроматографические параметры кварцевых КК с различными геометрическими характеристиками (длина L и внутренний диаметр d_c) и различными НЖФ. Из таблицы видно, в частности, что измеренная по пику n -тридекана удельная эффективность кварцевых КК малого диаметра ($d_c=0,10$ мм) близка к 10 000 т. т./м. Следует ожидать, что новый статический способ приготовления КК любого диаметра приведет к более широкому применению их в газохроматографической практике.

г) Влияние толщины пленки НЖФ на эффективность разделения

Уменьшение толщины d_f пленки НЖФ в КК позволяет не только сократить продолжительность анализа и понизить его температуру, но и увеличить эффективность разделения благодаря снижению вклада внутридиффузионного сопротивления и сопротивления массообмену на межфазных границах. Это непосредственно вытекает из уравнения Кана для ВЭТТ в открытых КК, которое, в отличие от известного уравнения Голя, учитывает сопротивление массопередаче на межфазных границах [3, 6, 118, 119]:

$$H = \frac{2D_g}{\bar{u}} + \frac{1 + 6k' + 11(k')^2}{24(1 + k')^2} \frac{\bar{u}d_c^2}{4D_g} + \frac{2k'}{3(1 + k')^2} \frac{d_f^2 \bar{u}}{D_l} + \frac{2k'd_f}{(1 + k')^2 k_d} \quad (2)$$

Здесь \bar{u} — средняя линейная скорость газа-носителя, D_g и D_l — соответственно коэффициенты молекулярной диффузии молекул сорбата в газовой и жидкой фазах; k_d — константа скорости десорбции вещества с поверхности. Первый член этого уравнения описывает вклад в размывание хроматографической полосы продольной диффузии молекул сорбата в газовой фазе, второй член характеризует вклад динамической диффузии, третий и четвертый члены, в которые входит величина d_f , передают соответственно сопротивление массопередаче в пленке НЖФ и сопротивление массообмену на межфазных границах, что эквивалентно некоторому отклонению от состояния равновесия.

Наличие третьего и четвертого членов уравнения (2) указывает на сильную зависимость эффективности разделения от толщины пленки НЖФ. Роль толщины пленки возрастает при \bar{u} , превышающих оптимальную скорость u_{opt} , которая отвечает минимуму кривой Ван-Деемтера. В целом же влияние d_f на качество разделения компонентов носит го-

раздо более сложный характер и зависит от коэффициента емкости k' [1, 3, 6, 118, 120]. Следует отметить также, что уменьшение d_s таит в себе опасность перегрузки КК [104, 112].

д) Эффективность микронасадочных КК

По сравнению с полыми КК большими преимуществами в отношении удельной эффективности разделения, емкости и экспрессности определения обладают микронасадочные кварцевые капиллярные колонки (МНККК), имеющие $d_c = 0,15 \div 0,5$ мм и диаметр частиц сорбента 5—100 мкм [121—127]. Использование кварцевых КК с гладкими стенками существенно упрощает заполнение колонки сорбентом [121—124, 126], что позволяет достичь равномерной упаковки последнего. Наряду с малым зернением насадки, малым внутренним диаметром МНККК и инертностью их внутренней поверхности, это обстоятельство предопределяет высокую удельную эффективность МНККК, которая при диаметре частиц сорбента 7,5 мкм может достигать 30 тыс. т.т. [121—125]. Высокая удельная эффективность МНККК позволяет использовать на практике короткие колонки, длина которых, как правило, измеряется десятками сантиметров, что, в свою очередь, позволяет экономить дефицитные и дорогостоящие сорбенты. Важной положительной особенностью МНККК является весьма слабая зависимость ВЭТТ от \bar{u} при $\bar{u} > u_{\text{опт}}$ [121—123, 125], особенно при размере частиц сорбента меньше 0,1 мм. Это позволяет существенно ускорить определение. Применение МНККК, способствующее миниатюризации оборудования, обеспечивает сохранение всех преимуществ полых кварцевых КК, а именно их гибкость, механическую прочность, адсорбционную и химическую инертность [121—126].

е) Влияние длины КК на общую эффективность разделения

Радикальным способом повышения общей эффективности КК является увеличение их длины. Как было показано [116, 128], короткие КК всегда имеют меньшую ВЭТТ, чем длинные колонки с идентичными свойствами. Это связано с большим изменением скорости газа-носителя по длине КК. Поэтому рост числа теоретических тарелок по мере увеличения длины КК не подчиняется закону прямой пропорциональности. На практике чаще всего применяют КК, длиной не более 50—100 мм [1, 6, 15, 17—21, 27—46, 52—89, 92—109, 111—120, 128, 129]. Дальнейшее увеличение длины КК нецелесообразно ввиду увеличения общей продолжительности анализа и уменьшения чувствительности определений из-за диффузионного размывания хроматографических полос. Особенно неоправданным является увеличение длины КК при проведении анализов на КК малого внутреннего диаметра (0,035—0,1 мм) и на МНККК, поскольку оно приводит к многократному повышению входного давления и соответственно повышает требования к используемой аппаратуре, а также вызывает большие перепады давления по длине КК, что в конечном счете снижает общую удельную эффективность разделения [96, 104, 112, 115, 116, 121—124, 128]. Кроме того большая продолжительность анализа на длинных КК и необходимость повышения температуры колонки создают определенные трудности при исследовании смесей веществ с широким интервалом температур кипения, малолетучих веществ, а также смесей, содержащих термически лабильные и реакционноспособные соединения [1, 3, 6, 116, 118].

ж) Эффективность КК некруглого сечения

В последние годы усилился интерес к полым КК с прямоугольным поперечным сечением [3, 88, 90, 130—138], стенки которых покрыты тонкой пленкой НЖФ. Применение таких колонок обеспечивает в определенных условиях значительное увеличение эффективности разделения по сравнению с КК круглого и эллиптического сечения. Это связано,

прежде всего, с существенным уменьшением вклада в величину ВЭТТ динамической дисперсии, обусловленной неравномерностью распределения скоростей газа-носителя по сечению открытой КК в ламинарном потоке. Эти теоретические положения [132—138] нашли убедительное экспериментальное подтверждение при сравнении эффективности КК, обладающих поперечным сечением разной формы, но одинаковой площади [133, 135, 137]. В частности, показано [136, 137], что эффективность КК с различной формой поперечного сечения зависит от коэффициента емкости k' и от соотношения сторон a и b прямоугольного сечения. Так, эффективность прямоугольной КК быстро растет при увеличении a/b и становится выше эффективности цилиндрической КК при $a/b > 3,5$ (если $k' = 0$) и $a/b > 2$ (если $k' = 2$). Определенный теоретический и практический интерес представляет также изучение влияния на эффективность разделения изменения площади поперечного сечения КК по длине [132].

2. Способы повышения эффективности разделения, основанные на изменении параметров газохроматографического опыта

Общим недостатком всех указанных способов повышения эффективности в одноколоночных газохроматографических системах является необходимость замены КК, что создает определенные экспериментальные неудобства.

а) Влияние природы газа-носителя, его средней линейной скорости и среднего давления на эффективность разделения

Среди способов повышения эффективности разделения без замены КК следует отметить вполне доступные способы, основанные на варьировании природы газа-носителя, его средней линейной скорости и среднего давления [1, 3, 6, 115, 118, 119]. Первые два способа позволяют изменять эффективность разделения лишь в узких пределах, особенно при $\bar{u} > u_{\text{опт}}$ [118, 119]. Увеличение же среднего давления газа-носителя от 1 до 10 атм приводит к уменьшению N_{min} на 55% при одновременном смещении минимума кривой Ван-Деемтера в область малых линейных скоростей [115], вследствие чего возрастает продолжительность анализа. Применение высокого давления также создает экспериментальные трудности, и все это вместе взятое делает указанный способ малоэффективным.

б) Использование парообразных подвижных фаз

Заслуживает внимания способ повышения эффективности разделения, основанный на использовании в КК парообразных подвижных фаз, содержащих летучие полярные вещества [3, 6, 16, 122, 139—144]. Высокая эффективность разделения этим способом впервые была достигнута с использованием паров воды [3, 140]. Пары воды в качестве модифицирующей добавки были впоследствии успешно использованы и в ряде других работ [141, 144]. Подавление адсорбционной активности стенок КК, способствующее формированию симметричных пиков и повышению эффективности разделения компонентов, можно осуществлять и путем постоянной подачи паров других полярных веществ, таких, как аммиак [139], формамид [143], муравьиная кислота [143] и т. п. соединения, которые, как и вода, практически не дают сигнала при использовании наиболее распространенного пламенно-ионизационного детектора (ПИД). Введение указанных соединений в газ-носитель, приводящее к уменьшению роли как обратимой, так и необратимой адсорбции соединений, позволяет также существенно повысить надежность количественного анализа исследуемых смесей и воспроизводимость параметров удерживания их компонентов [122].

в) Влияние способа ввода пробы и внеколоночных эффектов на эффективность разделения

Эффективность разделения в КГХ в очень сильной степени зависит от способа ввода пробы в хроматограф [1—3, 6, 22—24, 27—32, 35, 36, 38, 88, 93, 144, 146]. Для достижения максимальной эффективности КК необходимо устранить или свести к минимуму неблагоприятные последствия различных внеколоночных эффектов, приводящих к дополнительному размыванию пробы в испарителе хроматографа и его коммуникациях перед КК [1, 3, 6, 22, 29, 36, 38, 88, 145, 146]. Важно также исключить перегрузку КК компонентами пробы, что неизбежно приводит к потере эффективности разделения [1, 3, 6, 22, 23, 29, 88, 104, 112, 118, 119]. Указанным требованиям в значительной степени удовлетворяют следующие способы ввода пробы: 1) способ, основанный на делении потока газа-носителя при температуре испарителя, равной или большей температуры кипения наименее летучего компонента пробы [1, 3, 6, 23, 88, 104, 112]; 2) способ, в основе которого лежит так называемый «эффект растворителя» [1, 93, 145, 146]; 3) различные модификации способа, предусматривающего криогенное фокусирование компонентов на начальном участке КК [3, 25, 26, 28, 35—38, 147—152]. Высокая эффективность разделения наблюдается также при использовании некоторых вариантов способа холодного ввода пробы в КК [31, 32, 153]. Большие возможности открывает применяемый в последнее время способ ввода жидкой пробы в режиме программирования температуры инжектора [29—33], который объединяет достоинства способов с делением потока газа-носителя и холодного ввода.

Использование малоинерционных ионизационных детекторов и масс-спектрометров [3, 12, 17, 21, 68, 69, 118, 119, 153], а также усовершенствование способов их соединения с КК [3, 21, 36] практически полностью исключает потерю эффективности разделения на выходе из КК [3, 12, 36, 68, 118, 119, 153].

К способам ввода пробы предъявляют также высокие требования в отношении надежности количественного анализа [1, 3, 23, 29, 31—34, 37, 38, 113, 129, 149, 150, 153, 154], высокой чувствительности определений [1, 3, 6, 23, 28, 30, 33, 35, 37, 129, 145—148, 151, 152, 155] и высокой стабильности работы КК в течение длительного времени [23, 32].

III. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ И ЕМКОСТЬ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК

Высокая эффективность является необходимым, но не достаточным условием качественного разделения компонентов с близкими физико-химическими свойствами. Это видно из фундаментального уравнения Пернелла [1, 120, 122].

$$R_s = \frac{\sqrt{n}}{4} \frac{\alpha - 1}{\alpha} \frac{k'}{k' + 1}, \quad (3)$$

которое устанавливает связь критерия разделения³ R_s [1, 6, 119, 122], характеризующего степень полноты разделения двух компонентов, не только с кинетическим параметром (числом т. т. n , измеренным по второму компоненту), но и с равновесными параметрами хроматографического процесса — коэффициентом селективности α [1, 16, 122] и коэффициентом емкости k' [1, 88, 122], рассчитанным по второму компоненту.

Коэффициент селективности $\alpha \geq 1$, представляющий собой отношение приведенных⁴ времен (объемов) удерживания двух разделяемых ком-

³ Для величины R_s иногда используют понятие «величина разрешения» [88] или «степень разделения» [3, 35, 157].

⁴ Под приведенными величинами будем понимать, как это принято в работах [6, 16, 157], равновесные характеристики газохроматографического процесса, для расчета которых используют величины, получаемые путем вычитания из времени t_R газохроматографического удерживания времени t_0 удерживания несорбирующегося компонента.

понентов [1, 3, 16, 88, 122], определяется парциальными давлениями p_1^0 и p_2^0 паров этих компонентов и их коэффициентами активности γ_1 и γ_2 в растворе применяемой НЖФ [16, 35, 156]:

$$\alpha = \frac{p_1^0}{p_2^0} \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (4)$$

В литературе для величины α также принят термин «коэффициент разделения» [3, 88] и «фактор разделения» [1].

Коэффициент емкости k' зависит от константы распределения K_L компонента между жидкой и газовой фазами и отношения их объемов $\beta = V_g/V_L$ [1, 3, 6, 118]:

$$k' = K_L/\beta. \quad (5)$$

Отметим, что в литературе для величины k' можно встретить термины «коэффициент извлечения» [1, 3, 88, 118, 122] и «отношение распределения» [3]. Это связано с тем, что коэффициент емкости k' является мерой того, насколько долго молекулы данного компонента находятся в неподвижной фазе относительно времени t_0 их нахождения в газовой фазе ($k' = (t_R - t_0)/t_0 = t_R'/t_0$). Другими словами k' — отношение емкостей неподвижной и подвижной фаз.

Анализ простых соотношений (4) и (5) указывает на некоторые возможные пути регулирования селективности и емкости в газохроматографических системах с одной КК при анализе сложных смесей, содержащих трудноразделяемые пары и группы компонентов.

Все известные способы регулирования селективности и емкости в таких системах можно разделить на две большие группы. Первая не связана с заменой КК [1, 3, 16, 35, 118, 119, 122], а вторая предусматривает подобную замену [1, 3, 7, 8, 16]. Факторы, от которых зависит селективность разделения компонентов, так или иначе влияют на коэффициент емкости k' . Обратное утверждение не всегда верно, поскольку при изменении геометрических параметров КК (L , d_c , d_f) фактор разделения α может оставаться неизменным, если роль адсорбционных эффектов на границах раздела фаз в системе ничтожно мала [122].

1. Способы регулирования параметров селективности и емкости без замены капиллярной колонки

а) Изменение температурного режима проведения анализов

Наиболее простой и доступный способ варьирования в широких пределах селективности и емкости состоит в изменении температурного режима газохроматографического процесса [1, 3, 15—19, 21—35, 87, 118, 119]. Но при анализе сложных смесей, состоящих из химических соединений различных классов, которые характеризуются различной температурной зависимостью параметров удерживания, этот способ не всегда является эффективным, так как улучшение степени разделения одних пар соединений может сопровождаться ухудшением степени разделения других пар [1, 17—19, 158]. В ряде случаев изменение температуры КК изменяет и последовательность элюирования соединений, отличающихся по типу и числу функциональных групп и скелету молекулы [1, 17—19, 158].

Рабочая температура КК влияет не только на селективность и емкость, ее изменение открывает дополнительные возможности для групповой идентификации компонентов сложных смесей, поскольку температурный коэффициент индекса удерживания dI/dt зависит от структуры молекулы и класса соединений, к которому относится идентифицируемый компонент [1, 15, 16, 17—19, 47—48, 157—169].

Следует отметить, что понижение температуры КК обеспечивает определенный выигрыш в отношении селективности при разделении соединений с близкими значениями dI/dt . При понижении температуры в

соответствии с уравнением (5) одновременно увеличивается коэффициент извлечения k' по закону, близкому к экспоненциальному, что неизбежно приводит к резкому увеличению продолжительности анализа [1, 118, 119]. По этой причине анализ смесей соединений, относящихся к одному и тому же гомологическому ряду и имеющих существенно разные температуры кипения, проводят в режиме программирования температуры КК, что позволяет не только резко сократить продолжительность разделения, но и значительно повысить чувствительность определений [1, 3—6, 15, 21, 44, 53, 87, 98, 108, 118, 119, 157, 168, 170, 171]. Программирование температуры имеет и некоторые неблагоприятные последствия, связанные прежде всего с неудовлетворительной воспроизводимостью параметров удерживания, используемых для идентификации компонентов [6, 15, 47, 48, 116, 172], возможным разложением анализируемых веществ, ухудшением стабильности работы КК под влиянием непродолжительного действия высоких температур [1, 6, 88, 118] и неполной реализацией потенциальной эффективности КК [1].

б) Влияние состава газа-носителя и его давления

В некоторых случаях эффективным способом регулирования селективности и емкости КК является варьирование состава газа-носителя путем добавления в него различных летучих легко адсорбирующихся полярных веществ [3, 16, 122, 141]. Эти вещества, избирательно растворяясь в НЖФ и адсорбируясь на различных активных центрах КК, изменяют ее емкость и селективность по отношению как к полярным, так и неполярным соединениям [3, 16, 122, 141].

Пределы варьирования селективности и емкости КК при изменении состава подвижной фазы могут быть существенно расширены путем изменения давления подвижной фазы. Повышение давления приводит к росту влияния неидеальности газовой фазы на растворимость компонентов в НЖФ и на характеристики удерживания [16, 142, 173, 174]. Таким образом, рассматриваемый способ позволяет изменять селективность и емкость КК в широких пределах, регулируя давление в КК и состав как подвижной, так и неподвижной фаз. Это достижимо при использовании парагазовых смесей в условиях, когда неподвижная фаза способна сильно сорбировать пар.

При использовании парообразных подвижных фаз с модифицирующими полярными добавками повышаются не только селективность и емкость КК, но и, как отмечено выше, эффективность разделения и надежность результатов качественного и количественного анализа сложных смесей [3, 6, 16, 35, 122, 139—144]. Важным фактором является увеличение чувствительности определения при одновременном сокращении продолжительности анализа благодаря уменьшению вклада адсорбционных источников удерживания в общее удерживание сорбатов [122] и увеличению скорости газа-носителя.

Следует отметить, что повышение селективности при изменении давления газа-носителя в КК достигается даже без введения в газ-носитель полярных добавок. Это особенно характерно для аргона и диоксида углерода, отличающихся существенной неидеальностью при повышенных давлениях [16, 141, 142, 173, 175]. Данный способ варьирования селективности КК представляет дополнительный интерес с точки зрения групповой идентификации компонентов, поскольку величина $dl/d\bar{p}$, характеризующая изменение индекса удерживания l в зависимости от среднего давления \bar{p} в КК, специфична для определенных групп соединений и связана со значением второго вириального коэффициента в уравнении газового состояния [1, 173, 175]. Изучение закономерностей удерживания различных ароматических сорбатов, от бензола до 1,2,3,4-тетраметилбензола (всего 31 соединение), на КК эффективность 150—200 тыс. т. т. с полиэтиленгликолем 400 при 80°С показало, что величина $dl/d\bar{p}$ изменяется в этом ряду в пределах 1,0—1,5 ед. индекса/атм [173] (диапазон изменения давления Ar и CO₂ составил 1,2—30 атм).

в) Способ последовательного изменения селективности и емкости

Заслуживает внимания способ последовательного изменения селективности и емкости, основанный на непрерывном удалении из КК в изотермическом режиме летучего компонента бинарной НЖФ [7, 174]. Возможности способа рассмотрены на примере анализа бензина на КК, заполненной смесью фторированного силикона ФС-16 с октадеценом-1, постепенно удаляемым при 60°С [174]. При использовании бинарной НЖФ, оба компонента которой нелетучи при рабочей температуре, КК между анализами подогревают для удаления из нее определенного количества одной из фаз. Способ позволяет, рассматривая совокупность хроматограмм, установить закономерности изменения порядка элюирования компонентов сложной смеси при переходе от одной фазы к другой и на этой основе составить бинарный (двухэлементный) спектр сигналов, относящихся к каждому компоненту смеси. Применение способа ограничивается относительно узкими пределами регулирования селективности и емкости КК, определяемыми характеристиками используемой бинарной НЖФ и ее менее летучего компонента, а также недостаточной воспроизводимостью параметров удерживания.

г) Использование электрического поля

Весьма перспективным представляется способ регулирования селективности жидкокристаллических НЖФ путем наложения электрического поля [176]. Способ позволяет в результате изменения вектора напряженности электрического поля по модулю и направлению варьировать в широких пределах не только селективность КК, но и ее емкость, и достигать даже полной задержки некоторых компонентов. После снятия электрического поля задержанные в КК соединения быстро элюируются из нее потоком газа-носителя. Таким образом, становится возможным полное разделение веществ, весьма незначительно различающихся по структуре молекул [35, 176]. Применение способа ограничивается необходимостью использования только жидкокристаллических НЖФ.

2. Способы улучшения параметров селективности и емкости путем подбора капиллярных колонок с различными свойствами

Общими достоинствами всех перечисленных способов регулирования селективности и емкости КК являются их простота и возможности достаточно плавного регулирования этих важных параметров [16]. Тем не менее невозможность достижения в ряде случаев параметров селективности и емкости, необходимых для разделения всех компонентов сложных смесей органических соединений, и недостаточная воспроизводимость характеристик удерживания, приводят к необходимости последовательного использования в одноколоночных газохроматографических системах нескольких КК с различными сорбентами и НЖФ [6—8, 16, 18, 19, 21, 47, 48, 157, 177]. Возможности такого подхода существенно возросли в последние годы благодаря внедрению в газохроматографическую практику различных типов КК [1, 3, 6, 35, 42, 68, 74, 75, 86, 88, 95—108, 113, 121—125, 178—194], а также таких НЖФ, как нематические жидкие кристаллы, характеризующиеся высокой селективностью по отношению ко многим трудноразделяемым парам компонентов [7, 35, 39—41, 66, 89, 195, 196], химически привитые [42, 80, 88, 113, 191, 192, 194, 198], иммобилизованные (поперечно сшитые) [35, 42, 68, 102, 105, 107—109, 171, 194, 197—205], смешанные [86, 206, 207] и коллоидные НЖФ [122, 208, 209].

Последовательное применение КК с неодинаковыми сорбентами и НЖФ позволяет использовать для разделения различные виды межмолекулярных взаимодействий и на этой основе получить многоэлементный хроматографический спектр, характеризующий удерживание отдельных

компонентов анализируемой сложной смеси на использованных КК [7, 8, 16, 18, 19, 48, 177]. Для повышения надежности идентификации компонентов и уменьшения объема избыточной информации желательно, чтобы элементы спектра были по возможности взаимонезависимы [7, 8, 16, 18, 19, 48, 177]. Поэтому целесообразно свести к минимуму число используемых КК, исходя из преобладания в них определенных видов взаимодействий, от которых зависит селективность разделения и необходимых эксплуатационных характеристик КК, важнейшими из которых являются верхний температурный предел (ВТП) использования НЖФ, эффективность и емкость КК, стабильность ее работы в течение длительного времени и возможность сочетания КК с селективными детекторами [1, 3, 6—8, 12, 35, 46, 68, 107, 113].

Изменение последовательности выделения компонентов, относящихся к различным классам органических веществ, при варьировании температуры КК и полярности НЖФ было успешно использовано [17—19, 177] для идентификации компонентов и повышения детальности получаемой информации о составе сложных природных смесей углеводов. В [17—19, 177] предложен способ обработки хроматографических данных, основанный на комбинировании результатов количественного анализа соединений, определенных при различных температурах на одной КК, а также на разных КК, характеризующихся неодинаковой селективностью по отношению к одним и тем же парам соединений. Применимость способа, позволяющего получать информацию о раздельном содержании компонентов, не дающих самостоятельных пиков, рассмотрена на примере анализа существенно различающихся по своему количественному составу широких бензиновых фракций н.к.—150°С нефракционированных нефтей и конденсатов на относительно коротких 50-метровых КК со скваланом [17, 18, 56] и динонилфталатом [18, 19, 177]. В результате применения способа обработки хроматограмм, позволяющего получить детальную информацию о составе сложных образцов, было идентифицировано около 200 углеводов C_{14} — C_{30} , неразделенными остались 17 [177] групп углеводов, в то время как на КК со скваланом и динонилфталатом число таких групп составило соответственно 46 и 40. С точки зрения повышения степени детальности информации о составе, комбинирование результатов количественного анализа, получаемых в различных условиях газохроматографического эксперимента, равносильно применению длинных КК при низких температурах. Однако это неизбежно приводит к многократному увеличению продолжительности анализа и к значительному уменьшению чувствительности определений. Следует отметить, что в работах [17—19, 177] результаты количественного анализа сложных органических смесей впервые в практике газовой хроматографии использованы для идентификации их компонентов.

а) Формирование развитой внутренней поверхности КК

В литературе описаны разнообразные способы приготовления КК, обладающих высокой сорбционной емкостью. Еще в 1960-х годах начали интенсивно развиваться способы формирования внутренней поверхности стеклянных КК посредством ее травления и придания ей различных форм шероховатости [1, 3, 6, 35, 68, 73, 77, 80, 81, 84, 88, 186, 210], а также путем образования на ней тонкого слоя кристаллов различных веществ [1, 3, 6, 68, 73, 80, 83, 211] и усов [1, 6, 68, 73, 76, 81, 84]. Полученная такими способами поверхность хорошо смачивается толстым слоем как полярных, так и неполярных НЖФ. Несмотря на высокую стабильность получаемых КК [1, 83], они характеризуются малой эффективностью, поскольку образующийся при травлении пористый слой обладает весьма значительной адсорбционной способностью [1, 6, 77, 88], способствующей формированию несимметричных хроматографических зон. Отмечена также нестойкость кристаллов солей, образующихся на внутренней поверхности КК к действию паров воды [6, 212]. Указанные обстоятельства существенно ограничивают применение стеклянных КК с развитой

поверхностью в газожидкостной хроматографии, и в ряде случаев возникает необходимость проведения последующих операций дезактивации такой поверхности [1, 3, 6, 88]. Однако такие КК вполне применимы в газоадсорбционной хроматографии [6, 77, 88].

б) Колонки с пористым слоем сорбента

Отмеченное несовершенство КК с развитой поверхностью привело к созданию открытых капиллярных колонок (ОКК), содержащих пористый слой сорбента на внутренней поверхности. По идее такие колонки должны быть лишены одного из основных недостатков ОКК (WCOT) с тонким слоем НЖФ, нанесенным непосредственно на гладкую внутреннюю поверхность, а именно большого отношения β объемов подвижной и неподвижной фаз [3, 68, 213]. Эта идея была впервые успешно реализована благодаря применению статического способа нанесения пористых слоев носителей и активных адсорбентов из суспензии этих материалов в различных растворителях [1, 3, 6, 35, 68, 88, 214, 215]. После нанесения пористого слоя внутренняя поверхность металлического капилляра ($d_c=0,5$ мм) увеличивалась в 130 раз [214, 215]. Это приводило к снижению величины β с 208 до 35,5 при сохранении ВЭТТ, характерной для исходного капилляра, покрытого однородной пленкой НЖФ толщиной $d_f \approx 0,6$ мкм. Аналогичный способ приготовления КК был использован и в других работах [1, 3, 88, 179]. Наряду со статическим применяют и динамический метод, более пригодный для стеклянных КК [1, 3, 6, 88, 216].

В зависимости от природы используемого пористого материала различают два основных типа ОКК: с пористым слоем (ОКК-ПС, или в английском сокращении SCOT) и с твердым носителем или адсорбентом (ОКК-ТН, или в английском сокращении PLOT) [1, 6, 68, 73, 88, 113, 216–222]. Колонки типа ОКК-ПС, используемые в газожидкостной хроматографии, изготавливают двумя способами: а) путем нанесения твердого носителя, предварительно пропитанного НЖФ, и б) путем предварительного нанесения носителя с последующей пропиткой его НЖФ. Толщина пористого слоя в КК этого типа составляет от 1 до 5 мкм [88]. В отличие от ОКК-ПС, ОКК-ТН, содержащие на внутренних стенках нанесенный или полученный химическим путем пористый слой толщиной 10 мкм и более, используются чаще всего в газоадсорбционной хроматографии [1, 3, 6, 88, 113, 215, 222]. Если полученный химическим путем пористый слой смочен НЖФ, то $d_f > 1$ мкм. Часто очень сложно провести грань между ОКК-ПС, содержащими НЖФ, и ОКК типа WCOT, получаемыми путем нанесения НЖФ на модифицированную различными методами внутреннюю поверхность [1, 3, 6, 68, 88].

Для приготовления ОКК-ПС используют тонкоизмельченные диатомитовые носители [1, 3, 6, 88, 179, 214, 216], смесь целита с LiCl [223] или со стеклом [224]. Пористые слои могут занимать до 42% поперечного сечения КК, что приводит к возрастанию количества НЖФ в колонке и, следовательно, коэффициента емкости k' более, чем в 100 раз [3, 179]. Это позволяет значительно увеличить объем вводимой пробы без опасения перегрузки КК.

По своим свойствам ОКК-ПС занимают промежуточное положение между обычными насадочными колонками и КК с НЖФ, нанесенной на внутренние стенки [178]. Так, при разделении пары метилстеарат — метилолеат ($\alpha=1,12$) значения R_s для насадочной колонки ($2,4 \text{ м} \times 2,2 \text{ мм}$), колонки с НЖФ на внутренней стенке (WCOT) ($46 \text{ м} \times 0,25 \text{ мм}$) и ОКК-ПС ($15,2 \text{ м} \times 0,5 \text{ мм}$) составили соответственно 1,54, 7,06 и 4,09 при продолжительности анализа 35,6, 51,7 и 23,0 мин. Повышение скорости газа-носителя на капиллярных колонках до величин, при которых достигается $R_s=1,54$, как на насадочной колонке, сокращало продолжительность анализа на ОКК-ПС до 3,25 мин, а на КК типа WCOT до 2,46 мин. Известны примеры весьма успешного использования коротких ОКК-ПС для экспресс-анализа сложных органических смесей, продолжительность

определения которых составляет считанные секунды и десятки секунд [70, 225, 226].

Колонки типа ОКК-ПС, сохраняя все основные преимущества обычных насадочных колонок (большая емкость, относительно малая продолжительность анализа, стабильность работы в течение длительного времени) и КК типа WCOT (высокая эффективность разделения, возможность достижения большой скорости анализа на коротких КК), выгодно отличаются хорошей термостойкостью, долговечностью и высокой воспроизводимостью результатов качественного и количественного анализа [1, 3, 6, 88]. Несмотря на крупные достижения КГХ, связанные с широким использованием стеклянных и, в особенности, кварцевых КК самого разного диаметра, а также применением новых типов НЖФ, значение ОКК-ПС в последние годы не уменьшилось [5, 68]. Об этом свидетельствует тот факт, что одна из ведущих фирм — Perkin-Elmer (США) продолжает до настоящего времени (начиная с 1964 г.) выпускать колонки этого типа [88].

Колонки типа ОКК-ТН (PLOT), применяемые в газодсорбционном КГХ, характеризуются достаточно высокой емкостью и селективностью даже при анализе весьма близких по своим физико-химическим свойствам низкокипящих веществ [3, 5, 35, 113, 180—190, 222, 227—229]. Поэтому их широко используют для разделения изотопов и спиновых изомеров водорода [227, 228]. О больших возможностях капиллярной газодсорбционной хроматографии свидетельствует, в частности, разделение при 190°С шести изотопнозамещенных метанов на стеклянной КК (47 м×0,22 мм), обработанной гидроксидом натрия [190]. Для полного разделения в течение 10 мин смеси газов (He, Ne, Ar, O₂, N₂ и CH₄) была использована 25-метровая КК, в которой в качестве пористого слоя служила тонкая пленка молекулярных сит (5 Å) [229]. Имеются сведения об успешном разделении на ОКК-ТН многокомпонентных смесей углеводородов (включая C₉), содержащихся в природных газах [3, 5, 35, 113, 180, 229], а также более высококипящих соединений [35, 181—186, 222]. В частности, ОКК-ТН (50 м×0,32 мм), содержащая в качестве сорбента смесь, состоящую из Al₂O₃ и KCl, была [222] успешно использована для разделения углеводородов до *n*-C₁₀ и некоторых их галогидзамещенных производных.

Неоспоримые преимущества высокоекких ОКК-ТН, а именно их высокая стабильность, практически неограниченная термостойкость, отсутствие осложнений, связанных с испарением и деструкцией НЖФ, и достаточно высокая разделяющая способность, служат залогом перспективности колонок этого типа. Новые способы приготовления ОКК-ТН во многом схожи со способами приготовления ОКК-ПС [88]. Для приготовления КК с высокоеккими пористыми слоями толщиной 100 мкм и более наиболее широко применяют вытягивание капилляров из трубок, в которые предварительно помещен адсорбент или носитель [1, 3, 88].

в) КК с коллоидными НЖФ

Как разновидность ОКК-ПС можно рассматривать также КК с коллоидными НЖФ [6, 84, 122, 208, 209, 230—235]. Колонки такого типа получают путем нанесения в статических и динамических условиях предварительно стабилизированной суспензии микрочастиц активного адсорбента размером 10⁻⁵—10⁻⁷ см в растворе какой-либо НЖФ, выполняющей роль дисперсионной среды [6]. В качестве дисперсионных фаз используют разнообразные неорганические вещества, в том числе силанизированные кремнеземы (силаноксы) [6, 84, 230—232, 235], высокодисперсные кремнеземные адсорбенты (аэросилы) [208, 209], сажи и цеолиты [3, 6, 88, 122, 236, 237]. К преимуществам КК с коллоидными НЖФ следует отнести возможность варьирования их селективности в широких пределах (от селективности чистой НЖФ, образующей дисперсионную среду, до селективности активного адсорбента, выполняющего роль дис-

персионной фазы), значительно более высокую термостабильность коллоидной НЖФ по сравнению с обычными НЖФ и универсальность таких колонок [209]. Кроме того, применение коллоидов обеспечивает более высокую воспроизводимость адсорбционных свойств сорбента по сравнению с модифицированием небольшими добавками НЖФ, так как при коллоидном нанесении частицы дисперсионной фазы покрыты макрослоем НЖФ [122]. Тем самым достигается воспроизводимость параметров удерживания сорбатов. При одинаковой эффективности КК с коллоидными НЖФ, благодаря своей большей сорбционной емкости, обладают лучшей разделительной способностью, чем колонки, на которые неподвижная фаза нанесена из индивидуальной жидкости [208, 237].

г) КК с толстым слоем НЖФ

Между коэффициентом извлечения k' и толщиной пленки d_f НЖФ в КК типа WCOT существует простая связь: из уравнения (5) вытекает, что

$$k' = 4K_L d_f / d_c. \quad (6)$$

Соотношение (6) указывает на один из самых радикальных способов повышения сорбционной емкости таких КК, состоящий в увеличении толщины пленки НЖФ, равномерно нанесенной на их внутреннюю поверхность. Реализация такого способа стала возможной благодаря 1) внедрению в практику КГХ гибких кварцевых КК с внутренним диаметром $d_c = 0,32$ и $0,53$ мм, а также стеклянных КК с $d_c = 0,75$ мм [42, 107, 113, 194, 238] и $d_c = 0,85$ мм [239]; 2) разработке эффективных приемов обработки внутренней поверхности стеклянных и кварцевых КК с целью улучшения ее смачиваемости, что обеспечивает достижение $d_f = 1 \div 8$ мкм [42, 192, 194, 197, 203, 205, 240]; 3) разработке разнообразных способов приготовления КК с химически привитыми и поперечно сшитыми (иммобилизованными) НЖФ [35, 42, 68, 80, 88, 102, 105, 109, 191, 192, 194, 197, 203—205, 240—250].

Толщина пленки НЖФ в кварцевых КК с внутренним диаметром 0,25 и 0,32 мм до начала 1983 г. чаще всего не превышала 1 мкм (как правило, d_f составляла 0,1—0,5 мкм). Это позволяло вводить в КК около 400 нг любого компонента анализируемой смеси, не опасаясь заметной перегрузки [194]. Применение КК с толстыми пленками НЖФ ($d_f = 1 \div 8$ мкм) обеспечило возможность многократного увеличения объема вводимых проб и определения концентрации примесей без ущерба для эффективности разделения компонентов сложных смесей. Так, при использовании кварцевых КК (50 м × 0,32 мм) с метилсиликоновой иммобилизованной НЖФ ($d_f = 5$ мкм) увеличение объема пробы бензина от 6,5 до 130 мкг практически не повлияло на разделение компонентов (отношение деления потока газа-носителя составляло 1:10, ввод пробы осуществлялся непосредственно в КК [107]). В этой же работе при анализе средней фракции углеводородов, извлеченной из угля, оказалось возможным увеличить вводимую в КК пробу до 758 мкг. Как следует из анализа уравнения (3), КК большого диаметра ($d_c = 0,53$ мм), характеризующиеся большими величинами k' , целесообразно использовать при наличии в пробе трудноразделяемых пар легких компонентов [194]. Так, для достижения степени разделения $R_s = 1,5$ пары компонентов с $\alpha = 1,05$ на КК, имеющей толщину пленки $d_f = 1$ мкм ($k' = 1,9$), нужно, чтобы число теоретических тарелок (n_{req}) составляло 37 120, тогда как при пятикратном увеличении d_f ($k' = 9,6$) величина $n_{req} = 19 356$ т. т. При этом отношение объема фаз изменяется от 132 до 26. Согласно [42], увеличение d_f эластомерных силиконовых НЖФ в кварцевых КК ($d_c = 0,32$ мм) при оптимальной скорости газа-носителя (азот) практически не снижает эффективности разделения.

д) Применение иммобилизованных НЖФ

Для анализа природных [113, 194, 229], нефтяных и топливных газов [42, 107], бензинов [42, 194, 198, 238], смесей более тяжелых углеводородов [194, 198, 239], смесей жирных кислот [194], пестицидов [194], спиртов [194], фенолов [194], аминов [201], а также различных лекарственных средств [107, 194] применяют КК большого диаметра ($d_c=0,32; 0,53$ и $0,75$ мм) с иммобилизованными НЖФ, работающие в изотермическом режиме или режиме программирования температуры.

Особый интерес представляет использование высокеемких КК с обычными и химически шитыми НЖФ для анализа смесей низкокипящих соединений, характеризующихся малыми величинами константы распределения K_L [42, 113, 192—194, 198, 229, 238, 251]. Это вытекает из анализа множителя $f(k')=k'/(k'+1)$ в уравнении (3). Действительно, при больших значениях k' , когда $k' \approx k'+1$, функция $f(k')$ с ростом k' асимптотически приближается к 1, и ее можно рассматривать как константу. При малых значениях k' увеличение k' приводит к возрастанию функции $f(k')$ и, как следствие этого, к увеличению критерия разделения R_s .

Применение кварцевой КК ($50 \text{ м} \times 0,32 \text{ мм}$) с иммобилизованной метилсиликоновой НЖФ марки OV-1 ($d_f=1,5 \text{ мкм}$) позволило в режиме программирования температуры практически полностью разделить сложные смеси, содержащие насыщенные, олефиновые, диеновые и ацетиленовые углеводороды, являющиеся продуктами термического и каталитического превращения углеводородного сырья [238].

Наряду с основными преимуществами КК большого диаметра ($d_c=0,53$ и $0,75$ мм) с толстыми пленками иммобилизированной НЖФ, состоящими в достижении больших величин коэффициента емкости k' [239, 252—254], такие колонки обладают целым рядом других достоинств, которые способствуют их широкому распространению. Эти достоинства суть следующие: 1) возможность ввода пробы непосредственно в КК [107, 113, 194, 254] и использования другой техники ввода пробы без деления потока газа-носителя [239, 252, 254]; 2) возможность функционирования КК с иммобилизированной НЖФ не только с пламенно-ионизационным детектором, но и с другими детекторами, включая катарометр, масс-спектрометр и детектор, работающий по ИК-спектроскопическому принципу с фурье-преобразованием [107, 113, 194, 254]; 3) отсутствие необходимости осуществлять дополнительный поддув газа-носителя в детектор [239, 254]; 4) возможность установки таких КК в термостате хроматографа, предназначенного для обычных насадочных колонок [107, 113, 254]; 5) высокая эффективность разделения (подобно КК малого диаметра $0,2—0,25$ мм) [107, 113, 254]; 6) большой верхний температурный предел использования НЖФ ($300—325^\circ \text{C}$) при минимальном дрейфе нулевой линии [193, 239]; 7) высокая экспрессность определения (как при использовании насадочных колонок) [252—254]; 8) хорошая воспроизводимость заданных свойств и эксплуатационных характеристик КК в процессе их приготовления [194]; 9) возможность удаления из КК с помощью различных растворителей нелетучих компонентов и частиц НЖФ, не подвергшихся химической сшивке, при сохранении высокой эффективности разделения [113, 194, 240]; 10) неподверженность пленки иммобилизированной НЖФ экстракции и смыванию под действием растворителей и больших проб анализируемых смесей [113, 194, 240]; 11) высокая стабильность, сохраняющаяся практически неограниченно долго [113, 194, 240]; 12) существенное уменьшение относительного вклада адсорбционных эффектов в общее удерживание сорбатов [254]; 13) низкая каталитическая активность, что позволяет анализировать смеси, содержащие лабильные соединения [239, 254]; 14) более высокая (по сравнению с насадочными колонками) эффективность КК с толстой пленкой НЖФ в режиме программирования температуры, что обусловлено существенно меньшим поперечным градиентом температуры в КК и, следовательно, меньшим размытием хроматографических зон в процессе разделения [254];

15) малая инерционность нагрева (по сравнению с насадочными колонками) КК большого диаметра в процессе программирования температуры в термостате колонок [254].

Отметим, что преимущества 8—13 существенно повышают надежность идентификации компонентов по параметрам удерживания. Кроме того, стабильность работы кварцевых и стеклянных КК с толстым слоем иммобилизованной НЖФ в условиях высоких температур делает их особенно удобными для определения примесных компонентов в сложных смесях органических соединений, поскольку при этом сохраняется низкий уровень фона и, в особенности, обеспечивается возможность ввода больших проб непосредственно в колонку большого диаметра ($d_c > 0,32$ мм) при малом соотношении деления потока или без деления потока газа-носителя.

Существенным недостатком КК с толстыми иммобилизованными пленками НЖФ является то, что они уступают по эффективности разделения классическим полым КК типа WCOT из-за увеличения вклада внутридиффузионного размытия и динамической диффузии в размытие хроматографических полос [253].

е) КК с тонкой пленкой иммобилизованной НЖФ

Химическую иммобилизацию НЖФ применяют не только для увеличения коэффициента извлечения k' компонентов, но и для повышения селективности разделения высококипящих полярных и адсорбционно-активных соединений, а также неполярных высококипящих изомеров с весьма близкими физико-химическими свойствами [105, 108—110, 200, 203—205, 242—250]. С этой целью, как правило, используют КК диаметром 0,20—0,32 мм с тонкой пленкой НЖФ ($d \leq 0,5$ мкм), чем одновременно достигают повышения эффективности разделения [105, 108—110, 200, 201, 203—205, 242—250]. Колонки малого диаметра с тонкой пленкой иммобилизованной НЖФ сохраняют многие из отмеченных выше преимуществ (5—11, 14 и 15), характерных для аналогичных КК большого диаметра. На КК длиной 25 м ($d_c = 0,20 \div 0,22$ мм) с иммобилизованными НЖФ силиконового типа (SE-30 и OV-101) в режиме программирования температуры было достигнуто полное разделение 15 ПАУ от нафталина до бенз[*g, h, i*]перилена, в смесь которых были добавлены *n*-алканы $C_8, C_{14}, C_{16}, C_{18}, C_{20}, C_{22}, C_{24}$ и сквалан [108, 109, 204]. При анализе метиленхлоридного экстракта, извлеченного из частиц, присутствующих в выхлопных газах автомобиля, на стеклянных КК с привитыми НЖФ (метилфенилсилоксановая фаза OV-1701 и метилсиликоновая резина) было обнаружено 16 ПАУ от фенантрена до коронена [250]. О высокой селективности иммобилизованных НЖФ свидетельствует достигнутое в режиме программирования температуры на КК длиной не более 25 м, разделение таких трудно разделяемых соединений, как алкил- и арил(цикло)алкилфенолы (НЖФ OV-101 и СКТФТ-50) и диастереомеры изопреноидных алканов — пристана и фитана (НЖФ SE-30) — в дизельном топливе [109]. Капиллярные колонки с иммобилизованными НЖФ были успешно использованы для разделения смесей разнообразных полярных соединений, таких, как амины [201], фенолы и алкиланилины [109, 205, 249], эфиры, пиридины, спирты и свободные жирные кислоты [203, 205, 249], смесей высококипящих продуктов перегонки нефти [105], парфюмерных композиций [249], а также смесей, химически нестабильных соединений, используемых в биологии и медицине [105, 250].

Имеется сообщение [255] об использовании в режиме программирования температуры относительно коротких (14—15 м) стеклянных и кварцевых КК с тонкой пленкой иммобилизованной НЖФ ($d_f = 0,07 \div 0,1$ мкм) для нахождения кривой разгонки тяжелых фракций нефтепродуктов, содержащих углеводороды вплоть до C_{80} — C_{120} (иногда до

C₁₄₀) с температурами кипения 615—800°С. В зависимости от природы НЖФ максимальная рабочая температура КК составляла 350—450°С, время анализа не превышало 2—2,5 ч.

ж) Приготовление КК с иммобилизованной НЖФ

Многообразие способов иммобилизации самых различных неполярных и полярных НЖФ способствует их широкому применению в КГХ [88, 110, 194, 200, 201, 238, 240, 241, 256]. Для получения привитых НЖФ используют взаимодействие функциональных групп жидкой фазы с поверхностными гидроксильными группами стекла [240, 241]. Наиболее распространенный способ иммобилизации — поперечная сшивка полимерных жидких фаз, осуществляемая непосредственно в КК [42, 88, 105, 108—110, 194, 201—205, 240, 242—250, 256]. Иммобилизации подвергают полиэтиленгликоли [113, 201, 203, 205, 240], метилсиликоновые фазы (SE-30, SE-52, OV-1, OV-101) [102, 108—110, 194, 200, 204, 238, 255], полисилоксановые фазы SE-54, SE-31, OV-1701 и OV-225 с небольшим содержанием винильных и фенильных групп [42, 197, 240], фенилсодержащие силиконовые НЖФ типа OV-17 [194, 257], фенилзамещенные силиконы [102] и др. Были получены кварцевые КК с иммобилизованной НЖФ силиконового типа СКТФТ-50 отечественного производства, которые по основным эксплуатационным характеристикам равноценны кварцевым КК зарубежных фирм [109]. В качестве инициаторов поперечной сшивки используют различные органические пероксиды [42, 108—110, 197, 200, 204, 238, 240, 249, 256, 257], например пероксиды бензоила, дибензоила, дикумила, *трет*-бутила, а также оксиды кумила и этилена [201], озон [240, 258]. Применяют также воздействие температуры в присутствии катализатора [102, 203, 205], радиоактивное облучение [240, 256] и другие приемы. Приготовление НЖФ на основе Карбовакса 20М осуществляли посредством проведения химической реакции между крайними гидроксильными группами полиэтиленгликоля и NCO-группами 1,6-диизоцианата в стеклянных КК ((11÷14) м×0,25 мм) в присутствии катализатора при 110—145°С в течение 1—5 ч [203]. Отмечено [204], что устойчивые до 250°С пленки иммобилизованной НЖФ на основе Карбовакса 20М-ТРА, FFAP или OV-351 можно получить путем термической обработки этих фаз в КК при 145°С в течение 5 ч в присутствии катализаторов Desmodur L-75 (0,002М) и DABCO R-8020. Как было показано [102], иммобилизация силиконов приводит не только к значительному повышению ВТП использования НЖФ (до 370°С), но и к увеличению селективности, что достигается за счет предварительного введения в скелет молекулы фенольных групп вместо определенных кислородных атомов. Полученный таким образом полимер, подвергнутый затем диметильному замещению и термической обработке, иммобилизуется на 60%, в то время как сшивка диметилсиликоновых полимеров происходит на 10%. Широкому распространению и применению КК с отличающимися по селективности и другим важнейшим эксплуатационным характеристикам НЖФ для решения самых разнообразных аналитических задач во многом способствуют исследования, проводимые в течение последних 6 лет фирмой Supelco (США), которая наладила производство таких колонок различного диаметра (0,25, 0,32, 0,53 и 0,75 мм) [113, 259, 260].

Применение иммобилизованных и других высокотемпературных НЖФ существенно расширяет круг аналитических задач, решаемых с помощью КГХ, и позволяет последней успешно конкурировать с высокоэффективной жидкостной, а также флюидной хроматографией при определении высококипящих соединений. В этой связи особый интерес представляют, прежде всего, карборансиликоновые НЖФ, многие из которых (Дексил-300ГС, Дексил-400ГС, Дексил-410ГС, КБС-2, КБС-3, КБС-2Ф и КБС-3Ф) имеют ВТП 450—500°С [217]. Так, на эффективной стеклянной КК с Дексилом-300 (ВТП 350°С) достигнуто полное разделение трудноопределяемых изомерных пар в 36-компонентной сме-

си, содержащей ряд ПАУ от бифенила до коронена и дибенз(*a, h*)пиренена [261]. К числу таких пар относятся фенантрен и антрацен, бенз(*a*)-антрацен и хризен, бенз(*e*)пирен и бенз(*a*)пирен.

Полые стеклянные КК с твердым носителем на внутренних стенках, пропитанным Дексилон-300, могут работать в режиме линейного повышения температуры вплоть до 400°C [217—221]. Известны примеры разделения на таких КК смесей ПАУ вплоть до коронена [218], а также микрокристаллических восков [221].

з) Применение насадки как эффективный способ повышения сорбционной емкости и селективности КК

Наиболее радикальным способом повышения сорбционной емкости КК является заполнение их насадкой, представляющей собой либо активный адсорбент [1, 121—123, 262—264], либо твердый носитель, пропитанный НЖФ [1, 122, 123, 126, 262, 264]. Как правило, чтобы одновременно обеспечить высокую эффективность разделения, используют капиллярные насадочные колонки (КНК), внутренний диаметр которых не превышает 1 мм [1, 121—125, 262—264]. При заполнении КК сорбентом резко, по сравнению с полыми КК, уменьшается величина β , и соответственно значительно возрастает коэффициент емкости k' . На стальной КНК (3 м × 1 мм), заполненной оксидом алюминия, модифицированным олеиновой кислотой (диаметр частиц сорбента 0,14—0,25 мм), за 16 мин при 40°C было осуществлено разделение 23-компонентной смеси, содержащей воздух, CO₂, насыщенные и непредельные углеводороды до C₆ (объем пробы 50 мкл) [263]. Но область применения таких КНК с $d_c = 0,6 \div 1$ мм значительно шире [262—264]. Применение колонок большой длины, в том числе и стеклянных, делает возможным проведение газохроматографического экспресс-анализа сложных смесей спиртов, стероидов, барбитуратов и различных примесей воздуха [1, 262].

Как уже указывалось выше в связи с рассмотрением эффективности разделения в КГХ, в последние годы особенно интенсивно развивается новое направление, связанное с использованием кварцевых микронасадочных КК (МНККК) малого диаметра ($d_c = 0,15—0,37$ мм), заполненных мелкими зернами сорбента (от 5 до 100 мкм) [121—127]. Короткие МНККК, длина которых измеряется десятками сантиметров, весьма удачно сочетают в себе преимущества полых кварцевых КК и насадочных колонок в отношении эффективности, емкости, селективности и воспроизводимости результатов качественного и количественного анализа. Это позволяет использовать их для экспресс-анализа не только сложных смесей углеводородов [121, 123], но и смесей сильно полярных соединений, таких, как кетоны [122, 126], алифатические и ароматические спирты [123].

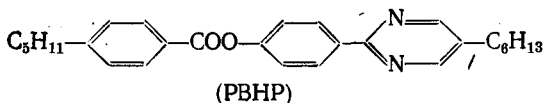
Следует обратить внимание на ряд моментов, выгодно отличающих КНК вообще и МНККК в частности от полых КК типа WCOT [1, 124, 126, 127, 262, 263]. Эти преимущества являются следствием высокой емкости таких КК и состоят в: 1) возможности ввода пробы непосредственно в КК и без деления потока газа-носителя, что уменьшает погрешность количественных определений и снижает требования к чувствительности детектора (микрокатарометра, масс-спектрометра и др.); 2) возможности определения примесей; 3) возможности разделения слабосорбирующихся веществ; 4) возможности микропрепаративного выделения весьма узких фракций сложной смеси с целью их дальнейшего более детального исследования газохроматографическими и другими физико-химическими методами. К числу преимуществ КНК можно отнести также практически неограниченную термостойкость и стабильность их работы при заполнении адсорбентами и гораздо менее жесткие требования, предъявляемые к природе твердого носителя и НЖФ, по сравнению с ОКК-ПС и колонками, в которых фаза нанесена непосредственно на внутреннюю поверхность.

Тем не менее, сложность и продолжительность процедуры заполнения КНК (в особенности МНККК) и создающиеся в процессе их эксплуатации большие перепады давления, достигающие в ряде случаев нескольких МПа, ограничивают широкое использование таких колонок [122].

и) Применение жидкокристаллических НЖФ

Использование нематических жидкокристаллических НЖФ в КГХ направлено главным образом на повышение селективности разделения изомерных соединений с весьма близкими температурами кипения и другими физико-химическими свойствами [7, 35, 39—41, 66, 89, 122, 176, 195, 196, 237, 265—269]. Высокая селективность жидких кристаллов в нематическом состоянии обусловлена дальним ориентационным порядком расположения длинных осей их молекул. Применение таких НЖФ в сочетании с высокоэффективными КК позволяет решать наиболее сложные аналитические задачи, включая разделение стереоизомеров. В работе [268] изучены возможности разделения на 50-метровой КК с *n,n'*-азоксифенолом (АОФ) и *n,n'*-метоксиэтоксiazоксибензолом (МЭАБ) аренов C_8 и изопропилбензола. Более глубокое исследование *мета-пара*-селективности жидкокристаллических НЖФ и их смесей в интервале температур 90—160°С с использованием медных КК (40 м × 0,35 мм) показало, что максимальная селективность достигается при наибольшем стерическом эффекте жидкокристаллического расплава [195]. Интересно отметить, что в температурном интервале существования нематического жидкокристаллического состояния более линейный изомер *n*-ксилол удерживается сильнее *m*-ксилола, что отличает эти НЖФ от большинства других НЖФ, не относящихся к жидким кристаллам [195, 237, 268]. Влияние температуры на эффективность разделения, фактор разделения α и коэффициент емкости k' в КК с жидкокристаллическими фазами носит гораздо более сложный характер, чем при использовании НЖФ, в которых существует только ближний трансляционный порядок. Это связано как с изменением агрегатного состояния НЖФ при переходе через точку плавления, так и с изменением фазового состояния жидкой фазы по мере роста температуры (переход из смектического в нематическое и затем в изотропное состояние) [89, 195, 237]. В общем случае температура максимальной селективности не обязательно совпадает с температурой максимальной емкости [195]. Оптимальная температура разделения может не совпадать с температурой максимального удерживания в области мезофазы [195].

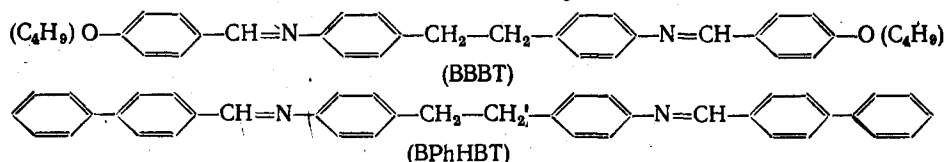
В работе [66] успешно решена задача разделения на основе применения капиллярных колонок ($d_c = 0,23$ мм) из натриевого стекла различной длины с новой жидкокристаллической НЖФ 2-[4-(4-пентилбензоилокси)фенил]-5-гексилпиримидином (РВНР)



в интервале температур 80—130°С сложной 32-компонентной смеси, состоящей из *n*-алканов C_8 — C_{13} и алкилбензолов C_9 — C_{13} . Удельная эффективность используемых КК — 3500 т. т./м, коэффициент емкости $k' = 3,5$ (при 90°С), $d_f = 0,115$ мкм. Примечательно, что несмотря на то, что используемая авторами [66] НЖФ характеризуется наиболее высокой среди всех известных жидкокристаллических НЖФ селективностью по отношению к *n*- и *m*-ксилолам ($\alpha^{100^\circ\text{C}} = 1,09$; $\alpha^{50^\circ\text{C}} = 1,13$; $\alpha^{25^\circ\text{C}} = 1,20$), не удалось добиться на моноколонке длиной 50 м разделения всех компонентов исследуемой смеси. Весьма удовлетворительное разделение при относительно малой продолжительности анализа (~ 20 мин) достигнуто при 25°С лишь на составной КК, первая секция которой длиной 35 м содержала в качестве НЖФ метилсилоксановый каучук OV-101, а вторая длиной 15 м — РВНР. Отметим, что температурный

интервал, отвечающий нематическому жидкокристаллическому состоянию РВНР, составляет 38—159°С.

Интересные исследования по разделению ПАУ были проведены в работах [89, 196]. В частности, для полного разделения бенз(а)антрацена и хризена использовали КК с жидкокристаллической НЖФ типа *N,N'*-бис-4-бутоксипбензилиден-*a,a'*-би-*n*-толуиден (*N,N'*-бис-(ВВТ)) [196]. Полное разделение ряда трициклических, тетрациклических и пентациклических ПАУ и двух бензофлуорантенов было достигнуто при использовании стеклянных КК с жидкокристаллическими НЖФ



нематическая фаза которых термодинамически устойчива в области относительно высоких температур (для ВВТ—188÷300°С) [89]. Для повышения ВТП и стабильности работы КК при повышенных температурах ВРнНВТ и ВВТ наносили на предварительно обработанную поверхность, содержащую кристаллы ВаСО₃. Дальнейшее развитие этого перспективного направления ограничивается в настоящее время отсутствием жидких кристаллов, обладающих достаточной термостойкостью и претерпевающих фазовые переходы в области 300—350°С, что не позволяет охватить все ПАУ, присутствующие в пробах при анализе нефтепродуктов и чистоты окружающей среды. Определенные трудности возникают из-за нестабильности разделяющей способности жидких кристаллов, что приводит к резкому ухудшению эффективности КК в ходе их эксплуатации, особенно в режиме высокотемпературного программирования температуры. Однако в сочетании с высокоэффективной жидкостной хроматографией применение КК с жидкокристаллическими НЖФ создает уникальные аналитические возможности для определения ПАУ в различных технологических и природных объектах. Как было указано выше, разделительная способность КК с жидкокристаллическими НЖФ может быть существенно увеличена путем воздействия на них электрического поля [176].

Заслуживают внимания результаты исследований, проведенных в [39] по разделению на кварцевой КК с жидкокристаллической НЖФ изомерных полициклических ароматических соединений, молекулы которых содержат различные гетероатомы. В работе [40] кварцевые КК (15 м×0,20 мм) с нематической полисилоксановой НЖФ и (25 м×0,20 мм) со смектической полисилоксановой НЖФ успешно использованы соответственно для разделения при 280°С ПАУ с относительно высокими молекулярными массами 276—302 и при 140°С метиловых эфиров жирных кислот. Об уникальной селективности жидкокристаллических НЖФ свидетельствуют результаты исследований, проведенные в работе [41], в которой на стеклянной КК удалось разделить ряд геометрических изомеров различных полярных и неполярных соединений.

Дополнительные возможности экспресс-определения различных углеводородов, жирных кислот, эфиров и нитрилов создает использование коротких КК (до 10 м) с коллоидными жидкокристаллическими НЖФ [237].

к) Влияние адсорбционных эффектов

Важным фактором регулирования селективности и емкости в КГХ является адсорбция сорбатов на межфазных поверхностях раздела в КК, роль твердого носителя в которых выполняет их внутренняя поверхность [75, 122, 269, 270]. Как было убедительно показано [122, 270—273], аддитивная теория удерживания в равной степени применима как к капиллярным, так и к насадочным колонкам. О существенной роли адсорбционных явлений в КГХ свидетельствует, прежде всего, зависи-

мость индексов удерживания ряда соединений, включая даже низкокипящие углеводороды C_6 — C_7 , от природы поверхности стенок капилляра и толщины пленки НЖФ [122, 169, 269—274]. При этом указанные факторы оказывают заметное влияние на удерживание хроматографируемых соединений в случае как полярных, так и неполярных НЖФ. Изменение селективности наблюдалось при увеличении эффективной толщины пленки жидкокристаллической НЖФ [269]. Влияние толщины слоя НЖФ на удерживание отмечено для КК практически всех типов [122, 169, 270]. Для практики весьма важно, что в некоторых случаях изменение содержания НЖФ в КК меняет даже порядок элюирования определяемых соединений. Так, например, на стеклянной КК с Карбоваксом 20М ($k'=2,1$ для *цис*-5-пентадецена) вначале элюируется *транс*-6-пентадецен, а затем *цис*-5-пентадецен, а на КК с тонким слоем этой же НЖФ ($k'=1,3$) порядок элюирования меняется на обратный [270, 271].

л) Применение смешанных НЖФ

Несмотря на высокую удельную эффективность КК, в особенности кварцевых, определенный интерес по-прежнему представляет использование в одноколоночной КГХ для осуществления сложных разделений смешанных НЖФ, поскольку это позволяет регулировать в широких пределах факторы селективности и емкости и в какой-то мере отказаться от последовательного применения нескольких индивидуальных НЖФ [86, 174, 206, 207, 275]. Плавное регулирование полярности неподвижной фазы путем одновременного нанесения в определенных соотношениях двух вполне доступных индивидуальных НЖФ представляется целесообразным при разделении весьма сложных органических смесей, которые состоят из веществ различных классов, отличающихся полярностью разделяемых молекул [206]. При этом под полярностью молекул следует понимать не эмпирическую величину их дипольного момента, а величину, определяемую концентрацией полярных функциональных групп или соотношением полярных и неполярных атомных групп в молекуле сорбата.

Стеклянные ($d_c=0,45$ мм) и кварцевые ($d_c=0,22$ и $0,33$ мм) КК с бинарными НЖФ, содержащими в различном соотношении (1:3, 1:1 и 3:1) Сьюперокс 20М⁵ (полярная составляющая) и OV-1 (неполярная составляющая), были успешно использованы для разделения искусственных смесей, включающих спирты, жирные кислоты, диолы, фенолы, анилины, первичные и вторичные амины, а также компоненты растительного масла из хмеля с добавкой некоторых ароматических веществ [68]. Показано, что при широком варьировании состава указанной смешанной НЖФ удается охватить широкий диапазон констант Мак-Рейнольдса, характерных для пяти индивидуальных НЖФ типа Юконов. Важным положительным результатом работы [86] является доказательство возможности нанесения на необработанную внутреннюю поверхность КК стабильно функционирующих до 250°С пленок смешанной НЖФ, несмотря на то, что один из ее компонентов (Сьюперокс 20М) склонен к образованию капелек и каждая из индивидуальных НЖФ имеет ВТП не выше 170—180°С. Образование стабильных пленок смешанной НЖФ на необработанной гладкой поверхности плавленого кварца без придания ей шероховатости позволило в полной мере использовать преимущества кварцевых КК, отличающихся низкой адсорбционной и каталитической активностью, и добиться одновременно высокой эффективности разделения.

В работе [207] проведен анализ ряда смесей ПАУ на КК с жидкокристаллическими НЖФ типа N,N'-*бис*-(ВаВТ), смешанной с полисилоксаном OV-101, и определено оптимальное соотношение полисилоксанового и жидкокристаллического компонентов НЖФ.

⁵ Сьюперокс 20М представляет собой линейный полиэтиленгликоль с относительной молекулярной массой от 20 000 до 40 000, хорошо растворимый в дихлорметане.

Отметим, что ранее использование КК со смешанными НЖФ позволило провести детальное определение легких углеводородов, содержащихся в бензиновых фракциях [158, 170, 276—278]. В частности, КК со смешанной НЖФ была применена в режиме программирования температуры для получения детальной информации о составе широкой бензиновой фракции нефти C_4 — C_{12} [170]. На КК со смешанной НЖФ удалось разделить ароматические углеводороды C_6 — C_{10} [277, 278].

Применение смешанных НЖФ часто позволяет плавно проходить весь интервал полярности. При этом оптимальный состав бинарной НЖФ и длину КК обычно рассчитывают, исходя из необходимой степени разделения компонентов анализируемой смеси и минимальной продолжительности анализа. Наиболее удобным для этой цели является метод «оконных» диаграмм [279], распространенный затем на случай подбора оптимальных условий эксперимента при использовании составных (последовательно соединенных) колонок [66, 275, 280—282]. Согласно этому методу, для каждого компонента анализируемой смеси строят линейные зависимости коэффициентов k' от состава смешанной НЖФ. По этим зависимостям при любом заданном составе смешанной НЖФ можно для наиболее трудно разделяемых пар компонентов рассчитать коэффициент селективности α . График зависимости α от состава НЖФ, называемый диаграммой «окон», позволяет подобрать оптимальный состав бинарной НЖФ, отвечающий максимальному значению α . Необходимую для разделения длину КК выбирают, исходя из требуемого для полного разделения компонентов числа теоретических тарелок (n_{req}).

Несмотря на очевидные преимущества, широкое использование смешанных НЖФ в КГХ сопряжено с рядом трудностей, к которым следует отнести: 1) неудобства, связанные с ограниченной растворимостью полярного и неполярного компонентов НЖФ друг в друге, что приводит в ряде случаев к трудно учитываемой адсорбции сорбатов на новой границе раздела фаз и к возможности варьирования факторов селективности и емкости лишь в относительно узких пределах [275]; 2) ухудшение эффективности разделения и плохую воспроизводимость свойств КК вследствие недостаточно хорошей смачиваемости их внутренней поверхности смешанной НЖФ [275]; 3) необходимость последовательного применения в ряде случаев КК с различными по составу смешанными НЖФ для получения требуемого объема информации.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрение многочисленных способов регулирования эффективности, селективности и емкости в одноколоночной КГХ свидетельствует о больших достижениях и возможностях этого наиболее распространенного и гибкого метода анализа многокомпонентных смесей органических и неорганических соединений. Вместе с тем очевидны ограничения и трудности метода КГХ при решении различных сложных аналитических задач, которые не всегда могут быть преодолены на основе использования газохроматографических систем с одной КК. Это прежде всего относится к анализу природных и других смесей, выкипающих в широком интервале температур и состоящих из представителей разнообразных классов химических соединений. Разделение таких смесей часто становится возможным только после предварительного выделения анализируемых фракций, что неизбежно приводит к искажению первоначального состава исследуемых образцов и большим затратам времени. В ряде случаев получение детальных данных о содержании индивидуальных компонентов в образцах, характеризующихся большим разнообразием состава, требует проведения параллельных или последовательных анализов на нескольких приборах, иногда в различных температурных режимах и на КК с отличающимися по полярности НЖФ. Частая замена и чередование КК, обладающих неодинаковыми показателями эффективности, селективности и емкости, равно как и проведение анализов на различных хроматографах, также сопряжены с большими

затратами времени, создают определенные неудобства в работе и приводят к увеличению числа источников ошибок при определении состава сложных смесей.

Нередко возникают трудности, связанные с необходимостью проведения анализов при низкой или, наоборот, слишком высокой температуре, с большими перепадами давления при использовании длинных КК и КК других типов, характеризующихся высоким удельным сопротивлением потоку газа-носителя (КК диаметром до 0,1 мм, МНККК и др.). Изменение температуры КК и проведение анализов в режиме программирования температуры не всегда является эффективным при исследовании сложных смесей, поскольку улучшение разделения одних пар соединений может сопровождаться ухудшением разделения других пар. Кроме того, даже при кратковременном воздействии высоких температур возникает опасность разложения анализируемых веществ, уменьшения продолжительности жизни КК и неполной реализации их потенциальной эффективности.

Хотя стеклянные и, в особенности, кварцевые КК с обычными и иммобилизованными НЖФ характеризуются высокими эксплуатационными характеристиками, их использование в массовых анализах требует высокой квалификации исследователей. Многие типы КК и НЖФ мало доступны, дефицитны и дорогостоящи. Определенные трудности вызывает осуществление процедур, предшествующих нанесению НЖФ на внутреннюю поверхность КК и проводимых с целью устранения или уменьшения ее адсорбционной и каталитической активности и улучшения смачиваемости этой поверхности жидкой фазой.

Несмотря на то, что по своим хроматографическим характеристикам ОКК-ПС, ОКК-ТН и микронасадочные стеклянные и кварцевые КК отличаются высокой стабильностью в течение длительного времени, а их ВТП достаточно высок, они не получили широкого распространения из-за трудности их приготовления.

Широкому применению жидкокристаллических, смешанных и коллоидных НЖФ в КГХ препятствуют изменчивость их разделяющей способности, особенно в условиях относительно высоких температур, и трудность достижения воспроизводимости характеристик эффективности и селективности колонок с такими фазами.

Огромными возможностями варьирования в широких пределах эффективности разделения обладают двухступенчатые системы с капиллярными колонками, функционирующие в рамках циркуляционной газовой хроматографии [283—286]. Программирование в процессе газохроматографического опыта длины слоя сорбента позволяет при малых входных давлениях газа-носителя достигать за счет многократного использования каждой из двух КК с одной и той же НЖФ величин эффективности разделения, измеряемых десятками миллионов т.т., что позволяет при весьма близких к единице (1,002—1,01) значениях фактора разделения α осуществлять разделение весьма близких по свойствам изотопнозамещенных органических соединений (циклогексан, бензол, нафталин, ацетон) и их частично или полностью дейтерированных аналогов [283—286].

Большие перспективы расширения возможностей КГХ как метода анализа сложных смесей и надежного определения микропримесей открывает применение газохроматографических систем с несколькими колонками, из которых по крайней мере одна является капиллярной [9—13, 16, 18, 55—63, 64, 66, 177, 275, 280—282, 287—291]. Такие системы позволяют получать весьма детальную информацию о составе анализируемой смеси благодаря возможности варьирования параметров селективности и емкости в весьма широких пределах и проведения анализов в условиях относительно невысоких температур. Последнее обстоятельство гарантирует высокую стабильность КК в течение длительного времени и расширяет диапазон определяемых соединений за счет включения в их число термически лабильных и реакционноспособных веществ. При этом возникает возможность даже при весьма ограниченном числе

КК, НЖФ и наличии малых количеств анализируемого вещества сократить общую продолжительность определения и повысить надежность анализа в результате устранения нежелательных операций пробоподготовки, использования относительно коротких КК и сокращения общего числа опытов. Использование высокочастотных насадочных колонок в сочетании с высокоэффективными КК создает большие резервы для повышения чувствительности определений. Осуществление анализов в многоступенчатых газохроматографических системах на двух и большем числе КК с разными НЖФ и детекторами позволяет также в ряде случаев повысить надежность идентификации компонентов сложных смесей органических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дженингс В. Газовая хроматография на стеклянных капиллярных колонках/Под ред. В. Г. Березкина. М.: Мир, 1980. 232 с.
2. Жуховицкий А. А., Ревельский И. А., Яновский С. М.//Зав. лаб. 1982. Т. 48. № 2. С. 20.
3. Руденко Б. А. Капиллярная хроматография. М.: Наука, 1978. 221 с.
4. Хроматография. Практическое приложение метода. Ч. I/Под ред. Э. Хефтмана. М.: Мир, 1986. 336 с.
5. Хроматография. Практическое приложение метода. Ч. II/Под ред. Э. Хефтмана. М.: Мир, 1986. 422 с.
6. Шляхов А. Ф.//Итоги науки и техники. Хроматография. М.: Изд-во ВИНТИ, 1978. Т. 2. С. 71.
7. Вигдергауз М. С.//Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. С. 151.
8. Беляев Н. Ф., Вигдергауз М. С.//Там же. 1986. Т. 41. С. 1882.
9. Schaefer R. G., Leythaeuser D., Weiner B.//J. Chromatogr. 1978. V. 167. P. 355.
10. Schaefer R. G., Pooch H.//Chromatographia. 1982. V. 16. P. 257.
11. Wrigth D.//Intern. Lab. 1985. N 11/12 P. 52.
12. Slack R. W., Heim A. C.//Ibid. 1986. N 11. P. 88.
13. Poole C. F., Schuette S. A.//Contemporary practice of chromatography. Amsterdam; Oxford; New York; Tokyo: Elsevier Sci. Publ., 1984. P. 195.
14. Whittemore I. M.//Chromatography in petroleum analysis/Eds K. H. Algelt, T. H. Gown: N. Y.: Marcel Dekker, 1979. P. 50.
15. Johansen N. G., Ettre L. S., Miller R. L.//J. Chromatogr. 1983. V. 256. P. 393.
16. Вигдергауз М. С., Семенченко Л. В., Езрец В. А., Богословский Ю. Н. Качественный газохроматографический анализ. М.: Наука, 1978. 243 с.
17. Лунский М. Х.//Новые методы исследования нефтей, конденсатов, газов, ОБ, пород и интерпретации геохимической информации/Тр. Всесоюз. н.-и. геологоразвед. нефтяного ин-та. М., 1983. Вып. 246. С. 3.
18. Sazonov M. L., Lunska L. Kh., Zhiltsova L. I. et al.//J. Chromatogr. 1986. V. 364. P. 267.
19. Лунский М. Х., Пайзанская И. Л.//Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. С. 127.
20. Lubeck A. J., Sutton D. L.//J. HRC and CC. 1983. V. 6. P. 328.
21. Квасова В. А., Леонтьева С. А., Гринберг А. А. и др.//Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. С. 928.
22. Jeennings W. G., Takeoka G.//Chromatographia. 1982. V. 15. P. 575.
23. Purcell J. E.//Ibid. 1982. V. 15. P. 546.
24. Заявка 203055. Великобритания. 1980.
25. Buser H. U., Soder R., Widmer H. M.//J. HRC and CC. 1982. V. 5. P. 156.
26. Adam S.//Ibid. 1983. V. 6. P. 36.
27. Etievant P., Maarse H., Van den Berg F.//Chromatographia. 1986. V. 21. P. 379.
28. Wylie P. L.//Ibid. 1986. V. 21. P. 251.
29. Reglero G., Herraz M., Cabezo M. D.//Ibid. 1986. V. 22. P. 333.
30. Lawson K. H., Pretorius V., Apps P. J.//J. HRC and CC. 1987. V. 10. P. 235.
31. Termonia M., Munari F., Sandra P.//Ibid. 1987. V. 10. P. 263.
32. Saravalle C. A., Munari F., Trestianu S.//Ibid. 1987. V. 10. P. 288.
33. MacNamara K., Burke N., Millins E., Rapp A.//Chromatographia. 1989. V. 27. P. 209.
34. Schmid R. W., Woff Ch.//Ibid. 1989. V. 227. P. 221.
35. Руденко Б. А.//Прикладная хроматография. М.: Наука, 1984. С. 83.
36. Лунский М. Х.//Зав. лаб. 1985. Т. 51. № 8. С. 13.
37. Липтева А. И., Лунский М. Х.//Геохимические критерии формирования скопленных углеводородов и прогноза нефтегазоносности/Тр. Всесоюз. н.-и. геологоразвед. нефтяного ин-та. М., 1988. С. 143.
38. Lanning L. A., Sacks R. D., Mouradian R. F. et al.//Anal. Chem. 1988. V. 60. P. 1994.
39. Markides K. E., Tarbet B. J., Bradshaw J. S., Lee M. L.//J. HRC and CC. 1985. V. 8. P. 516.
40. Jonin G. M., Muschic G. M., Fox S. D.//Chromatographia. 1989. V. 27. P. 436.
41. Heath R. R., Jordan J. R., Sonnet P. E.//J. HRC and CC. 1981. V. 4. P. 328.
42. Grob K., Grob G.//Ibid. 1983. V. 6. P. 133.
43. Ettre L. S.//Ibid. 1985. V. 8. P. 497.

44. Wolf M., Delen R., Copin A.//Ibid. 1981. V. 4. P. 346.
45. Bertsch W., Anderson E., Holzer G.//J. Chromatogr. 1976. V. 126. P. 213.
46. Полотнюк В. О., Ревельский И. А., Гринберг А. А., Леонтьева С. А.//Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. С. 511.
47. Андерсон А. А., Шиманская М. В.//Успехи химии. 1979. Т. 48. С. 1336.
48. Король А. Н.//Там же. 1980. Т. 49. С. 903.
49. Головня Р. В.//Прикладная хроматография. М.: Наука, 1984. С. 251.
50. Жуховицкий А. А., Яновский С. М., Силаева И. А.//Зав. лаб. 1981. Т. 47. № 5. С. 21.
51. Ланге П. К.//IX Всесоюз. конф. по газовой хроматографии: Тез. докл. Куйбышев, 1987. С. 215.
52. Рабинович А. Б., Лерман А. Г., Гринберг А. А. и др.//Зав. лаб. 1987. Т. 53. № 1. С. 4.
53. Калмановский В. И., Князева А. А., Яшин Е. Я., Яшин Я. И.//Нефтехимия. 1987. Т. 27. С. 585.
54. Grushka Eli, Atamma I.//Chromatographia. 1987. V. 24. P. 226.
55. Schomburg G., Weeke F., Muller F., Oreans M.//Chromatographia. 1982. V. 16. P. 87.
56. Лущкий М. X.//Зав. лаб. 1984. Т. 50. № 8. С. 6.
57. Phillips R. J., Knauss K. A., Freeman R. R.//J. HRC and CC. 1982. V. 5. P. 546.
58. Bertsch W.//Ibid. 1978. V. 1. P. 85.
59. Anderson E. L., Thomason M. M., Mayfield H. T., Bertsch W.//Ibid. 1979. V. 2. P. 335.
60. Schomburg G., Bastian E., Behlau H. et al.//Ibid. 1984. V. 7. P. 4.
61. Jianying Zh., Bingcheng L., Peichang L.//Chromatographia. 1987. V. 23. P. 487.
62. Fen Y., Bingcheng L., Peichang L.//Ibid. 1987. V. 23. P. 492.
63. Daxin T., Fanbao X., Peichang L.//Ibid. 1987. V. 23. P. 499.
64. Bertsch W.//J. HRC and CC. 1978. V. 1. P. 187.
65. Wright C. W.//Ibid. 1984. V. 7. P. 83.
66. Matisova E., Kobačičova E., Garry J., Kraus G.//Chromatographia. 1989. V. 27. P. 494.
67. Golay M. J. E.//Gas Chromatography Lansing Symposium. 1957./Eds V. J. Coates et al. N. Y.: Acad. Press, 1958. P. 1.
68. Ettre L. S.//Chromatographia. 1982. V. 16. P. 18.
69. Ettre L. S.//J. HRC and CC. 1987. V. 10. P. 221.
70. Desty D. H., Goldup A., Swanton W. T.//Gas Chromatography (III Intern. Symposium 1961)/Eds N. Brenner et al. New York; London: Acad. Press, 1962. P. 105.
71. Березкин В. Г., Михайлов В. К., Петряков П. М. и др.//Зав. лаб. 1976. Т. 42. № 6. С. 655.
72. Surowiec K., Rayss J., Buda W., Waksmundzki A.//Chromatographia. 1986. V. 22. P. 241.
73. Verzele M.//J. HRC and CC. 1979. V. 2. P. 647.
74. Березкин В. Г.//Высокоэффективная газовая хроматография. М.: Наука, 1982. С. 5.
75. Попова Т. П., Ширяева В. Е., Малик А.//Там же. С. 37.
76. Onuška F. I., Comba M. E., Bisticki T., Wilkinson R. I.//J. Chromatogr. 1977. V. 142. P. 117.
77. Grob K.//Helv. chim. acta. 1968. V. 51. P. 718.
78. Schomburg G., Dielmann R., Husmann H., Weeke F.//J. Chromatogr. 1976. V. 122. P. 55.
79. Bayona J. M., Albaiges J.//Chromatographia. 1982. V. 16. P. 271.
80. Wada Hiroo//Kagaku no ryoiki (J. Japan. Chem.). 1983. Appl. 138. P. 33.
81. Onuška F. I., Comba M. E.//J. Chromatogr. 1976. V. 126. P. 133.
82. Tesařík K., Novotný M.//Gas Chromatographia. 1968./Ed. H. G. Struppe. Berlin: Akad. Verl., 1968. S. 575.
83. Grob K., Grob G.//J. Chromatogr. 1976. V. 125. P. 471.
84. Schieke I. D., Comins N. R., Pretorius V.//Ibid. 1975. V. 115. P. 373.
85. Krupčík I., Kristin M., Valachovičova M., Ianiga S.//Ibid. 1976. V. 126. P. 147.
86. Sandra P., Van Roelenbosch M.//Chromatographia. 1981. V. 14. P. 345.
87. Кугучева Е. Е., Пучкова Н. А., Машинский В. И. и др.//Нефтехимия. 1987. Т. 27. С. 854.
88. Тесаржик К., Комарек К. Капиллярные колонки в газовой хроматографии/Под ред. В. Г. Березкина. М.: Мир, 1987. 222 с.
89. Janssen F.//Chromatographia. 1983. V. 17. P. 477.
90. Максимычева М. А., Колосов Н. В., Золотарев П. П., Угрозов В. В.//IX Всесоюз. конф. по газовой хроматографии: Тез. докл. Куйбышев, 1987. С. 6.
91. Grob K.//Chromatographia. 1975. V. 8. P. 423.
92. Frank H., Rettenmeier A., Wecker H. et al.//Clin. chim. acta. 1980. V. 105. P. 201.
93. Мишарина Т. А., Витт С. В., Головня Р. В., Беликов В. М.//Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. С. 1876.
94. Сакембаева В. М., Беликов А. В., Другов Ю. С.//Высокоэффективная газовая хроматография. М.: Наука, 1982. С. 59.
95. Березкин В. Г., Королев А. А., Буданцева М. Н. и др.//Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. С. 890.
96. Schutjcs C. P. M., Vermeer E. A., Rijks J. A., Cramers C. A.//J. Chromatogr. 1982. V. 253. P. 1.
97. Friedli F., Zimmerli B.//Mitt. geb. Lebensmittelrentersuch und Hyg. 1982. B. 73. S. 357.
98. Arrendale R. R., Severson R. F., Chartyk O. T.//J. Chromatogr. 1983. V. 254. P. 63.

99. *Lipsky S. R., McMurray W. J., Hernandez M. et al.*//J. Chromatogr. Sci. 1980. V. 18. P. 1.
100. Берлизов Ю. С., Березкин В. Г., Королев А. А. и др.//Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. С. 519.
101. *Jennings W. G.*//J. HRC and CC. 1980. V. 12. P. 601.
102. *Betgard A., Blomberg L., Lytman M. et al.*//Ibid. 1980. V. 10. P. 302.
103. Королев А. А.//Высокоэффективная газовая хроматография. М.: Наука, 1982. С. 69.
104. *Huys K. J., Phillips P. J.*//J. Chromatogr. 1987. V. 399. P. 33.
105. Березкин В. Г., Королев А. А., Попова Т. П., Ширяева В. Е.//IX Всесоюз. конф. по газовой хроматографии: Тез. докл. Куйбышев, 1987. С. 147.
106. Крылов В. А., Лазарев В. А., Красотский С. Г.//Там же. С. 148.
107. *Ettre L. S., McClure G. L., Walters J. D.*//Chromatographia. 1983. V. 17. P. 560.
108. Пожидаев В. М., Березкин В. Г., Королев А. А. и др.//Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. С. 2222.
109. Попова Т. П., Березкин В. Г., Королев А. А., Ширяева В. Е.//Там же. 1988. Т. 43. С. 120.
110. Пожидаев В. М., Березкин В. Г., Королев А. А. и др.//Там же. 1988. Т. 43. С. 1082.
111. *Dizdaroğlu M., Simic M. G.*//Anal. Biochem. 1980. V. 108. P. 269.
112. *Schutjes C. P. M., Vermeer E. A., Ruyks J. A., Cramers C. A.*//4th Capillary Chromatography Intern. Sympos./Ed. R. E. Kaiser. Highland, 1981. P. 687.
113. *McNair H. M., Ogden M. W., Hensley J. L.*//Intern. Lab. 1986. N 1/2. P. 14.
114. *Golay M. J. E.*//Anal. Chem. 1968. V. 40. P. 382.
115. *Desty D. H., Goldup A., Whyman B. H. F.*//J. Inst. Petr. 1959. V. 45. N 429. P. 287.
116. *Schomburg G., Hutmacher H.*//Chromatographia. 1975. V. 8. P. 517.
117. *Desty D. H.*//Ibid. 1975. V. 8. P. 452.
118. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. Л.: Недра, 1966. 471 с.
119. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. Газовая хроматография. М.: Гостоптехиздат, 1962. 442 с.
120. *Purnell J. H.*//J. Chem. Soc. 1960. P. 1268.
121. Березкин В. Г., Малик А., Гавричев В. С.//Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. С. 522.
122. Березкин В. Г. Газо-жидко-твердофазная хроматография. М.: Химия, 1986. 112 с.
123. Малик А., Березкин В. Г., Гавричев В. С.//V Всесоюз. конф. по аналит. химии орг. соединений: Тез. докл. М.: Наука, 1984. С. 166.
124. Гавричев В. С., Березкин В. Г., Волошина Н. В.//IX Всесоюз. конф. по газовой хроматографии: Тез. докл. Куйбышев, 1987. С. 149.
125. *Malik A., Berezkin V. G., Gavrichev V. S.*//Chromatographia. 1986. V. 22. P. 117.
126. *Malik A., Berezkin V. G., Gavrichev V. S.*//Ibid. 1984. V. 19. P. 327.
127. *Gavrichev V. S., Jumaev A. R., Malik A. et al.*//V Danube Sympos. on chromatography. 1985. Abstr. Yalta: Nauka, P. 258.
128. *Grob K., Grob K.*//J. Chromatogr. Sci. 1969. V. 7. P. 515.
129. Лунский М. Х., Лаптева А. И.//Зав. лаб. 1988. Т. 54. № 4. С. 19.
130. *Doshi M. R., Daiya P. M., Gill W. N.*//Chem. Eng. Sci. 1978. V. 33. P. 7959.
131. *Golay M. J. E.*//J. Chromatography. 1981. V. 216. P. 1.
132. Золотарев П. П., Колосов Н. В., Максимычева М. А.//Обл. межотр. науч.-техн. семинар «Современное состояние и перспективы развития капиллярной хроматографии»: Тез. докл. Дзержинск, 1986. С. 39.
133. Золотарев П. П., Колосов Н. В., Максимычева М. А., Угрозов В. В.//IX Всесоюз. конф. по газовой хроматографии: Тез. докл. Куйбышев, 1987. С. 4.
134. Золотарев П. П., Максимычева М. А.//Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. С. 404.
135. Колосов Н. В., Золотарев П. П.//Там же. 1987. Т. 61. С. 2228.
136. Колосов Н. В., Золотарев П. П.//Там же. 1987. Т. 61. С. 2733.
137. Колосов Н. В., Золотарев П. П.//Там же. 1987. Т. 61. С. 2739.
138. *Golay M. J. E.*//J. Chromatogr. 1980. V. 196. P. 349.
139. *Ilkova E. L., Mistryukov E. A.*//Ibid. 1971. V. 54. P. 422.
140. Березкин В. Г., Руденко Б. А., Кязимов Э. А. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 10. С. 2352.
141. Вигдергауз М. С., Гарусов А. В., Езрец В. А., Семкин В. И. Газовая хроматография с неидеальными элюентами. М.: Наука, 1980. 161 с.
142. Руденко Б. А.//Хроматография. М.: ВИНТИ, 1980. Т. 3. С. 78 (Итоги науки и техники.)
143. *Berezkin V. G., Rudenko B. A., Popova T. P. et al.*//J. Chromatogr. 1977. V. 130. P. 318.
144. Стерхов Н. В., Павлов С. С., Чижков В. П.//Журн. физ. химии. 1982. Т. 37. С. 1484.
145. *Grob K., Grob K.*//J. Chromatogr. 1974. V. 94. P. 53.
146. *Grob K., Grob K.*//Ibid. 1975. V. 106. P. 299.
147. *Purcell J. E., Ettre L. S.*//J. Gas Chromatogr. 1966. V. 4. P. 23.
148. *Bretell T. A., Grob R. L.*//Intern. Lab. 1986. N 4. P. 30.
149. *Pankow J. F.*//J. HRC and CC. 1983. V. 6. P. 292.
150. *Ogden M. W., McNair H. M.*//Ibid. 1983. V. 6. P. 550.
151. *Püttmann W., Eckardt C. B., Shaefer R. G.*//Chromatographia. 1988. V. 25. P. 279.
152. Лунский М. Х., Березкин В. Г., Пайзанская И. Л., Лаптева А. И.//Обл. межотр. науч.-техн. семинар «Современное состояние и перспективы развития капиллярной хроматографии»: Тез. докл. Дзержинск, 1986. С. 7.
153. *Yang F. J., Guidinger D., Matthews R. et al.*//Intern. Lab. 1984. N 7/8. P. 48.

154. Shomburg G., Häusig H., Husmann H.//J. HRC and CC. 1985. V. 8. P. 566.
155. Vogt W., Jacob K., Obweher H. W.//J. Chromatogr. 1979. V. 174. P. 437.
156. Херингтон Э. Ф. Г.//Успехи и достижения газовой хроматографии. М.: Гостоптех-издат, 1961. С. 67.
157. Вигдергауз М. С. Газовая хроматография как метод исследования нефти. М.: Наука, 1973. 256 с.
158. Yabumoto K., Jennings W. G., Yamaguchi M.//Anal. Biochem. 1977. V. 78. P. 244.
159. Cramers C. A., Rijks J. A., Pacáková V., Ribeiro de Andrade//J. Chromatogr. 1970. V. 51. P. 13.
160. Tourres D. A.//Ibid. 1967. V. 30. N 2. P. 357.
161. Loewenguth J. C., Tourres D. A.//Z. Anal. Chem. 1968. B. 236. S. 170.
162. Hevely R. A., Hinton R. E.//J. Gas Chromatogr. 1968. V. 6. P. 203.
163. Matukuma A.//Gas Chromatography (7th Intern. Sympos. 1968)/Ed. C. L. A. Harbourn. L.: Inst. Petrol., 1969. P. 55.
164. Rijks J. A., Cramers C. A.//Chromatographia. 1974. V. 7. N 3. P. 99.
165. Albaiges J., Gurdiano X.//Ibid. 1980. V. 13. P. 755.
166. Saha N. C., Mitra C. D.//J. Gas Chromatogr. Sci. 1970. V. 8. N 12. P. 84.
167. Grob K., Grob G.//Chromatographia. 1983. V. 17. P. 481.
168. Engewald W., Topalova I., Petsev N., Dimitrov Chr.//Ibid. 1987. V. 23. P. 561.
169. Johansen N. G., Ettre L. S.//Ibid. 1982. V. 15. N 10. P. 625.
170. Merchant Ph.//Anal. Chem. 1968. V. 40. P. 2153.
171. Chen Baugjie, Guo Xijian, Peng Shaoyi//Chromatographia. 1987. V. 23. P. 888.
172. Schomburg G., Husmann H., Weeke F.//J. Chromatogr. 1974. V. 99. P. 63.
173. Вигдергауз М. С., Семкин В. И.//Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. С. 691.
174. Вигдергауз М. С., Помазанов В. В.//Успехи газовой хроматографии. Казань: ИОФХ им. А. Е. Арбузова, 1969. Вып. 1. С. 61.
175. Вигдергауз М. С., Семкин В. И.//Успехи химии. 1971. Т. 40. С. 1073.
176. Watabe K., Suzuki Sh., Araki Sh.//J. Chromatogr. 1980. V. 192. P. 89.
177. Пайзанская И. Л., Лунский М. Х.//Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. С. 2053.
178. Ettre L. S., March E. W.//J. Chromatogr. 1974. V. 31. P. 5.
179. Ettre L. S., Purcell J. E., Norem S. D.//J. Gas Chromatogr. 1965. V. 3. P. 181.
180. Petitjean D. L., Leftault C. J. Jr.//Ibid. 1963. V. 1. P. 18.
181. Schwartz R. D., Brasseaux D. J., Shoemaker G. R.//Ibid. 1963. V. I. P. 32.
182. Schwartz R. D., Brasseaux D. J., Shoemaker G. R.//Anal. Chem. 1963. V. 35. P. 496.
183. Halasz L., Gerlach H. O.//Ibid. 1966. V. 38. P. 281.
184. Goretti G. C., Liberti A., Nota G.//J. Chromatogr. 1968. V. 34. P. 96.
185. Goretti G. C., Liberti A., Nota G.//Gas Chromatography. (7th Intern. Sympos. 1968)/Ed. C. L. A. Harbourn. L.: Inst. Petrol., 1969. P. 23; Discuss. P. 30.
186. Brumer F. A., Cartoni G. P.//Anal. Chem. 1964. V. 36. P. 1522.
187. Purer A., Kaplan R. L., Smith D. R.//J. Chromatogr. Sci. 1969. V. 7. P. 504.
188. Bocola N., Brumer F., Cartoni G. P.//Nature. 1966. V. 209. P. 200.
189. Brumer F., Cartoni G. P., Liberti A.//Anal. Chem. 1966. V. 38. P. 298.
190. Brumer F., Cartoni G. P., Possanzini M.//Ibid. 1969. V. 41. P. 1122.
191. Blomberg L., Wannman T.//J. Chromatogr. 1979. V. 186. P. 159.
192. Grob K., Grob G., Grob K., Jr.//Ibid. 1981. V. 211. P. 243.
193. Ettre L. S.//Chromatographia. 1983. V. 21. P. 519.
194. Duffy M. L.//Intern. Lab. 1986. N 4. P. 78.
195. Кириш С. И., Федянин А. А., Карабанов Н. Т.//Зав. лаб. 1983. Т. 49. № 12. С. 5.
196. Zielinski W., Scalan R., Muller M. J.//J. Chromatogr. 1981. V. 209. P. 87.
197. Berg O. N.//Dan. Remi. 1982. V. 63. N 10. P. 276.
198. Lubeck A. J., Sutton D. L.//J. HRC and CC. 1983. V. 6. P. 328.
199. Haochun Li, Zennja Xia, Xiu Xinhua Chu et al.//4th Int. Symp. Capillary Chromatogr. Heidelberg, 1981. Heidelberg; o. a., 1981. P. 817.
200. Цыпышева Л. Г., Зиганшин А. С., Кукбаева Л. А.//Химия и технология нефте-химического синтеза. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1984. С. 110.
201. Wannman T.//J. Chromatogr. 1983. V. 268. P. 387.
202. Grob K.//Swiss. Chem. 1983. V. 5. N 4. P. 31.
203. Horka M., Kahle V., Janak K., Tesarik K.//Chromatographia. 1986. V. 21. P. 454.
204. Березкин В. Г., Королев А. А., Попова Т. П., Ширяева В. Е.//V Всесоюз. конф. по аналитической химии орг. соединений: Тез. докл. М.: Наука, 1984. С. 183.
205. Horka M., Janak K., Kahle V., Tesarik K.//Chromatographia. 1987. V. 23. P. 553.
206. Король А. Н. Неподвижные фазы в газожидкостной хроматографии. М.: Химия, 1985. 240 с.
207. Moser H., Arm H.//J. HRC and CC. 1984. V. 7. P. 639.
208. Кириш С. И., Федянин А. А., Карабанов Н. Т., Вигдергауз М. С.//Зав. лаб. 1980. Т. 46. С. 500.
209. Кириш С. И., Мартынюк Р. Н., Карабанов Н. Т., Вигдергауз М. С.//Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 865.
210. Ilkova E. L., Mistryukov E. A.//J. Chromatogr. Sci. 1971. V. 9. P. 569.
211. Alexander G., Garzo G., Palyi G.//J. Chromatogr. 1974. V. 91. P. 25.
212. Roeraade J.//Chromatographia. 1975. V. 8. N 9. P. 511.
213. Голей М.//Газовая хроматография: Сб. докл. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. С. 39.
214. Halasz I., Horvath C.//Anal. Chem. 1963. V. 35. P. 499.
215. Halasz I., Horvath C.//Nature. 1963. V. 197. P. 71.
216. Nikelly J. G., Blumer M.//Amer. Lab. 1974. V. 6. N 12. P. 12.

217. Сорокина Е. Ю., Березкин В. Г.//Нефтехимия. 1986. Т. 26. С. 464.
218. Lao R. C., Thomas R. S., Oja H., Dubois L.//Anal. Chem. 1973. V. 45. P. 908.
219. Rasmussen D. V.//Ibid. 1976. V. 48. P. 1562.
220. Zafiriou O. C.//Ibid. 1973. V. 45. P. 952.
221. Hirochi N., Shin T., Tomonitsu I., Mitsuo K.//J. Chromatogr. 1983. V. 260. P. 391.
222. Noij Th., Rijks J. A., Cramers C. A.//Chromatographia. 1988. V. 26. P. 139.
223. Cronin D. A.//J. Chromatogr. 1970. V. 48. P. 406.
224. Grant D. W.//J. Gas Chromatogr. 1968. V. 6. P. 18.
225. Скотт Р., Каммингс С.//Газовая хроматография: Тр. III Международ. симпоз. по газовой хроматографии в Эдинбурге. М.: Мир, 1964. С. 159.
226. Golay M. J. E. Pat. 2920478 USA. 1960.
227. Mohnke M., Saffert W.//Chem. Techn. 1961. V. 13. P. 685.
228. Mohnke M., Saffert W.//Gas Chromatography. 1962/Ed. M. Van Swaay. London; Washington: Butterworths, 1962. P. 216.
229. De Nijs R. C. M.//Chrompack News. 1981. V. 34. P. 1.
230. German A. L., Horning E. C.//J. Chromatogr. Sci. 1973. V. 11. P. 71.
231. German A. L., Pfaffenberger C. D., Thenot J.-P. et al.//Anal. Chem. 1973. V. 45. P. 930.
232. Blumer M.//Ibid. 1973. V. 45. P. 980.
233. Blakesley C. N., Torline P. A.//J. Chromatogr. 1975. V. 105. P. 385.
234. Shen-Nan-Lin, Pfaffenberger C. D., Horning E. C.//Ibid. 1975. V. 104. P. 319.
235. Bertsch W., Shunbo F., Chang R. C., Zlatkis A.//Chroatographia. 1974. V. 7. P. 128.
236. Goretti G. C., Liberti A., Pili G.//J. HRC and CC. 1978. V. 1. P. 143.
237. Курш С. И., Федянин А. А., Карманова И. И., Вигдергауз М. С.//Обл. междотр. науч.-техн. семинар «Современное состояние и перспективы развития капиллярной хроматографии»: Тез. докл. Дзержинск, 1986. С. 30.
238. Машинский В. И., Медведев А. Р., Кузучева Е. Е.//Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. С. 755.
239. Abe J., Kameyama K., Wasa T.//Chromatographia. 1989. V. 27. P. 631.
240. Базаева А. И., Гвоздович Т. Н., Яшин Я. И.//Обл. междотр. науч.-техн. семинар «Современное состояние и перспективы развития капиллярной хроматографии»: Тез. докл. Дзержинск, 1986. С. 14.
241. Madani C., Chambaz E. M.//Amer. Oil Chem. Soc. 1981. V. 58. P. 63.
242. Sandra P., Redaut E., Schacht M., Verzele M.//J. HRC and CC. 1981. V. 4. P. 411.
243. Grob K., Grob G.//J. Chromatogr. 1981. V. 213. P. 211.
244. Grob K., Grob G.//J. HRC and CC. 1981. V. 4. P. 491.
245. Grob K., Grob G.//Ibid. 1982. V. 5. P. 13.
246. Blomberg L., Buijten J., Markides K., Wännman T.//J. Chromatogr. 1982. V. 239. P. 51.
247. Lipsky S., Murray W. Mc.//Ibid. 1982. V. 239. P. 61.
248. Blomberg L., Buijten J., Markides K., Wännman T.//J. HRC and CC. 1981. V. 4. P. 578.
249. Sandra P., Van Rødelenbosch M., Timmerman I., Verzele M.//Chromatographia. 1982. V. 16. P. 63.
250. Buijten J., Blomberg L., Markides K., Wännman T.//Ibid. 1982. V. 16. P. 183.
251. Sandra P., Timmerman I., Verstappe M.//J. HRC and CC. 1983. V. 6. P. 501.
252. Adlard E. R., Davies R. F.//Chromatographia. 1985. V. 20. P. 195.
253. Scott R. P. W., Kucera P.//J. Chromatogr. 1983. V. 255. P. 395.
254. Березкин В. Г.//Зав. лаб. 1988. Т. 54. № 12. С. 1.
255. Treştianu S., Zilioni G., Sironi A. et al.//J. HRC and CC. 1985. V. 8. P. 771.
256. Березкин В. Г., Шукурова К. Н., Алишоев В. Р.//Зав. лаб. 1988. Т. 54. № 8. С. 22.
257. Peaden P., Wright B., Lee M.//Chromatographia. 1982. V. 15. P. 335.
258. Chuang C. H., Shanfield H., Zlatkis A.//Ibid. 1987. V. 23. P. 169.
259. The Supelco Reporter: Intern. Vol. VII. N 1. March 1988. P. 4.
260. The Supelco Reporter: Intern. Vol. VI. N 1. January 1987. P. 12.
261. Kraft J., Lies K. H., Hartung A.//4th Int. Symp. Capillary Chromatogr., Hindeland. 1981. Heidelberg; o. a., 1981. P. 639.
262. Березкин В. Г., Школина Л. А., Липавский В. Н., Сердан А. А.//Успехи химии. 1978. Т. 47. С. 1875.
263. Амиров К. М., Зенинская Ф. З., Чепегина Е. К., Захарова Н. В.//Химия и технология топлив и масел. 1984. № 11. С. 31.
264. Березкин В. Г., Васин Л. С., Гавричев В. С., Липавский В. Н.//Зав. лаб. 1983. Т. 49. № 1. С. 23.
265. Вигдергауз М. С., Вигалок Р. В., Дмитриева Г. В.//Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 943.
266. Zielinski W., Janini G.//J. Chromatogr. 1979. V. 186. P. 237.
267. Seifert K.//Ibid. 1980. V. 192. P. 97.
268. Федянин А. А., Курш С. И., Карабанов Н. Т., Вигдергауз М. С.//Успехи газовой хроматографии. Казань, 1982. Вып. 6. С. 186.
269. Sojak L., Farkaš P., Janak J. et al.//J. Chromatogr. 1984. V. 287. P. 271.
270. Березкин В. Г.//Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. С. 555.
271. Sojak L., Bereskin V. G.//J. HRC and CC. 1981. V. 4. P. 127.
272. Matisova E., Krupčík J., Garaj J.//Chromatographia. 1982. V. 16. P. 169.
273. Березкин В. Г., Золотарев П. П.//Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 1891.
274. Jumaev A. R., Bereskin V. G.//J. Chromatogr. 1984. V. 286. P. 91.
275. Ingraham D. F., Shoemaker C. F., Jennings W.//J. Chromatogr. 1982. V. 239. P. 39.

276. Печерникова З. П., Пьянова В. П., Круглов Э. А.//Зав. лаб. 1978. Т. 44. С. 941.
277. Hirashi M., Mitsunuki M., Tadashi M.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1965. V. 38. P. 1062.
278. Walker J. Q., Ahlberg D. L.//Anal. Chem. 1963. V. 35. P. 2022.
279. Purnell J. H.//J. Chem. Soc. Anal. Div. 1979. N 1. P. 135.
280. Purnell J. H., Williams P. S.//J. Chromatogr. 1984. V. 292. P. 197.
281. Purnell J. H., Williams P. S.//Ibid. 1985. V. 321. P. 249.
282. Purnell J. H., Jones J. R., Wattan M. H.//Ibid. 1987. V. 399. P. 99.
283. Стерхов Н. В., Чижков В. П.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 9. С. 2019.
284. Стерхов Н. В., Литвин Е. Ф., Чижков В. П.//Зав. лаб. 1984. Т. 50. № 2. С. 17.
285. Стерхов Н. В., Чижков В. П.//Журн. аналит. химии 1985. Т. 40. С. 865.
286. Chizhkov V. P., Pavlov S. S., Sterkhov N. V. et al.//Talanta. 1987. V. 34. P. 227.
287. Cartoni G. P., Goretti G., Monticelli B., Russo M. V.//J. Chromatogr. 1986. V. 370. P. 93.
288. Cartoni G. P., Goretti G., Russo M. V.//Chromatographia. 1987. V. 23. P. 790.
289. Hinshaw J. V., Jr., Ettre L. S.//Ibid. 1986. V. 21. P. 561.
290. Hinshaw J. V., Jr., Ettre L. S.//Ibid. 1986. V. 21. P. 669.
291. Guiochon G., Gutierrez J. E. N.//J. Chromatogr. 1987. V. 406. P. 3.

Всесоюзный научно-исследовательский геологоразведочный нефтяной институт, Москва