

Капиллярная газотвердофазная хроматография

В.Г.Березкин

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский проспект, 29, факс (095) 230–2224*

Проанализировано современное состояние газовой адсорбционной хроматографии на открытых капиллярных колонках. Рассмотрены история развития метода, его роль в газовой хроматографии, способы получения открытых адсорбционных капиллярных колонок, основы теории удерживания и размытия хроматографических зон в газoadсорбционных капиллярных колонках и применение колонок этого типа в аналитической практике. Библиография — 148 ссылок.

Оглавление

I. Введение	991
II. Открытие капиллярной газoadсорбционной хроматографии и ее развитие	992
III. Удерживание хроматографируемых соединений в капиллярной газотвердофазной хроматографии	994
IV. Размытие хроматографических зон в открытых газoadсорбционных капиллярных колонках	996
V. Методы получения открытых газoadсорбционных капиллярных колонок	998
VI. Применение открытых капиллярных газотвердофазных колонок	1002

I. Введение

Газовая хроматография является одним из основных аналитических методов, успешно применяющихся в таких отраслях промышленности как нефтехимическая, химическая, газовая, фармацевтическая и т.д., для контроля загрязнений окружающей среды, в медицине, сельском хозяйстве, а также в научных исследованиях.^{1–6}

В настоящее время наиболее распространена капиллярная газовая хроматография. Так, по данным наукометрической работы⁷, более 83% публикаций, посвященных проблемам хроматографии, относятся к капиллярным колонкам, а по данным Мак-Нейра (см.⁸) 80% купленных газохроматографических колонок составляют капиллярные колонки. В последние годы в аналитическую практику успешно внедряется новый тип капиллярных колонок — открытые капиллярные газoadсорбционные (или газотвердофазные) колонки, использование которых позволяет успешно решать многие практически важные аналитические задачи, когда применение классических газожидкостных колонок не дает желаемых результатов.

Целью данного обзора является критическое рассмотрение капиллярной газoadсорбционной хроматографии, в развитие которой существенный вклад внесли российские исследователи.

Интенсивное развитие капиллярной хроматографии в последние 10–15 лет объясняется рядом преимуществ капиллярных колонок по сравнению с традиционными насадочными. Во-первых, открытые капиллярные колонки характеризуются более высокой эффективностью, которая в

10–1000 раз выше эффективности классических насадочных колонок. Во-вторых, капиллярные колонки позволяют разделять более широкий круг тяжелых (высококипящих) соединений, поскольку температура разделения на них ниже, чем на насадочных колонках. В-третьих, на открытых капиллярных колонках можно реализовать существенно более высокую скорость разделения. В-четвертых, уменьшение размеров колонок обеспечивает более воспроизводимый режим разделения. В-пятых, техника работы с капиллярными колонками существенно упростилась после введения в хроматографическую практику гибких кварцевых колонок с полимерным покрытием^{9,10} или с более термостойким металлическим покрытием.^{11,12} Колонки последнего типа впервые были предложены в России.¹¹ Указанные преимущества стимулировали развитие не только газожидкостной, но и газотвердофазной капиллярной хроматографии.

Разделительная способность хроматографической колонки (R) определяется тремя факторами:

$$R = \frac{\alpha - 1}{\alpha} \frac{\sqrt{N}}{4} \frac{k}{1 + k} = SEC, \quad (1)$$

где α — относительное удерживание двух компонентов, образующих критическую для разделения пару; N — число теоретических тарелок; k — коэффициент емкости второго разделяемого компонента; S — показатель селективности колонки (используемого сорбента)

$$S = \frac{\alpha - 1}{\alpha}; \quad (2)$$

E — показатель эффективности колонки

$$E = \frac{\sqrt{N}}{4}; \quad (3)$$

C — показатель емкости колонки

В.Г.Березкин. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией хроматографии ИНХС РАН. Телефон (095)955–4274. Область научных интересов: физическая и аналитическая химия, процессы разделения.

Дата поступления 19 марта 1996 г.

$$C = \frac{k}{1+k}. \quad (4)$$

Показатель емкости C играет важную роль при малых значениях коэффициента емкости разделяемых соединений; при больших значениях k показатель емкости приближается к единице.

При анализе работы открытых капиллярных колонок обычно отмечают их высокую эффективность, однако часто забывают о том, что и высокая селективность используемого сорбента продолжает оставаться весьма важным фактором, активно влияющим на хроматографическое разделение.

Наибольшее влияние на степень разделения оказывает показатель селективности (см. уравнение (1)). Для плохо разделяемых пиков ($\alpha \approx 1.0$) показатель селективности возрастает пропорционально разности $\alpha - 1$

$$S = \frac{\alpha - 1}{\alpha} \approx \alpha - 1, \quad (5)$$

следовательно,

$$R = (\alpha - 1)EC. \quad (6)$$

Селективность сорбента обычно является важнейшим критерием для его использования. Селективные сорбенты в газовой хроматографии — это не только абсорбенты (неподвижные жидкие фазы (НЖФ)), но и адсорбенты, среди которых особое место занимают геометрически упорядоченные твердые тела (например, молекулярные сита) или адсорбенты со специфическими свойствами (например, органические гидрофобные адсорбенты) или адсорбенты с развитой поверхностью и т.д.

Принимая во внимание изложенное, естественно было использовать в капиллярной хроматографии и твердые адсорбенты, т.е. реализовать капиллярную газоадсорбционную (газотвердофазную) хроматографию.

Обычно отмечают следующие преимущества газоадсорбционной хроматографии.¹³

1. Повышенные селективность и сорбционная емкость адсорбентов, позволяющие разделять органические и неорганические соединения с близкими физико-химическими свойствами. Например, разделение на молекулярных ситах, графитированной углеродной саже, органических полимерных адсорбентах.

2. Более высокая по сравнению с газожидкостной хроматографией (ГЖХ) эффективность разделения, поскольку процессы массообмена в газоадсорбционной хроматографии обычно протекают быстрее, чем в ГЖХ.

3. Достаточно высокая термическая стабильность адсорбентов.

4. Возможность разделения газов и летучих соединений при температурах 40–50°C на стандартных газовых хроматографах.

5. Уменьшенный «шум» детектора, так как адсорбенты, как правило, нелетучи.

На уникальные особенности газоадсорбционной хроматографии обращал внимание и Гиддингс:¹⁴ «Первым очевидным преимуществом газоадсорбционной хроматографии является то обстоятельство, что для поверхности с разумной степенью однородности значение коэффициента сопротивления массопередаче для адсорбционного слоя будет значительно меньше, чем коэффициента сопротивления массопередаче для жидкого адсорбционного слоя в газожидкостной хроматографии... Второе очевидное преимущество заключается в огромной потенциальной селективности адсорбционного процесса. Поверхностная адсорбция потенциально характеризуется наибольшей универсальностью и селективностью среди всех известных процессов удерживания. Жестко ориентированные силы притяжения твердой

поверхности резко контрастируют с неориентированными силами притяжения жидкой фазы».

Конечно, хроматография газ–твердое тело характеризуется и определенными недостатками.

1. Некоторая невоспроизводимость сорбционных и хроматографических характеристик используемых адсорбентов (по сравнению с неподвижными жидкими фазами).

2. Асимметричность хроматографических зон как результат определенной нелинейности изотерм адсорбции.

3. Большая вероятность (по сравнению с ГЖХ) необратимой адсорбции и каталитических превращений анализируемых компонентов на поверхности адсорбента.

4. Ограниченный ассортимент коммерчески доступных адсорбентов для газотвердофазной хроматографии.

Сопоставление достоинств и недостатков газоадсорбционной хроматографии показывает, что преимущества этого варианта имеют существенно большее значение, чем его недостатки. Это подтверждается тем, что на практике широко используются колонки с такими адсорбентами как оксид алюминия, силикагель, графитированная сажа, молекулярные сита, органические полимеры и т.д.

Преимущества газоадсорбционной хроматографии могут быть реализованы наиболее полно, если использовать ее капиллярный вариант.

II. Открытие капиллярной газоадсорбционной хроматографии и ее развитие

Впервые на принципиальную возможность получения открытых капиллярных колонок со слоем сорбента, расположенного на внутренних стенках колонки, указал автор капиллярной хроматографии М.Голей. В 1960 г. он писал: «...почему не сделать полузаполненную колонку с большим открытым центральным каналом, состоящим, например, 0,9 внутреннего диаметра колонки, и с тонким слоем насадки в оставшейся части по периферии? Почему, действительно, нет? Я убежден, что такие колонки являются почти идеальными колонками, позволяющими проводить более разнообразные анализы, чем применяемые в настоящее время трубчатые колонки с гладкими стенками». ¹⁵ Отметим, что здесь не говорится о конкретном варианте хроматографии, который целесообразно реализовать на капиллярной колонке с пористыми стенками, т.е. о газожидкостном или газоадсорбционном ее варианте.

Экспериментально газоадсорбционная открытая капиллярная колонка со слоем адсорбента на внутренних стенках была реализована несколько лет спустя независимо несколькими исследователями в России и в Германии. Так, в 1961 г. Калмановский с сотр.¹⁶ при изучении модификации триметилхлорсиланом различных стекол в процессе вытяжки капиллярных колонок отмечал следующее: «на немодифицированных капиллярах разделение оказалось плохим (рис. 1,а), причем время удерживания ацетона значительно больше, чем у остальных компонентов, а его пик резко несимметричен. Это свидетельствует о наличии на поверхности капилляров большого числа полярных центров. Нанесение на поверхность этих немодифицированных капилляров пленки силиконового масла улучшило разделение (рис. 1,б). Модифицирование триметилхлорсиланом поверхности капилляра (рис. 1,с) привело к отчетливому разделению и изменению порядка выхода (ацетон вышел первым!) по сравнению с немодифицированным капилляром из того же стекла (см. рис. 1,а). Модифицированные капилляры могут быть применены для аналитических целей непосредственно в газоадсорбционном варианте капиллярной хроматографии».¹⁶

Далее авторы отмечают, что нанесение на модифицированную поверхность пленки силиконового масла привело к значительному улучшению разделения (рис. 1,д), чем нане-

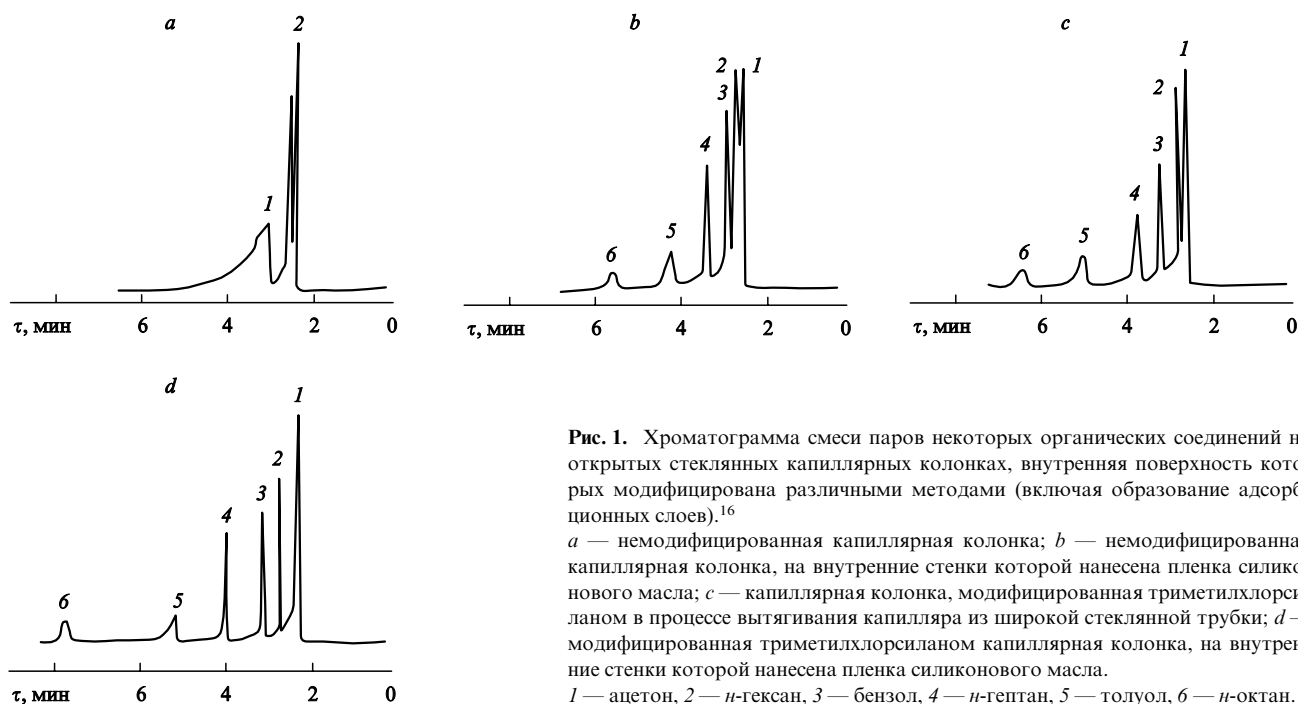


Рис. 1. Хроматограмма смеси паров некоторых органических соединений на открытых стеклянных капиллярных колонках, внутренняя поверхность которых модифицирована различными методами (включая образование адсорбционных слоев).¹⁶

a — немодифицированная капиллярная колонка; *b* — немодифицированная капиллярная колонка, на внутренние стенки которой нанесена пленка силиконового масла; *c* — капиллярная колонка, модифицированная триметилхлорсиланом в процессе вытягивания капилляра из широкой стеклянной трубки; *d* — модифицированная триметилхлорсиланом капиллярная колонка, на внутренние стенки которой нанесена пленка силиконового масла.

1 — ацетон, 2 — *n*-гексан, 3 — бензол, 4 — *n*-гептан, 5 — толуол, 6 — *n*-октан.

сение на немодифицированный капилляр (см. рис. 1, *b*). Следует также отметить, что поверхности капилляра авторы модифицировали триметилхлорсиланом необычным методом. Модифицирование проводилось в процессе изготовления капилляра: исходная трубка, из которой вытягивали капилляр, предварительно заполнялась жидким триметилхлорсиланом, под действием высокой температуры ($\sim 700^\circ\text{C}$), вероятно, происходила деструкция триметилхлорсилана, а в результате взаимодействия при повышенных температурах продуктов деструкции с поверхностью стекла на внутренних стенках капиллярной колонки образовывался адсорбционный слой. Приведенные на рис. 1 хроматограммы получены на стеклянных капиллярах длиной 15–20 м и внутренним диаметром 0.3 мм при температуре 25°C .

Монке и Зафферт^{17,18} получили газоадсорбционную капиллярную колонку со слоем кремнезема на капиллярах иенского стекла после продолжительного травления (30 ч) их внутренней поверхности водным раствором аммиака при $170\text{--}180^\circ\text{C}$. Толщина слоя образующегося при такой обработке кремнезема составляла 10–20 мкм. Отметим, что исследования Монке и Зафферта впервые указали на очень

важную область практического использования газовой капиллярной хроматографии, а именно на разделение изотопов газообразных элементов и ядерно-спиновых изомеров. Уже в первых работах по капиллярной газоадсорбционной хроматографии было достигнуто хорошее разделение ядерно-спиновых изомеров и изотопов водорода (рис. 2).¹⁸

Принципиально новый суспензионный метод получения открытых капиллярных адсорбционных колонок, основанный на отложении из суспензии на внутренних стенках капилляра слоя адсорбента, был предложен Халаш и Хорватом^{19,20}. В колонках этого типа получение адсорбента не связано с материалом внутренних стенок колонки, его преобразованием и т.д. На рис. 3 приведена хроматограмма быстрого разделения ароматических углеводородов на гра-

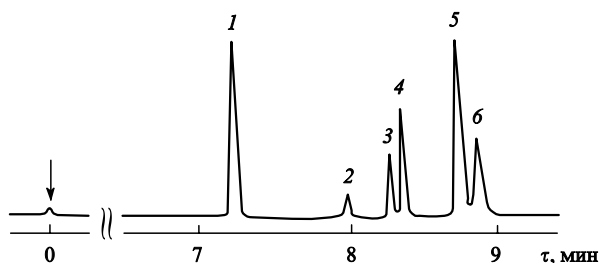


Рис. 2. Хроматограмма разделения ядерно-спиновых изомеров и изотопов водорода на адсорбционной открытой стеклянной капиллярной колонке.¹⁸

Длина открытой капиллярной колонки 80 м, адсорбент — слой кремнезема толщиной 20 мкм, $T = 77.4\text{ K}$, газ-носитель — неон. 1 — гелий, 2 — *n*-протий, 3 — *o*-протий, 4 — ДН, 5 — *o*-дейтерий, 6 — *n*-дейтерий.

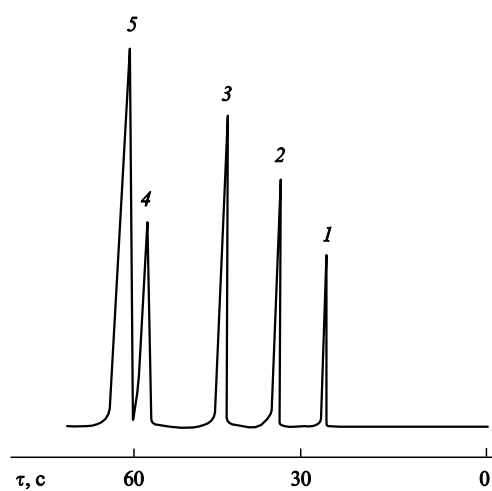


Рис. 3. Хроматограмма разделения ароматических углеводородов на открытой капиллярной колонке с графитированной сажей.¹⁹

Посеребренная медная колонка $15\text{ м} \times 0.25\text{ мм}$, концентрация графитированной сажи $5.4\text{ мг} \cdot \text{м}^{-1}$, $T = 245^\circ\text{C}$, газ-носитель — водород.

1 — бензол, 2 — толуол, 3 — этилбензол, 4 — *m*-ксилол, 5 — *o*- и *n*-ксилолы.

фитированной саже, слой которой был нанесен на внутренние стенки медного капилляра. Киркланд²¹ впервые изготовил открытую капиллярную колонку (75 м × 5 мм) с боемитом (Al₂O₃) и показал возможность ее использования для быстрого разделения фреонов.

Среди первых работ по капиллярной адсорбционной хроматографии следует отметить исследования Вейера,²² Птижана и Лефто,²³ Шварца,²⁴ Либерти с сотр.,^{25–29} а также Ильковой и Мистрюкова³⁰.

Важную роль в развитии капиллярной хроматографии с пористым слоем на внутренних стенках (частным случаем которого являются капиллярные колонки со слоем адсорбента) сыграли работы Эттре с сотр.^{31–33} и особенно их обзор³⁴, посвященный теории, методам получения, практическому приложению и перспективам развития пористостно-слойных открытых капиллярных колонок для газожидкостной хроматографии.

Таким образом, уже результаты первых работ по адсорбционным капиллярным колонкам дают основания отметить, во-первых, высокую разрешающую способность метода, особенно ярко проявившуюся в разделении изотопов, и, во-вторых, экспрессность разделения.

В последние 10–15 лет интересные исследования и важные практические приложения открытых капиллярных газoadсорбционных колонок были выполнены де Ниисом, де Зеевом, Монке с сотр.,^{35–40} а фирма «Хромпак» (Нидерланды) организовала коммерческий выпуск некоторых типов этих колонок на основе оксида алюминия, молекулярных сит, а также полимерных адсорбентов (см., например, каталог-справочник⁴¹).

Нам представляется важной для газовой хроматографии проблема классификации капиллярных колонок. Отмечают (см., например, работу⁴²), что некоторые авторы путают термины «открытые капиллярные колонки с пористым слоем на поверхности внутренних стенок» (PLOT) и «открытые капиллярные колонки со слоем твердого носителя на внутренних стенках» (WCOT). Целесообразно выделить следующие типы колонок, основными признаками которых являются, во-первых, наличие (или отсутствие) пористого слоя на внутренних стенках капиллярной колонки и, во-вторых, наличие (или отсутствие) слоя неподвижной жидкой фазы на внутренних стенках колонки (рис. 4).

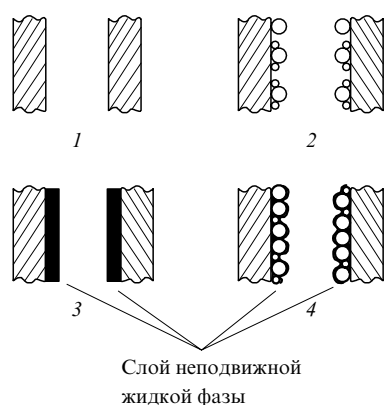


Рис. 4. Различные типы открытых капиллярных трубочатых колонок.

1 — открытая газoadсорбционная (газотвердофазная) колонка с гладкими стенками (адсорбент); 2 — открытая газoadсорбционная (газотвердофазная) колонка со слоем адсорбента на внутренних стенках; 3 — открытая газожидкотвердофазная колонка с гладкими стенками (твердый носитель); 4 — открытая газожидкотвердофазная колонка со слоем адсорбента (твердый носитель) на внутренних стенках.

Для открытых капиллярных колонок с гладкими стенками (т.е. без пористого слоя), в которых в качестве адсорбента используются непористые внутренние стенки капилляра, характерно быстрое установление равновесия в исследуемой системе газ–плоский адсорбент, однако, к сожалению, емкость данных колонок невелика. Впервые принципиальная возможность реализации таких колонок была отмечена в работе⁴³.

Наиболее широко в аналитической практике используются колонки, на внутренние поверхности которых нанесен слой твердого адсорбента. К адсорбционным колонкам следует отнести также колонки, внутри которых расположен слой твердого адсорбента, модифицированный небольшими количествами нелетучих жидких фаз. Характеристики открытых капиллярных хроматографических колонок, модифицированных нелетучими жидкими фазами, можно найти, например, в исследованиях^{44–46}.

Существенным может быть адсорбционный вклад в удерживание и при использовании классических колонок со слоем неподвижной жидкой фазы на гладких стенках. Это характерно, например, для *n*-алканов при их хроматографировании на открытых капиллярных колонках со слоем полиэтиленгликоля (см., например, работы^{47,48}).

В настоящем обзоре рассматриваются, как правило, открытые капиллярные колонки, на внутренние стенки которых нанесен слой твердого адсорбента (хроматография газ–твердое тело).

III. Удерживание хроматографируемых соединений в капиллярной газотвердофазной хроматографии

Удерживание в газoadсорбционной хроматографии определяется как природой поверхности адсорбента, так и его структурой. Механизм удерживания подробно обсуждается в монографиях^{49–54}. Киселев^{13,51} показал, что удерживаемый объем V_N прямо пропорционален поверхности адсорбента (S_{ad}), находящегося в колонке (предполагается, что доступность поверхности адсорбента при небольших заполнениях его поверхности не меняется)

$$V_N = K_s S_{ad}, \quad (7)$$

где K_s — константа распределения хроматографируемого вещества между поверхностью адсорбента и газовой фазой.

Отметим важную особенность хроматографии газ–твердое тело, а именно зависимость величины удерживания хроматографируемых соединений от природы подвижной фазы. Замена легких газов-носителей тяжелыми приводит к динамическому модифицированию поверхности адсорбента и к уменьшению коэффициентов распределения хроматографируемых соединений в системе твердый адсорбент–газ, а следовательно, к уменьшению времени удерживания.

Хроматограммы углеводородных газов на колонке с оксидом алюминия, полученные с двумя газами-носителями (гелием и диоксидом углерода), представлены на рис. 5. Видно, что время удерживания, особенно тяжелых соединений, уменьшается в случае использования тяжелого газа-носителя — диоксида углерода. Влияние паров воды на модификацию поверхности адсорбента Al₂O₃ и на изменение удерживания в капиллярной адсорбционной хроматографии было отмечено де Ниисом³⁵.

Важной особенностью капиллярной адсорбционной хроматографии является зависимость удерживания от давления газа-носителя. В работе⁵⁵ впервые систематически изучено влияние среднего давления газа-носителя в колонке на удерживание хроматографируемых соединений (например, на коэффициент емкости) в капиллярной высокоэффективной хроматографии газ–твердое тело, для различных газов-носителей в области давлений, используемых в традиционной капиллярной газовой хроматографии (1–5 атм на входе

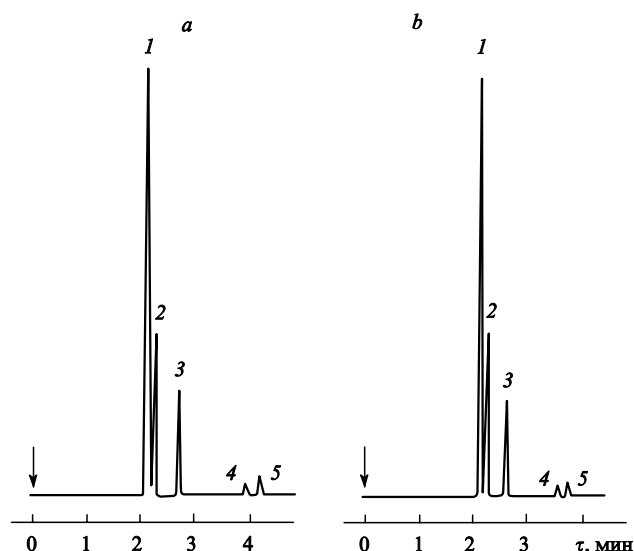


Рис. 5. Хроматограммы разделения смеси углеводородных газов на открытой капиллярной колонке с оксидом алюминия с использованием в качестве газа-носителя гелия (а) и диоксида углерода (b). 1 — метан, 2 — этан, 3 — пропан, 4 — изобутан, 5 — *n*-бутан. Колонка 50 м × 0.32 мм, сорбент — $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$, $T = 100^\circ\text{C}$, детектор — ПИД, деление потока — 1/50.

в капиллярную колонку). Следует отметить, что в связи с повышенной разрешающей способностью открытых капиллярных колонок особое значение в капиллярной хроматографии приобретают факторы эксперимента, которые способны влиять на изменение величины удерживания.⁵⁶ Например, для уменьшения продолжительности разделения путем увеличения скорости газа-носителя в колонке необходимо изменить давление на входе в колонку (и, следовательно, среднее давление в колонке в указанной выше области давлений).

В табл. 1 приведены результаты изучения зависимости коэффициента емкости от среднего давления газа-носителя в колонке. Как следует из приведенных данных, удерживание зависит как от природы газа-носителя, так и от его давления в колонке.

Для объяснения этого явления воспользуемся известными закономерностями адсорбции смесей. Если предположить, что адсорбция молекул летучих соединений А и С происходит при их соударении с одним из незанятых адсорбционных мест на поверхности твердого адсорбента, а скорость десорбции этих молекул пропорциональна площади поверхности, занятой адсорбированными молекулами, то

изотерму адсорбции можно описать следующими уравнениями:⁵⁷

$$a_A = \frac{K_A c_A}{1 + K_C c_C + K_A c_A}, \quad (8a)$$

$$a_C = \frac{K_C c_C}{1 + K_C c_C + K_A c_A}, \quad (8b)$$

где a_A и a_C — соответственно концентрации адсорбированных соединений А и С ($\text{г} \cdot \text{г}^{-1}$); K_A и K_C — адсорбционные коэффициенты соединений А и С; c_A и c_C — концентрации соединений А и С в газовой фазе ($\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$). В дальнейшем А рассматривается как хроматографируемое вещество, а С — как газ-носитель.

Используя соотношения (8), авторы работы⁵⁵ получили следующее уравнение для описания зависимости коэффициента емкости (k) от среднего давления газа-носителя в колонке ($\bar{P}$):

$$\frac{1}{k} = a + b\bar{P}, \quad (9)$$

где

$$a = \frac{\beta}{K_A}, \quad (10a)$$

$$b = aK_C, \quad (10b)$$

β — объемное отношение фаз в колонке, a и b — коэффициенты уравнения (9). Используя приведенные уравнения, можно определить параметры уравнения адсорбции смеси газов.

Уравнение (9) удовлетворительно описывает полученные экспериментальные данные (рис. 6). Подобная обработка позволяет определить значения коэффициентов уравнения (9), т.е. в данном случае газовая хроматография может быть использована как физико-химический метод для определения параметров уравнения адсорбции смесей. Отметим, что изменение давления газа-носителя на входе в колонку связано с изменением его линейной скорости, поэтому в рассматриваемом случае может проявляться зависимость коэффициента емкости (т.е. удерживания вещества) от линейной скорости газа-носителя.

В капиллярной газоадсорбционной хроматографии природа газа-носителя заметно влияет на удерживание хроматографируемых соединений. Естественно, что практический интерес представляют закономерности перехода от величин удерживания, наблюдаемых при использовании одного газа-

Таблица 1. Зависимость коэффициента емкости углеводородных газов от среднего давления газа-носителя в капиллярной колонке.⁵⁵

$\bar{P}$, атм	Пропилен	Бутан	Бутен-1	$\bar{P}$, атм	Пропилен	Бутан	Бутен-1
<i>Газ-носитель H_2</i>				<i>Газ-носитель He</i>			
1.0	0.80	1.51	3.27	1.0	0.88	1.68	3.66
1.6	0.81	1.52	3.29	1.6	0.89	1.71	3.73
2.8	0.80	1.54	3.24	2.8	0.89	1.72	3.75
3.4	0.81	1.53	3.22	3.4	0.89	1.71	3.71
4.1	0.84	1.56	3.24	4.1	0.88	1.69	3.63
<i>Газ-носитель N_2</i>				<i>Газ-носитель CO_2</i>			
1.0	0.87	1.65	3.61	1.0	0.64	1.17	2.46
1.6	0.88	1.68	3.64	1.6	0.59	1.08	2.24
2.8	0.87	1.65	3.58	2.8	0.54	0.95	1.91
3.4	0.86	1.62	3.52	3.4	0.49	0.88	0.80
4.1	0.85	1.59	3.45	4.1	0.44	0.80	1.58

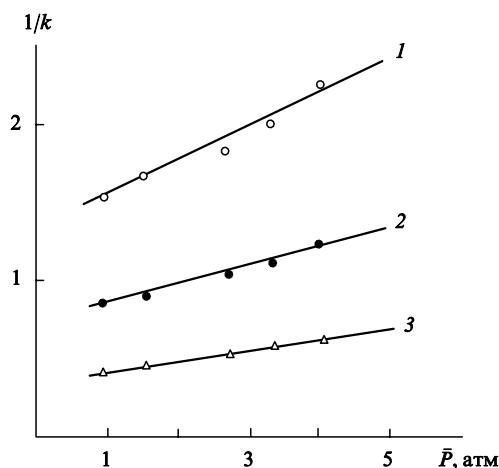


Рис. 6. Зависимость $1/k$ от среднего давления в колонке газа-носителя (диоксид углерода).

1 — пропилен, 2 — бутан, 3 — бутен-1. Условия эксперимента: колонка 50×0.32 мм, адсорбент — $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$, $T = 90^\circ\text{C}$.

носителя (G_1), к величинам удерживания тех же хроматографируемых соединений при использовании другого газа-носителя (G_2). Недавно[†] была установлена следующая корреляционная зависимость:

$$k(G_2) = Ak(G_1) + B, \quad (11)$$

где $k(G)$ — коэффициент емкости соединения при использовании газа-носителя G , A и B — постоянные. В этой же работе было отмечено заметное улучшение эффективности при использовании диоксида углерода в качестве газа-носителя при оптимальной скорости.

Рассмотренные выше особенности зависимости удерживания анализируемых соединений от свойств подвижной фазы следует учитывать и при практическом использовании капиллярных адсорбционных колонок.

IV. Размывание хроматографических зон в открытых газодсорбционных капиллярных колонках

На размывание хроматографических зон в процессе их перемещения вдоль колонки оказывают влияние характер движения газа-носителя в колонке, диффузия разделяемых веществ в подвижной и неподвижной фазах, скорости межфазного массообмена и характеристики используемого адсорбционного слоя.^{13, 34, 51–53, 58–64}

Уже в первых работах по капиллярной хроматографии М.Голей предложил^{58–60} для увеличения коэффициента емкости колонки наносить слой неподвижной жидкой фазы не на гладкие внутренние стенки капиллярной колонки, а на пористый слой твердого носителя, находящийся на стенках капилляра. Если толщина пленки неподвижной жидкой фазы на отдельных частичках твердого носителя остается такой же, что и при нанесении на гладкую стенку капилляра, то в этом случае количество неподвижной жидкой фазы на единицу длины колонки заметно увеличивается, ибо существенно увеличивается и внутренняя поверхность твердого носителя. Это приводит к снижению отношения объемов фаз

$$\beta = \frac{V_g}{V_1},$$

где V_g — объем газовой фазы в колонке, V_1 — объем неподвижной жидкой фазы в колонке, увеличению коэффициента емкости k , а следовательно, к улучшению разделения.

Для описания размывания хроматографических зон в открытых капиллярных колонках с пористым слоем на стенках Голей получил следующее уравнение:^{14, 15}

$$H = \frac{2D_g}{u} + \left[\frac{1 + 6k + 11k^2}{(1+k)^2} + \frac{(8 + 32k)a_2}{(1+k)^2} + \frac{8k^2}{(1+k)^2} \frac{a_1^2}{a_2} \right] \frac{r^2 u}{24D_g} + \left[\frac{k^3}{6(1+k)^2} \frac{1 + 2a_2}{F} \right] \frac{r^2 u}{K_D D_1}, \quad (12)$$

где H — высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ), D_g — коэффициент диффузии хроматографируемого вещества в газовой фазе, u — линейная скорость газа-носителя; k — коэффициент емкости хроматографируемого вещества; $a_1 = d_t/r$ (d_t — средняя длина извилистых каналов в пористом слое на внутренних стенках колонки), $a_2 = d_g/r$ (d_g — эффективная толщина слоя газа в пористом слое на внутренних стенках колонки); r — внутренний радиус капиллярной колонки; F — отношение площади поверхности жидкой фазы к площади поверхности стенки капилляра; K_D — коэффициент распределения хроматографируемого вещества между неподвижной и подвижной фазами, D_1 — коэффициент диффузии в жидкой фазе.

Последнее слагаемое в уравнении (12) отражает сопротивление массопередаче в жидкой фазе, оно обратно пропорционально величине F . Таким образом, с увеличением пористости пристеночного слоя эффективность капиллярной колонки должна увеличиваться (H уменьшается с увеличением F). Следовательно, идея капиллярной колонки с пористым слоем твердого носителя была использована уже при выводе этого уравнения. Однако необходимо отметить, что данное уравнение, как, впрочем, и другие уравнения Голей, было получено прежде всего для газожидкотвердофазной (или газожидкостной) хроматографии.⁴⁸

Уравнение зависимости ВЭТТ от линейной скорости газа-носителя для газодсорбционной хроматографии было предложено Гиддингсом.^{65, 66} Первые члены уравнения Гиддингса практически совпадают с первыми членами уравнения Голей. Отличия заключаются, во-первых, в члене, отражающем сопротивление массопередаче в адсорбционном слое, расположенном на внутренних стенках капиллярной колонки, и, во-вторых, в учете влияния перепада давления газа-носителя в колонке на размывание хроматографических зон в газодсорбционной колонке. Уравнение Гиддингса можно представить в следующей форме:

$$H = \frac{2D_g}{u_0} + \left[\frac{1 + 6k + 11k^2}{24(1+k)^2} \right] \frac{r^2 u}{D_g} f_1 + \frac{8}{a_k u_m} \left(\frac{k}{k+1} \right)^2 \frac{V_g}{S} f_n u_0 f_0. \quad (13)$$

Здесь u_0 — линейная скорость на выходе из колонки.

$$u_0 = \frac{L}{t_m f_2}, \quad (14)$$

где L — длина колонки, t_m — «мертвое время» колонки;

$$f_1 = \frac{9}{8} \frac{(P^4 - 1)(P^2 - 1)}{(P^3 - 1)}, \quad (15)$$

$$f_2 = \frac{3}{2} \frac{(P^2 - 1)}{(P^3 - 1)} \quad (16)$$

[†] См. работы V.G.Berezkin, I.V.Malyukova, V.R.Alishoev, J.de Zeeuw. *J. High Resol. Chromatogr.*, **19**, 272 (1996).

($P = P_i/P_0$, P_i и P_0 — соответственно давление газа-носителя на входе в колонку и выходе из нее), a_k — коэффициент аккомодации, u_m — средняя скорость молекул хроматографируемого вещества в газовой фазе, S — общая поверхность слоя адсорбента в колонке, f_n — фактор гетерогенности адсорбента.

Если пренебречь влиянием перепада давления на размывание хроматографической зоны (т.е. $f_2 \approx 1$, $f_1/f_2 \approx 1$), то уравнение Гиддингса для адсорбционной капиллярной колонки примет вид

$$H = \frac{2D_g}{u} + \left(\frac{C_{gp}}{D_g} + C_{ad} \right) u \quad (17)$$

или

$$H = \frac{2D_g}{u} + C u, \quad (18)$$

где

$$C = \frac{C_{gp}}{D_g} + C_{ad} = C_g + C_{ad}, \quad (19)$$

$$C_{gp} = \frac{1 + 6k + 11k^2}{24(1 + k)^2} r^2, \quad (20)$$

$$C_{ad} = \frac{8}{a_k u_m} \frac{V_g}{S} f_n \frac{k}{(1 + k)^2}, \quad (21)$$

$$C_g = \frac{C_{gp}}{D_g}. \quad (22)$$

Для проверки соответствия уравнения (18) экспериментальным данным его удобно записать в следующей форме:

$$Hu = 2D_g + Cu^2. \quad (23)$$

Величины D_g можно рассчитать по уравнению, предложенному Фуллером с сотр.⁶⁷, или другим расчетным методом (см., например, работу⁶⁸). Если найти для двух газ-носителей на открытой адсорбционной капиллярной колонке величины сопротивления массопередаче C для хроматографируемых соединений, то можно определить реальные коэффициенты сопротивления массопередаче для газовой фазы (C_g) и для адсорбционного слоя (C_{ad}). Расчетные методы были разработаны ранее Перреттом и Пернеллом⁶⁹ для газожидкостной хроматографии.

Впервые оценку коэффициентов сопротивления массопередаче с помощью уравнения Голя-Гиддингса для 1,3-бутадиена на открытой адсорбционной (адсорбент — оксид алюминия) капиллярной колонке с использованием в качестве газа-носителя гелия и азота провели голландские исследователи де Ниис и де Зеенюв.³⁶ Они получили следующие значения, с: C_g (бутадиен в гелии) = $1.3 \cdot 10^{-4}$; C_g (бутадиен в азоте) = $4.6 \cdot 10^{-4}$; C_{ad} = $1.8 \cdot 10^{-4}$. Таким образом, величины C_g и C_{ad} — одного порядка.

Для сравнения приведем коэффициенты сопротивления массопередаче C_g и C_1 для тридекана на открытой капиллярной колонке со слоем неподвижной жидкой фазы на внутренних стенках открытой капиллярной колонки по данным Крамерса с сотр.⁷⁰ Для колонки размером 24.7 м × 0.55 мм (неподвижная жидкая фаза — диметилсиликон CP-Sil 5-CB, $T = 150^\circ\text{C}$) имеются следующие значения, с: коэффициенты сопротивления массопередаче в газовой фазе C_g (тридекан в гелии) = $2.8 \cdot 10^{-4}$, C_g (тридекан в азоте) = $10.6 \cdot 10^{-4}$; коэффициент сопротивления массопередаче в жидкой фазе C_1 = $4.1 \cdot 10^{-4}$. Из приведенных данных следует, что коэффициенты сопротивления массопередаче для газотвердофаз-

Таблица 2. Коэффициенты уравнения Голя-Гиддингса для углеводородных газов при разделении на капиллярной колонке с оксидом алюминия.

Газ-носитель	Расчет		Эксперимент	
	D_g (см. ^a), см ² ·с ⁻¹	B (см. ^b), см ² ·с ⁻¹	B , см ² ·с ⁻¹	C , с
<i>Хроматографируемое соединение этан</i>				
He	0.68	1.4	1.2	2.4
N ₂	0.22	0.44	0.45	6.8
CO ₂	0.175	0.35	0.36	8.0
<i>Хроматографируемое соединение пропан</i>				
He	0.56	1.11	0.96	3.0
N ₂	0.17	0.34	0.36	8.6
CO ₂	0.14	0.27	0.29	11.0
<i>Хроматографируемое соединение н-бутан</i>				
He	0.43	0.86	0.80	7.2
CO ₂	0.11	0.22	0.22	24.0

^a Рассчитано по методу Фуллера-Шеттлера-Гиддингса.⁶⁷

^b $B = 2D_g$.

ного и газожидкостного вариантов капиллярной хроматографии являются величинами одного порядка.

Авторы работы⁴³ провели аналогичное исследование для капиллярной газоадсорбционной колонки фирмы «Хром-пак» (Голландия), на внутренние стенки которой был нанесен слой адсорбента Al₂O₃/KCl. Результаты данного исследования представлены в табл. 2. При определении приведенных величин было использовано линейное уравнение (18). Полученные данные хорошо согласуются с экспериментом.

Коэффициенты диффузии хроматографируемых соединений в газе-носителе могут быть найдены по значениям коэффициента B и рассчитаны по уравнению Фуллера-Шеттлера-Гиддингса.⁶⁷

Таким образом, данные, полученные по уравнению Голя-Гиддингса удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами для открытых адсорбционных капиллярных колонок как по типу функциональной зависимости, так и по величинам коэффициента диффузии веществ в газовой фазе, определяемым на основании экспериментальных хроматографических данных. Так, коэффициент диффузии для бутана в гелии, найденный по уравнению Голя, равен $0.40 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, а коэффициент диффузии, рассчитанный по уравнению Фуллера-Шеттлера-Гиддингса — $0.44 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Следует отметить, что Горетти с соавт.⁷¹ также отмечал согласие полученных экспериментальных данных с уравнением (18). В своем эксперименте они использовали открытые стеклянные капиллярные колонки со слоем графитированной сажи на внутренних стенках капилляра. Определенные на основании экспериментальных результатов величины B и C приведены в табл. 3. Как следует из представленных в таблице данных, основной вклад в размывание хроматографируемых соединений при скоростях газа-носителя выше $30 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ вносит член, отражающий сопротивление массопередаче.

Для описания зависимости ВЭТТ от линейной скорости газа-носителя для открытых газоадсорбционных колонок при условии, что толщина слоя пористого адсорбента σ значительно меньше радиуса колонки r (т.е. $\sigma/r \ll 1$), предложено⁷² следующее уравнение:

$$H = \frac{2D_g}{u} + \frac{11k^2 + 6k + 1}{24(k + 1)^2} \frac{r^2}{D_g} u + \frac{1}{3} \left(\frac{k}{k + 1} \right)^2 \frac{\sigma r}{D_p \lambda} u, \quad (24)$$

Таблица 3. Характеристики процессов хроматографии изобутана (I) и *n*-бутана (II) на капиллярных газoadсорбционных колонках с графитированной сажей типа МТ ($7 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$)

Размеры колонки, ^а м × мм	Толщина слоя сорбента, мкм	<i>K</i>		<i>B</i> , $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$		<i>C</i> · 10 ³ , с		<i>H</i> _{min} , мм	
		I	II	I	II	I	II	I	II
9.6×0.2	100	1.00	1.54	0.17	0.13	5.7	6.0	—	1.41
11.0×0.25	65	1.97	3.02	0.17	0.14	8.3	10.0	—	1.26
11.0×0.3	45	1.57	2.42	0.17	0.15	6.4	7.1	—	1.64
11.0×0.2^b	100	2.05	3.14	0.17	0.13	4.3	4.5	—	0.91

^а Приведены длина (м) и диаметр (мм) колонки.

^б Для данной колонки использовалась графитированная сажа типа FT ($15 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$).

где D_p — коэффициент диффузии анализируемого вещества в пористом слое адсорбента (отметим, что обычно $D_p < D_g$), $\chi = V_{pg}/V_p$, где V_{pg} — объем пор в адсорбенте, V_p — объем всего пористого слоя.

Из приведенного уравнения следует, что величина H уменьшается (эффективность колонки увеличивается), во-первых, с уменьшением радиуса капиллярной колонки и, во-вторых, с увеличением пористости адсорбционного слоя. Качественно эти закономерности согласуются с экспериментом.

В заключение обратим внимание на появление публикаций, в которых отмечается, что наблюдаемые зависимости ВЭТТ от линейной скорости газа-носителя для адсорбционных капиллярных колонок не согласуются с уравнением Голя — Гиддинга (см., например, работу ⁷³).

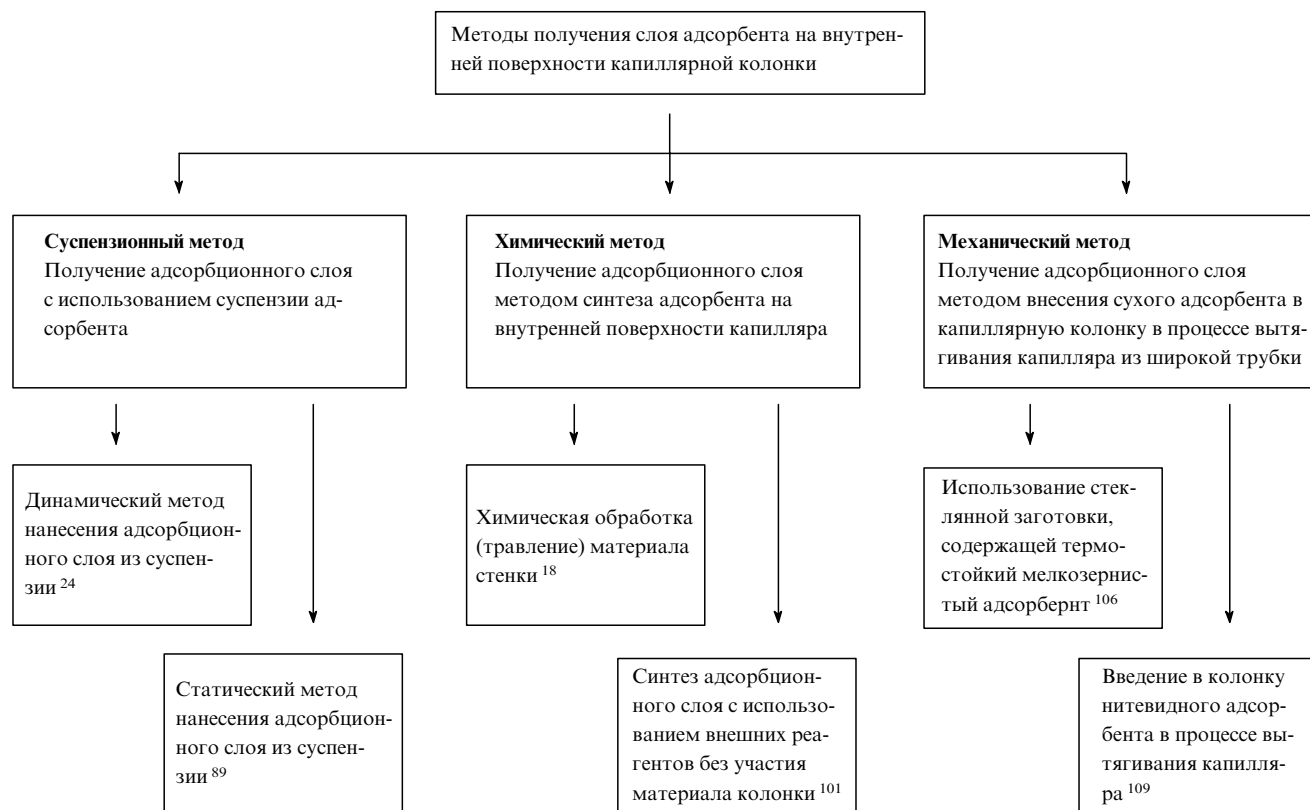
V. Методы получения открытых газoadсорбционных капиллярных колонок

Методы получения открытых адсорбционных капиллярных колонок характеризуются рядом особенностей, отличающих их от известных способов получения капиллярных колонок со слоем неподвижной жидкой фазы.

В литературе описаны только методы получения капиллярных адсорбционных колонок с пористым слоем адсорбента. Колонки этого типа характеризуются большой емкостью и стабильностью в эксплуатации.

К методам получения открытых капиллярных колонок предъявляются весьма жесткие требования: 1) метод должен обеспечить равномерное распределение слоя адсорбента на внутренних стенках капилляра по всей поверхности капилляра; 2) частицы адсорбционного слоя должны быть достаточно жестко закреплены на поверхности капилляра; 3) метод должен обеспечивать возможность получения капиллярных колонок с достаточно воспроизводимыми характеристиками; 4) метод должен быть пригодным для

Схема



получения адсорбционного слоя на основе различных адсорбентов; 5) метод должен быть достаточно экспрессным. Разработка метода, удовлетворяющего изложенным требованиям, — достаточно сложная комплексная задача.

Характеристики известных методов получения открытых адсорбционных капиллярных колонок приведены на схеме. Как видно, к настоящему времени описаны три основных способа — суспензионный, химический и механический (конструкционный) с использованием сухого сорбента, который вносят в капиллярную колонку в процессе вытягивания стеклянного капилляра.

1. Суспензионный способ

Суспензионный метод подобен методу нанесения неподвижной жидкой фазы на внутренние стенки капиллярной колонки. Используется диспергирование готового адсорбента в подходящей жидкой дисперсионной среде, адсорбент вводится в колонку в виде суспензии, затем удаляется летучая подложка. Так же как и в «классическом варианте» нанесения неподвижной жидкой фазы разработаны динамический или статический варианты суспензионного метода. Основным отличием последнего является гетерогенность (или микрогетерогенность) системы, вводимой в капилляр при получении открытых адсорбционных капиллярных колонок. В этом случае движущаяся по капилляру суспензия представляет собой неньютоновскую жидкость часто с четко выраженными тиксотропными свойствами. В условиях течения этой жидкости имеет место сегрегация частиц по размерам в соответствии с закономерностями проточной хроматографии в силовом поле.^{74–78} Вследствие этого реологические свойства суспензии изменяются в процессе нанесения или заполнения колонки, что затрудняет получение слоя адсорбента, однородного по всей длине капилляра.

Тем не менее суспензионный метод получения адсорбционных капиллярных колонок использовался уже в самых ранних работах по капиллярной адсорбционной хроматографии. Так, в исследованиях^{24, 75, 79} наносили кремнезем на внутреннюю поверхность полимерных, медных и стальных капилляров длиной от 4 до 400 м и внутренним диаметром ~0.5 мм. Авторы этих работ отмечают трудности, связанные с использованием суспензий, содержащих частицы микронных размеров и указывают на предпочтительность использования истинно коллоидных растворов кремнезема. Шварц с сотр.²⁴ использовал 22%-ный золь кремнезема в системе вода–изопропанол. После отгонки (испарения) дисперсионной среды на внутренней поверхности капилляра остается тонкий слой твердого кремнезема. Авторы работы²⁴ не указывают, остается ли после сушки на частицах кремнезема стабилизатор суспензии, присутствующий в таких системах. Обычно стабилизаторы представляют собой поверхностно-активные вещества; они, по-видимому, модифицируют поверхность, а следовательно, влияют на удержание.

Размеры частиц в таких золях не превышают 0.02 мкм, поэтому адсорбционный слой должен иметь значительную удельную поверхность. На приготовленной суспензионным методом колонке были разделены изомеры пентана и гексана. Однако удельная эффективность колонки, рассчитанная по хроматограммам, приведенным в указанной работе, не превышала 100 теоретических тарелок на 1 метр. Столь низкая эффективность объясняется, скорее всего, неравномерным распределением частиц твердого сорбента на внутренней поверхности колонки, которое обусловлено недостатками, присущими динамическому методу (колебаниями скорости движения мениска суспензии и нестабильностью образовавшейся пленки), а также особенностями свойств суспензии.

Шварц с сотр.^{79–81} использовал для получения адсорбционных колонок более крупные частицы кремнезема

(~4 мкм) с поверхностью, модифицированной органическим поверхностно-активным соединением, поскольку при использовании частиц адсорбента, размер которых не превышает размеров коллоидных частиц, может образоваться плотный адсорбционный слой, существенно затрудняющий массоперенос.

Нанесение модифицированного кремнезема проводили динамическим методом из 7.5%-ной суспензии в *n*-гексане. На приготовленной таким образом стеклянной капиллярной колонке длиной 120 м и внутренним диаметром 0.5 мм удалось разделить 13 изомеров углеводов C_5 – C_7 за 18 мин. Удельная эффективность, определенная по 2,4-диметилпентену, составила 550 теоретических тарелок на 1 метр.^{79–81}

Динамический метод нанесения твердого носителя в начале 60-х годов был использован фирмой «Перкин-Эльмер» при коммерческом выпуске медных газожидкостных капиллярных колонок длиной 15–30 м и диаметром 0.5 мм, предназначенных для экспрессного анализа легких углеводородных газов.⁸²

Для получения капиллярных адсорбционных колонок с графитом графитированную сажу также наносили динамическим методом.^{19, 20} Медные колонки длиной 15 м и внутренним диаметром 0.25 мм, покрытые внутри серебром, обрабатывали суспензией сажи, предварительно графитированной при 3000°C. Суспензия готовилась при интенсивном перемешивании смеси (скорость мешалки была 8000 об/мин), состоящей из 15 г сажи, 220 мл трифтортрихлорэтана и 30 мл четыреххлористого углерода. Таким образом, суспензия готовилась на основе дисперсионной среды, имеющей плотность ~1.5 г·см⁻³. Высокая плотность дисперсионной среды позволила получить достаточно стабильную суспензию, при прохождении которой через колонку не происходило агрегации частиц. Поверхность полученной капиллярной колонки составляла 0.2–0.8 м², что дало возможность разделить все изомеры гептана при 245°C.¹⁹

Для повышения стабильности суспензии графита было предложено проводить обработку суспензии ультразвуком.^{71, 83, 84} Суспензию, состоящую из 0.25 г карбопак А, 5 мл дихлорметана и 20 мл четыреххлористого углерода, подвергали ультразвуковому воздействию (частота 20–24 кГц и амплитуда 2 мкм). Оптимальное время облучения составило 40 мин. Суспензию, полученную таким методом, пропускали через колонку со скоростью 0.6 мл·мин⁻¹. Капиллярная колонка, изготовленная из стекла, имела длину 10–15 м и диаметр 0.4–0.5 мм.

Суспензию на основе графитированной сажи «Стерлинг МТ», приготовленную аналогичным образом, также использовали для получения капиллярной газoadсорбционной колонки. Суспензию пропускали через колонку при пониженном давлении на выходе. Это оказалось возможным из-за низкой вязкости суспензии, так как ее концентрация не превышала 1%.⁸⁴ Однако нанесенного количества сорбента оказалось недостаточно для эффективной реализации адсорбционного варианта. Сформированный слой был использован как твердый носитель неподвижной жидкой фазы, т.е. для реализации абсорбционно-адсорбционной колонки.

Паселл⁸⁵ сообщил о получении динамическим методом колонки, покрытой изнутри слоем молекулярного сита 5А с размером частиц до 20 мкм. Впоследствии колонки с молекулярными ситами, нанесенными динамическим методом, начала выпускать фирма «Хромпак».⁴¹ Наиболее интересные результаты при нанесении слоя адсорбента динамическим методом были получены при использовании суспензий оксида алюминия.

Первая попытка в этом направлении была предпринята Киркландом,²¹ который использовал Al_2O_3 в виде волокнистого минерала — боемита. Микроскопические исследования показали, что элементарное волокно этого минерала имеет

длину $\sim 1000 \text{ \AA}$ и диаметр $50 \text{ \AA}$; волокна соединены в агрегаты диаметром $\sim 2 \text{ мкм}$. Удельная поверхность такого сорбента $275 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Для получения адсорбционной колонки 7%-ный водный золь босмита вводили в капилляр, изготовленный из стекла (или нержавеющей стали) длиной 10 м и внутренним диаметром 0.25 (или 0.5 мм). После пропускания суспензии и сушки адсорбционного слоя капиллярная колонка была готова к работе. На приготовленной по этой методике колонке удалось разделить несколько фреонов, однако ее эффективность была недостаточно высокой.

Дальнейшее развитие динамический метод нанесения Al_2O_3 получил в работе Шнайдера с соотр.⁸⁶ Отмечаются следующие преимущества стеклянных капиллярных колонок при нанесении на их стенки слоя оксида алюминия по сравнению с металлическими капиллярами: 1) низкая адсорбционная активность стенок колонок; 2) слой тонко измельченного оксида алюминия хорошо наносится на стеклянную поверхность, образуя тонкий слой без использования закрепителей, и не осыпается со стенок даже при деформации капилляров в пределах его эластичности; 3) процесс нанесения и качество колонок можно контролировать визуально; 4) стеклянные капилляры любых размеров можно легко изготовить в лаборатории.

В качестве примера опишем один из способов заполнения колонки. Для приготовления суспензии берут 20 г оксида алюминия, полученного прокаливанием гидроксида с размером частиц не более 2 мкм, смешивают его с 70 мл 5%-ного коллоидного раствора Al_2O_3 и добавляют 0.3 мл ледяной уксусной кислоты. Полученную взвесь обрабатывают в ультразвуковой ванне, фильтруют через сита 300 меш и оставляют на 24 ч для созревания. Полученная суспензия обладает тиксотропными свойствами.

Использование коллоидного раствора оксида алюминия позволяет получить дисперсионную среду с повышенными плотностью и вязкостью, что увеличивает стабильность суспензии. Кроме того, частицы оксида алюминия коллоидных растворов цементируют крупные частицы сорбента и дополнительно закрепляют их на поверхности капилляра.

Капиллярную колонку перед нанесением Al_2O_3 промывают 1%-ной уксусной кислотой. При нанесении слоя оксида алюминия на внутренние стенки колонки суспензию продавливают через капилляр со скоростью $4 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$. При этой скорости 0.6 мл суспензии хватает для покрытия 15 м колонки. Завершающая стадия процесса нанесения Al_2O_3 на стенки колонки — выдержка в течение 10 ч и последующая сушка в потоке азота при комнатной температуре. Колонка длиной 65 м и диаметром 0.4 мм сушится в течение недели при давлении азота на входе 0.3 МПа.

После окончания сушки адсорбционного слоя колонку активируют в течение 3 ч при 300°C . По данным авторов работы⁸⁷, полученная таким образом колонка содержит $\sim 6 \text{ мг } \text{Al}_2\text{O}_3$ на каждый метр длины. Количество сорбента можно варьировать в довольно широких пределах, изменяя вязкость суспензии, скорость ее продавливания или объем порций суспензии, вводимых за один прием.

Для снижения адсорбционной активности колонку дважды промывают 2%-ным раствором хлорида калия. После повторной сушки и прогрева колонка готова к использованию. Колонки, полученные таким способом, достаточно эффективны при разделении многих веществ. Так, по пикам 3-метил-1-бутана (коэффициент емкости 7.1) колонка имеет эффективность $700 \text{ тт} \cdot \text{м}^{-1}$. Всего же в изотермических условиях при 130°C удалось разделить свыше 50 легких углеводородов при концентрации каждого в газовой смеси около одной части на миллиард. Подобная методика нанесения адсорбента на внутренние стенки колонки была использована де Нийсом³⁵ для получения кварцевых капилляров, широко применяющихся в последнее время в капиллярных колонках. Динамический метод нанесения требует использования концентрированных суспензий, так как в колонке

остается только то количество сорбента, которое содержится в тонкой пленке, образовавшейся после пропускания суспензии. Интересно отметить, что при использовании суспензии, приготовленной на основе сферических частиц силикагеля диаметром $\sim 5 \text{ мкм}$, предназначенного для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), на внутренней поверхности капилляра в результате пропускания этой суспензии остается лишь неплотный монослой частиц силикагеля, покрывающий только 50% поверхности капилляра.

В работе⁸⁷ описано получение капиллярных колонок со слоем сульфата бария (твердый адсорбент) на поверхности капиллярной колонки. Как известно, сульфат бария (ионный адсорбент) проявляет высокую селективность при разделении полярных органических соединений.⁸⁸

Для открытых капиллярных колонок с сульфатом бария исходный адсорбент получали вне колонки осаждением из 1.5 М растворов хлорида бария и сульфата натрия. Осадок отфильтровывали и отмывали до отрицательной реакции на хлорид-ион ($S = 10.2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). Нанесение сульфата бария на внутренние стенки капиллярной (пирекс) колонки проводили динамическим методом. Удаление растворителя и кондиционирование колонок осуществляли в режиме программирования температуры до 250°C . Поскольку асимметричность полученных колонок по бензолу составляла $A_s = 4.5$, их модифицировали динамическим методом небольшими количествами полиэтиленгликоля (карбовакс 3000) и полидиметилсилоксана (Е-301). В результате модифицирования резко увеличивалась эффективность колонок (с 900 до $2500 \text{ тт} \cdot \text{м}^{-1}$) и улучшалась симметричность хроматографических зон. Удерживание хроматографируемых соединений обусловлено как адсорбционными, так и абсорбционными процессами.

Для повышения толщины слоя были предприняты попытки использовать статический вариант суспензионного способа. Хорватом⁸⁹ сконструировано специальное устройство (рис. 7) для осуществления этого способа. Металлическую капиллярную колонку целиком заполняли суспензией сорбента в летучем растворителе, после чего один из концов колонки закрывали, а другой конец начинали подавать в нагретый до $90\text{--}150^\circ\text{C}$ воздушный термостат (через нагретый до $200\text{--}250^\circ\text{C}$ металлический блок). В металлическом блоке происходило быстрое испарение летучей жидкости, а

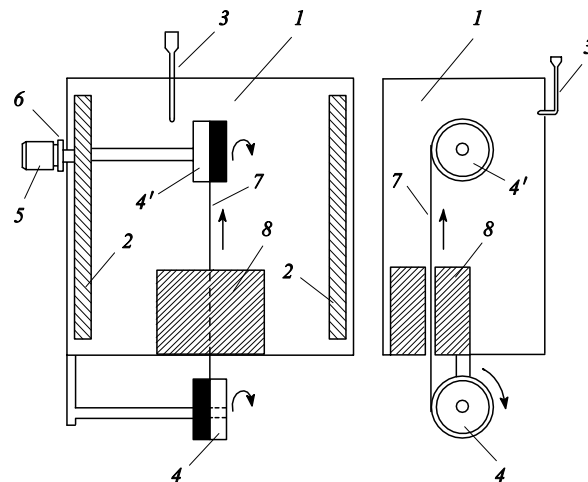


Рис. 7. Устройство для получения открытых адсорбционных капиллярных колонок нанесением адсорбента на их внутренние стенки статическим методом высокого давления.⁸⁹ 1 — воздушный термостат, 2 — нагреватель, 3 — термометр, 4, 4' — бобины, 5 — электродвигатель, 6 — соединение, 7 — капиллярная трубка, 8 — нагреваемый металлический блок.

вследствие высокой температуры термостата пар не конденсировался.

Подобное устройство, модифицированное Мистрюковым с сотр.,³⁰ было использовано Гиошоном с сотр.⁹⁰ для приготовления открытой капиллярной колонки с графитированной сажей «Стерлинг FTG». Для этого предварительно получали 5%-ную суспензию сажи в дихлорметане. При использовании в качестве стабилизатора сквалана (0.05%) суспензия сохраняла стабильность в течение 24 ч. При этом способе можно нанести сорбент в количестве $10 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-1}$. Используя колонки длиной 19 м и диаметром 0.5 мм, удалось разделить *o*-, *m*- и *n*-ксилолы при 165°C. Применение 20%-ной суспензии сажи в статическом методе высокого давления позволило повысить толщину слоя до 20 мкм.⁹¹

Авторы работы⁹² предложили простой метод формирования капиллярных адсорбционных колонок. Частицы кремнезема (5 мкм) и угля совместно с полидиметилсилоксаном суспензировали в растворителе. Суспензию пропускали через колонку (25 м × 0.32 мм), затем колонку сушили и нагревали. Слой получался очень стабильным.

С помощью устройства, предложенного Хорватом,⁸⁹ Эттре с сотр.³¹ создал капиллярную колонку со слоем диатомита марки «Джонс-Менвилл» средней толщиной 60 мкм. Поскольку в этом случае использовался сорбент с размером частиц 10 мкм, можно полагать, что таким способом удалось получить в среднем ~6 слоев сорбента за один прием. Такого результата, по-видимому, нельзя достичь, используя динамический метод. Однако и статический способ не свободен от недостатков. В первую очередь к недостаткам следует отнести необходимость заполнения капилляров суспензией, т.е. и в этом методе не удастся избежать движения суспензии по трубке. В результате нарушается структура суспензии, образуются агрегаты частиц, неравномерно распределяющиеся по длине колонки, что приводит к нарушению однородности слоя и понижению эффективности разделительной системы. Кроме того, этот метод ограничен применением только летучих дисперсионных сред, обладающих обычно низкими плотностями.

2. Метод химического синтеза адсорбента на внутренней поверхности капиллярной колонки

Уже в первых работах по созданию открытых капиллярных колонок были использованы химические реакции для получения адсорбентов непосредственно в колонке. Этот способ может обладать следующим преимуществом: адсорбционный слой можно приготовить без применения суспензий и с использованием гомогенных реактивов, легко заполняющих всю колонку и легко удаляемых из нее. Кроме того, есть возможность повторного проведения химических реакций с целью повышения толщины адсорбционного слоя.

а. Травление капилляра

Вначале пытались получить сорбент в результате химического превращения материала, из которого изготовлена колонка. Наиболее широко распространен этот подход при работе со стеклянными капиллярами, где различными методами травления или выщелачивания стенок получают слои адсорбционно-активного силикагеля.

Первые результаты такого подхода опубликованы в работах^{16–18,93}. Киселев с сотр.⁹³ разделил газообразные углеводороды $C_1–C_4$ на 10-метровой колонке с внутренним диаметром 0.5 мм после непродолжительной обработки капилляра 0.1 М HCl с последующей промывкой дистиллированной водой.

Монке и Зафферт^{17,18} заполняли капилляр длиной 80 м и диаметром 0.27 мм 17%-ным раствором аммиака, запаивали оба конца колонки и выдерживали ее в течение 70 ч при 170°C. После этого из колонки удаляли жидкость и сушили

при 190°C в потоке газа-носителя. На внутренней поверхности капилляра образовывался адсорбционный слой толщиной ~20 мкм. На приготовленной таким образом колонке было проведено разделение изотопов и спиновых изомеров водорода.

Щелочное травление стекла применили также авторы исследований^{28,94–96}. По предложенному ими способу травление стенки колонки проводилось 20%-ным раствором NaOH в течение 6 ч с последующей активацией в токе азота при 200°C. Полученные таким образом колонки оказались пригодными для разделения изотопов кислорода и азота.

В патентной литературе^{97,98} описано получение открытых капиллярных колонок с внутренним фиксированным по толщине пористым слоем методом травления. Вначале получали двухслойную капиллярную колонку из двухслойной заготовки, состоящей из двух концентрических трубок: внешняя сделана из химически стойкого стекла, а внутренняя из химически менее стойкого натрийборосиликатного стекла. Полученный двухслойный капилляр подвергали выщелачиванию — выщелачивался практически весь внутренний стеклянный слой колонки. Полученные таким образом пористые стекла используются в качестве адсорбентов в капиллярной колонке. Пористые стекла, как известно, успешно применяются в газовой хроматографии (см., например, работу⁹⁹).

С помощью аналогичных методов предлагалось получать на внутренней поверхности колонки оксид алюминия (путем обработки алюминиевых капилляров в токе кислорода²³) и оксид меди (обработкой медных капилляров 40%-ной HNO_3 с последующим окислением сухим кислородом).¹⁰⁰

Известные методы химической обработки стенки капилляра просты в исполнении, но не являются универсальными и ограничиваются только стеклянными (и реже металлическими) колонками. Кроме того, состав и свойства образующегося адсорбционного слоя существенно зависят от состава материала колонки, который может меняться.

б. Синтез адсорбента внутри колонки

Разнообразные адсорбенты (и капиллярные адсорбционные колонки) можно получить, синтезируя их внутри колонок. Стенки колонки в реакции не принимают участия. Примером такого метода является предложенный в работе¹⁰¹ синтез неорганического адсорбента — кристаллического карбоната бария на стенках капилляра, который позволяет значительно развить поверхность. Этот метод был успешно применен в кварцевой капиллярной колонке.¹⁰²

По-видимому, аналогичный метод можно использовать и для получения капиллярной колонки с сульфатом бария (адсорбент). На первой стадии на внутреннюю поверхность колонки наносят гидроксид бария, а затем в газовой фазе через колонку пропускают серный ангидрид.

Недавно был предложен метод получения капиллярной колонки с адсорбционным слоем силикагеля, основанный на гидротермальной обработке золя кремнезема непосредственно в капиллярной колонке.¹⁰³ Капилляр заполняют золем кремнезема, затем освобождают часть объема колонки (в случае стеклянной — 15–20%), вытесняя золь сжатым газом, чтобы избежать повреждения колонки при последующем нагревании; герметично закрывают оба ее конца и выдерживают колонку в термостате при 180–210°C в течение нескольких часов. В этих условиях на внутренней поверхности колонки происходит формирование пленки силикагеля в результате двух одновременно происходящих процессов: растворения мелких частиц золя и полимеризации силикагеля на поверхности колонки с большим радиусом кривизны. После промывки и сушки образуется прочный, относительно равномерный, несмываемый и крупнопористый слой кремнезема, толщина которого зависит от концентрации золя и продолжительности обработки. Оптимальная

концентрация золя — 0.1–1.5%. При более высокой концентрации рост толщины пленки силикагеля на поверхности колонки приостанавливается и наблюдается коагуляция золя в объеме. При концентрации золя ниже 0.1% преобладает процесс растворения и пленка силикагеля не образуется вовсе. Длительность обработки колонки в указанных условиях составляет 5–11 ч. Более длительный прогрев не приводит к сколько-нибудь существенному увеличению толщины слоя, так как скорость полимеризации в конце прогрева значительно снижается. При меньшей длительности обработки формируется очень тонкий слой с низкой адсорбционной активностью. Полученные колонки могут быть с успехом использованы для экспрессного анализа легких углеводов.¹⁰³

Волковым с сотр.¹⁰⁴ был предложен простой метод получения адсорбционного слоя с помощью магнезиального цемента.

Отметим, что метод синтеза адсорбента внутри капилляра используют и для получения капиллярных адсорбционных колонок с органическими гидрофобными адсорбентами.¹⁰⁵

3. Механический метод (получение адсорбционного слоя в процессе вытягивания стеклянного капилляра)

При изготовлении стеклянного капилляра можно внести готовый сорбент в капилляр без перевода его в суспензию. Поскольку капилляр вытягивается из сравнительно широкой трубки-заготовки, в нее можно легко поместить сорбент перед началом вытяжки.

Халаш и Хейне¹⁰⁶ получали таким способом колонки с оксидом алюминия. Для сохранения открытого канала внутри колонки в исходную трубку вставляли стальную проволоку диаметром 1 мм. При вытяжке размягченное стекло уносило частицы оксида алюминия. Получившаяся в результате двухметровая колонка представляла собой промежуточный вариант между насадочной и открытой капиллярными колонками и имела довольно высокую эффективность — 3500 тт·м⁻¹ по этилену.

В дальнейшем диаметр проволоки был уменьшен до размера внутреннего канала колонки, сама проволока при этом проходила через зону размягчения и заканчивалась в капилляре (рис. 8). Такая конструкция позволяет точно задавать размер внутреннего отверстия колонки, а следовательно, толщины слоя. Так, Грант¹⁰⁷ получил колонку с оксидом алюминия с толщиной слоя 100 мкм при внутреннем диаметре капилляра 0.3 мм и толщине вольфрамовой проволоки

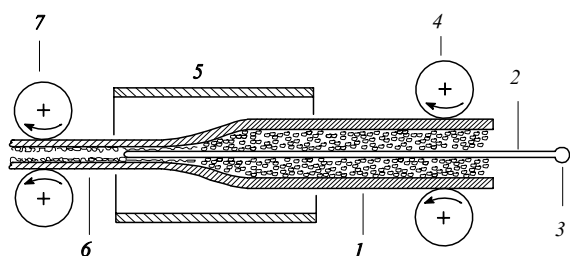


Рис. 8. Устройство для получения открытых адсорбционных колонок в процессе вытягивания капилляра из широкой трубки-заготовки.¹⁰⁷

1 — трубка из стекла марки «пирекс» (внешний диаметр 9 мм, внутренний диаметр 5 мм), заполненная частицами твердой насадки (твердый носитель или адсорбент) и частицами безводного хлористого лития, 2 — вольфрамовая проволока (внешний диаметр 0.3 мм), 3 — место крепления вольфрамовой проволоки, 4 — питающие ролики, 5 — электрическая печь, 6 — получаемая колонка со слоем сорбента на внутренних стенках, 7 — тянущие ролики.

0.1 мм. В качестве связующего для получения колонки с адсорбционным слоем в этой работе использовали хлорид лития. Высота, эквивалентная теоретической тарелке, составляла ~0.5 мм.

Поскольку в этом методе адсорбент подвергается действию высоких (700–800°C) температур, круг используемых адсорбентов ограничивается только термостойкими веществами, устойчивыми при температурах не ниже температуры размягчения стекла. Поэтому кроме оксида алюминия при реализации этого метода была использована графитированная сажа. Горетти с сотр.¹⁰⁸ получал таким образом колонки с толщиной слоя графитированной сажи 50–100 мкм и длиной капилляра ~10 м. Эффективность полученных колонок составляла ~1500 тт·м⁻¹ при достаточно высокой проницаемости.

В оригинальном методе, предложенном Либерти с сотр.,¹⁰⁹ в трубку-заготовку вставляли графитированное волокно (диаметром 7.5–10 мкм), в процессе вытягивания капилляра по обычной методике волокно сматывалось с бобины и поступало в капилляр, оставляя зазор внутри капилляра 0.2–0.3 мм. Длина получаемой колонки колебалась от 1.5 до 10 м, а внутренний диаметр — от 0.4 до 0.5 мм.

Метод нанесения адсорбционного слоя в процессе вытяжки стеклянного капилляра из широкой трубки представляется нам одним из наиболее перспективных, однако и ему присущи определенные недостатки. Во-первых, область его применения ограничена термостойкими адсорбентами (например, полимерные адсорбенты не могут быть использованы в рамках этого метода). Во-вторых, необходимо индивидуально для каждого типа адсорбента и материала колонки подбирать связующее вещество для получения плотного закрепленного адсорбционного слоя. В-третьих, для сорбентов, нестабильных при высокой температуре на воздухе, необходимо получать колонки в инертной атмосфере, что осложняет аппаратное оформление.

Метод получения адсорбционных открытых капиллярных колонок путем синтеза адсорбентов непосредственно в капилляре позволяет одновременно решить две задачи: получение сорбента и его закрепление на стенках. Однако он применим для ограниченного числа адсорбентов.

По нашему мнению, суспензионный метод является наиболее универсальным для получения открытых капиллярных колонок. Однако и в этом методе не решена проблема закрепления адсорбента на внутренних стенках капиллярной колонки. Способ закрепления и используемое для этой цели вещество нужно подбирать индивидуально. По-видимому, в зависимости от типа используемого сорбента и материала колонки тот или иной способ будет оптимальным.

В заключение необходимо отметить, что проблему получения открытых капиллярных колонок с адсорбционным слоем на стенках нельзя рассматривать как решенную. Это несколько сдерживает широкое применение адсорбционной капиллярной хроматографии. Разработка новых способов получения высокоэффективных открытых капиллярных колонок является одной из центральных задач в развитии капиллярной адсорбционной хроматографии.

VI. Применение открытых капиллярных газотвердофазных колонок

В настоящее время капиллярная газоадсорбционная хроматография широко используется в аналитической практике. Область применения капиллярных газоадсорбционных колонок непрерывно расширяется. В 1995 г. только в США 4 известных фирмы представили колонки этого типа на выставку-симпозиум «Питткон-95» (табл. 4). Однако уровень практического применения открытых капиллярных колонок существенно ниже их реальных возможностей. При разработке новых аналитических методик необходимо принимать во внимание преимущества и ограничения газоад-

Таблица 4. Некоторые характеристики новых капиллярных газоадсорбционных колонок, представленных на симпозиуме-выставке «Питткон-95».¹¹⁰

Сорбент	Толщина сорбционного слоя, мкм	Размеры колонки, ^a м × мм	Примечание
<i>Колонка «Carboxen-1006» фирмы «Supelco»</i>			
Углеродные молекулярные сита, $S = 750 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	—	30 × 0.32 (0.53)	Разделение постоянных газов и углеводородов $C_1 - C_3$, наивысшая температура 250°C
<i>Колонка «Gas-Pro-GSC» фирмы «Astec»</i>			
Не указан	—	(5–60) × 0.32	Углеводороды C_{10} и меньше, оксиды углерода, серы, азота, серу- и галогенсодержащие органические соединения, постоянные газы
<i>Колонка «HP PLOT Molsieve» фирмы «Hewlett-Packard»</i>			
Молекулярное сито 5A	12.50	Различные	Постоянные газы, разделение аргона и кислорода при обычных температурах, разделение криптона и азота
<i>Колонка «RT Molsieve 13X» фирмы «Restek»</i>			
Молекулярные сита 13X	1.2–4.0	(15; 30) × (0.32; 0.53)	Постоянные газы, молекулярные сита 13X обеспечивают большую эффективность и экспрессность разделения, чем молекулярные сита 5A
<i>Колонка «RtD PLOT» фирмы «Restek»</i>			
Дивинилбензол	2	30 × 0.53	Постоянные газы и углеводороды, разделение воздуха, диоксида углерода, легких углеводородов, природного газа
<i>Колонка «Supel Q PLOT» фирмы «Supelco»</i>			
Дивинилбензол	—	30 × (0.32; 0.53)	Углеводороды $C_1 - C_{10}$, хлорфторуглеводороды, серусодержащие газы

^a Приведены длина (м) и диаметр колонки (мм).

сорбционной хроматографии (см. выше). Адсорбционная капиллярная хроматография является гибридным методом, она объединяет преимущества как адсорбционной, так и капиллярной хроматографии.

Рассматривая преимущества капиллярных колонок по сравнению с насадочными, часто ограничиваются только указанием на высокую эффективность первых. Однако они также отличаются увеличенной скоростью разделения (экспрессностью), более воспроизводимым температурным режимом, небольшими размерами аппаратуры и расходами газа-носителя и сорбентов, расширением области применения газоадсорбционной хроматографии вследствие понижения температуры разделения.

Для оптимального выбора решения в процессе разработки методики представляется целесообразным привести график, с помощью которого можно очень быстро оценить число необходимых теоретических тарелок (а следовательно, оценить и длину колонки), если известны селективность и емкость используемого адсорбента.

На рис. 9 приведена зависимость числа требуемых для разделения теоретических тарелок колонки (N_r) от селективности используемого сорбента (α) для соединений, характеризующихся различным коэффициентом емкости (k):

$$N_r = \varphi(\alpha - 1, f^2). \quad (25)$$

Влияние коэффициента емкости на этом графике отражено функцией

$$f^2 = \left(\frac{k+1}{k} \right)^2 = \left(1 + \frac{\beta}{K_D} \right)^2, \quad (26)$$

причем каждому значению f^2 соответствует определенная кривая зависимости

$$N_r = \varphi(\alpha - 1, f^2 = \text{const}). \quad (27)$$

Рассмотрим пример практического использования графика, приведенного на рис. 10. Пусть требуется определить необходимое число теоретических тарелок для колонки с $\beta = 40$, на которой должны быть разделены два компонента с $\alpha = 1.05$ и $K_D = 100$. Для рассматриваемой пары соединений $f^2 = 2$. На рис. 9 точке на оси абсцисс $\alpha - 1 = 0.05$ для характеристической кривой $f^2 = 2$ соответствует на оси ординат точка $N_r = 16000$ теоретических тарелок. Это и есть искомая эффективность колонки, необходимая для желаемого разделения рассматриваемой пары соединений.

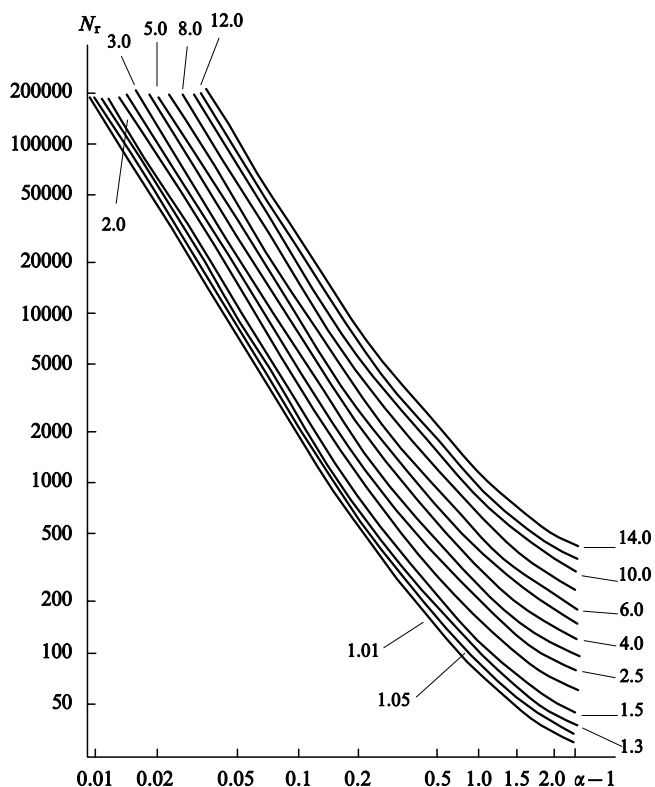


Рис. 9. Графическое определение числа теоретических тарелок N_r , необходимых для разделения пары соединений, в зависимости от селективности сорбента α и параметра f^2 , значение которого определяется коэффициентом емкости k (см.¹¹¹). Числа на кривых — значения параметра f^2 .

Важной областью практического применения газохроматографического анализа является изучение примесей.^{13, 52, 61, 63, 112} В анализе примесей очень часто критичной величиной является чувствительность (предел обнаружения) примесей. С увеличением пробы увеличивается чувствительность определения, но одновременно уменьшается эффективность колонки. Поэтому зависимость эффективности (или ВЭТТ) от величины анализируемой пробы представляет практический интерес при оптимизации условий разделения, поскольку в целях повышения чувствительности желательно использовать максимально возможную по величине пробу.

В капиллярной хроматографии зависимость ВЭТТ от величины пробы определяет возможность использования капиллярной колонки без делителя потока, а также целесообразность применения последней в традиционных методах определения примесей. Поэтому зависимость размывания хроматографической зоны от величины анализируемой пробы обсуждается в ряде работ (см., например,^{61, 63, 112}).

Для количественной оценки этой зависимости удобно использовать линейное уравнение, устанавливающее связь между ВЭТТ и величиной пробы. Такое уравнение было предложено в работе¹¹³. Оно удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными для открытых капиллярных колонок со слоем неподвижной жидкой фазы (адсорбент) и для насадочных капиллярных колонок.¹¹⁴

Зависимость эффективности колонки от величины анализируемой пробы для случая открытой газоадсорбционной колонки со слоем оксида алюминия на ее внутренних стенках (производство фирмы «Хромпак») была изучена авторами статьи⁴³. Для обработки экспериментальных данных использовалось следующее уравнение:¹¹³

$$\sqrt{H} = \sqrt{H_0} + \lambda W, \quad (28)$$

где H_0 — предельная высота, эквивалентная теоретической тарелке, при величине пробы, стремящейся к нулю, λ — постоянный коэффициент, зависящий от характеристик исследуемой системы; W — величина анализируемой пробы (или пропорциональная ей величина), которую вводят в колонку. Уравнение (28) позволяет определить H_0 и значение H , а также изменение H с ростом W .

На рис. 10 приведена зависимость $\sqrt{H} = \Psi(W)$ в соответствии с уравнением (28) для одной и той же открытой адсорбционной капиллярной колонки, но при использовании различных методов ввода пробы: с делителем потока и без делителя потока. Зависимость ВЭТТ от величины пробы в используемых координатах линейна, что экспериментально подтверждает уравнение (28). При вводе пробы с делителем потока эффективность колонки повышается (величина $\sqrt{H}$ уменьшается). Однако для увеличения чувствительности желательно использовать наименьшее деление потока (наименее возможный сброс) или вообще отказаться от использования деления потока.

Отметим, что независимо от способа ввода пробы в колонку (с делителем потока или без него) предельное значение эффективности колонки (величина H_0) практически одно и то же. Эта особенность полученной закономерности является дополнительной проверкой уравнения (28).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что открытую насадочную колонку с адсорбционным слоем на внутренних стенках колонки можно использовать в газовом хроматографе и без делителя потока (хотя и при заметном снижении эффективности). Однако уменьшение эффективности для достаточно широкого круга аналитических методик не является критичным.

В настоящее время наиболее широко газоадсорбционную хроматографию применяют для анализа летучих соединений с различным изотопным составом, неорганических и органических газов, летучих органических полярных соединений, водных растворов органических соединений.

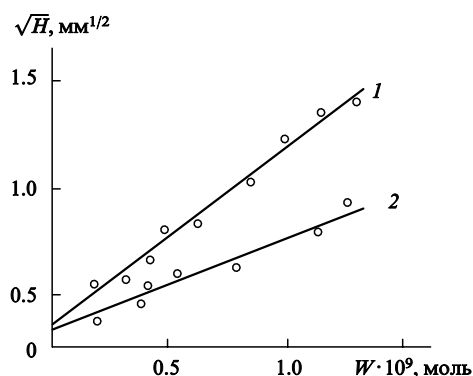


Рис. 10. Зависимость $\sqrt{H}$ от величины анализируемой пробы для *n*-бутана на открытой капиллярной адсорбционной колонке со слоем оксида алюминия на внутренних стенках при вводе пробы без делителя потока (1) и с делителем потока (2).⁴³ Использовалась кварцевая колонка фирмы «Хромпак» (Нидерланды) с размерами 50 м × 0.32 мм со слоем оксида алюминия, $T = 100^\circ\text{C}$, детектор — пламенно-ионизационный.

Разделение ядерно-спиновых изомеров и изотопов водорода¹⁸ — первый яркий пример практического приложения адсорбционной капиллярной хроматографии (см. рис. 2). В дальнейшем было показано, что продолжительность разделения ядерных изомеров протия и дейтерия может быть сокращена, если снизить температуру колонки до 47 К.¹¹⁵

Авторы работы⁹⁶ разделили изотопы кислорода ($^{16}\text{O}_2$ и $^{18}\text{O}_2$) на адсорбционной капиллярной колонке (рис. 11). Для создания адсорбционного слоя на внутренних стенках стеклянной колонки применяли травление раствором 20%-ного NaOH при 100°C в течение нескольких часов. При достаточной продолжительности процесса (более 4 ч) разделение изотопов получается четкое. Эффективность используемой капиллярной колонки составляла ~350 000 теоретических тарелок. В качестве газа-носителя была использована смесь азота (65%) и гелия (35%).

Изотопы азота $^{14}\text{N}_2$ и $^{15}\text{N}_2$ были разделены Картони и Посандини⁹⁴ на открытой газоадсорбционной капиллярной стеклянной колонке, внутренние стенки которой предварительно протравливались для получения адсорбционного слоя. Методика приготовления использованной колонки описана в работе⁹⁵.

На рис. 12 приведена хроматограмма разделения изотопов азота. Продолжительность эксперимента составила ~3 ч, однако было достигнуто только частичное разделение.

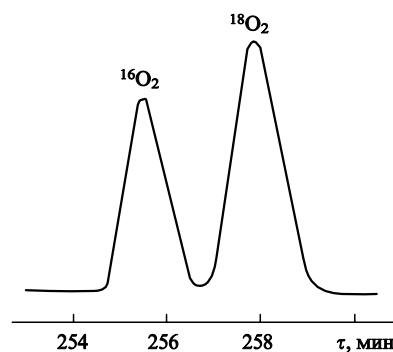


Рис. 11. Хроматограмма разделения смеси изотопов $^{16}\text{O}_2$ и $^{18}\text{O}_2$ на адсорбционной капиллярной стеклянной колонке (175 м × 0.3 мм) при 77 К, бинарный газ-носитель N_2 (65%) — He (35%).⁹⁶

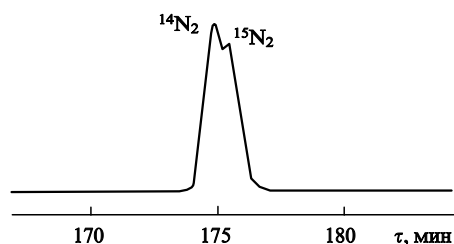


Рис. 12. Хроматограмма разделения изотопов азота.⁹⁴

Использовалась стеклянная открытая капиллярная колонка с адсорбционным слоем на внутренних стенках (травление) с размерами $175 \text{ м} \times 0.28 \text{ мм}$, $T = 77 \text{ К}$, газ-носитель — смесь гелия и оксида углерода (45%).

ние. Несомненно, что разделение может быть существенно улучшено, например, в результате оптимизации процесса.¹¹⁶

Отметим, что разделение изотопов азота было получено при очень малой селективности сорбента ($\alpha = 1.006$). В качестве газа-носителя применяли смесь гелия и оксида углерода (45%), который использовали как модификатор поверхности адсорбционного слоя кремнезема на стенках колонки.

Четкое разделение изотопов неона (^{20}Ne и ^{22}Ne) было получено Пьюером с сотр.¹¹⁶ при низкой температуре (19 К). Высота, эквивалентная теоретической тарелке, для стеклянной колонки ($82 \text{ м} \times 0.28 \text{ мм}$) составляла 0.8 мм при $k = 0.8$ и $\alpha = 1.06$. Полное разделение изотопов неона можно получить, если использовать более короткую колонку (45 м).

Для получения адсорбционного слоя на стенках исходный капилляр подвергали травлению раствором 10%-ного гидроксида натрия в течение 6 ч при 100°C согласно методу, предложенному Брунером и Картони²⁸. Авторы работы¹¹⁶ отмечают также возможность разделения смеси, включающей ^{21}Ne .

Разделение изотопов водорода,¹⁸ несомненно, стимулировало проведение исследования по изучению возможности разделения изотоп-замещенных молекул органических соединений.

На рис. 13 приведена хроматограмма разделения метанов с различным изотопным составом.²⁷ Интересно отметить, что разделены метаны с различными изотопами не только водорода, но и углерода. Таким образом, можно отметить справедливость высказываемого иногда мнения о том, что хроматограф — это также простой и дешевый «масс-спектрометр».

Разделение метанов (см. рис. 13) проводили на открытой адсорбционной стеклянной капиллярной колонке, содержащей слой кремнезема после травления раствором гидроок-

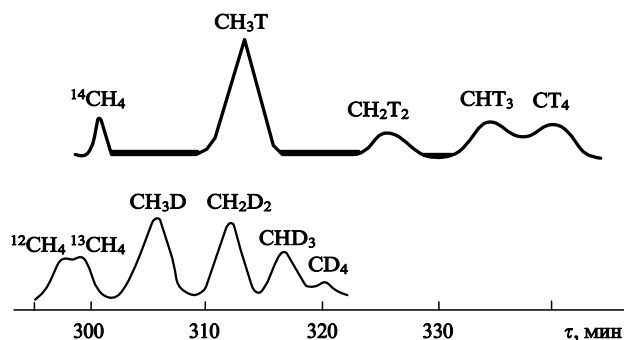


Рис. 13. Хроматограмма разделения дейтерированных и тритированных метанов.²⁷

сида натрия по методике, описанной в работе²⁸. Использованная колонка была достаточно эффективной (70000 теоретических тарелок), и пики были симметричны даже при низкой температуре. В качестве газа-носителя использовали смесь гелия (30%) и азота (70%). Четкое разделение тритированных метанов при существенно большей продолжительности эксперимента было также описано в работе¹¹⁷.

Наиболее перспективно, по нашему мнению, использование для разделения изотопзамещенных молекул адсорбционных капиллярных колонок с молекулярными ситами в качестве адсорбента. Разделение молекул газообразных соединений, отличающихся изотопным составом, — перспективное направление в капиллярной газодсорбционной хроматографии.

Определенные успехи достигнуты и в разделении изотоп-замещенных жидких органических соединений. Так, в работе¹⁰⁸ было получено разделение бензола и дейтеробензола, а также толуола и дейтеротолуола. Эти разделения проводили на капиллярной колонке со слоем графитированной углеродной сажи.

Приведенные выше примеры свидетельствуют о целесообразности использования капиллярных адсорбционных колонок для разделения изотопзамещенных соединений. Дальнейшее развитие этого направления позволит существенно упростить технику меченых атомов.

Большое практическое значение имеет разделение неорганических и органических газов на капиллярных колонках. Особенно перспективно, по нашему мнению, использование для этих целей капиллярных колонок с молекулярными ситами. Впервые колонки этого типа для разделения перманентных газов предложены Паселлом.⁸⁵ Описано также интересное применение молекулярных сит 13X в капиллярных колонках для разделения углеводородов различных типов.^{118–120}

Современный вариант разделения постоянных газов на открытой гибкой кварцевой капиллярной колонке с молекулярными ситами впервые был описан, по-видимому, де Зеевом и де Ниисом.¹²¹ Используя подобную колонку, Верга¹²² продемонстрировал возможности колонок этого типа для решения ряда практически важных задач. Он применил для детектирования высокочувствительный гелиевый ионизационный детектор. На рис. 14 представлены результаты разделения стандартной смеси постоянных газов в гелии и определение примесей углерода в воздухе. Содержание оксида углерода составляет 2–3 ppm. Отметим, что в этих условиях при 35°C наблюдается четкое разделение кислорода и аргона (3 ppm).

Используя капиллярную колонку с молекулярными ситами 5A, авторы работы¹²³ при комнатной температуре разделили кислород и аргон, а также образцы метана, различающиеся изотопным составом атомов водорода.

Среди многочисленных областей применения открытых капиллярных адсорбционных колонок отметим и космические исследования. Для изучения атмосферы Титана (спутника Юпитера) Вансей с сотр.⁷³ разработал методику определения газовой смеси, имитирующей предполагаемый качественный состав атмосферы указанного спутника (рис. 15).

Важной практической задачей является определение состава углеводородных газов и легких углеводородов. Для разделения таких соединений широко используется оксид алюминия. Впервые широкие аналитические возможности колонок с оксидом алюминия были продемонстрированы Шнейдером с сотр.⁸⁶

Значительный вклад в усовершенствование колонок этого типа внесли исследователи фирмы «Хромпак».^{35–37, 41, 124} В последние годы фирмой выпускаются открытые капиллярные колонки, основой которых служат металлические капилляры с инертной внутренней поверхностью с нанесенным на нее слоем инертного материала (Ultimet column). Такие

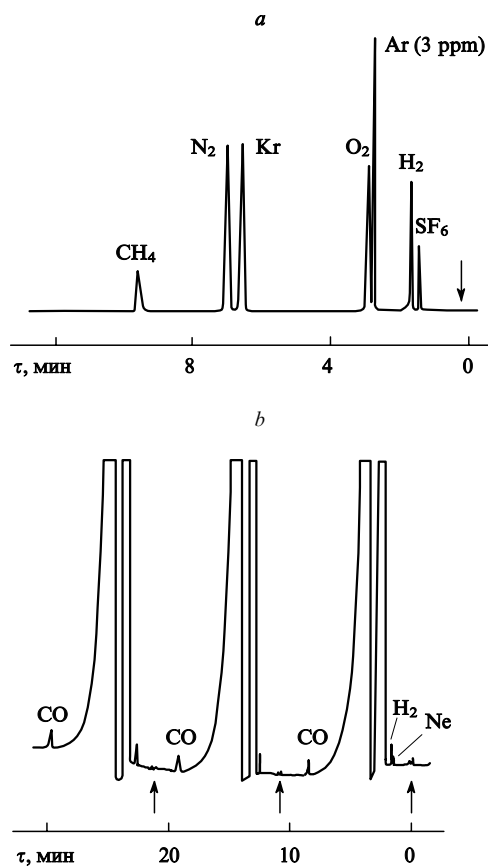


Рис. 14. Хроматограмма разделения смеси постоянных газов в гелии при 35°C (a) и определение оксида углерода в воздухе при 80°C (b).¹²² Использовалась колонка с размерами 25 м × 0.32 мм, адсорбент — молекулярные сита 5А.

колонки с оксидом алюминия изготавливаются в двух вариантах, отличающихся солью, используемой для модификации.¹²⁵ Колонки $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ менее полярны, чем колонки $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$. На рис. 16 приведены хроматограммы разделения смеси углеводородов $\text{C}_1 - \text{C}_4$ на колонках обоих типов. Для анализа смеси бутиленов целесообразно использовать колонку с адсорбентом $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$.

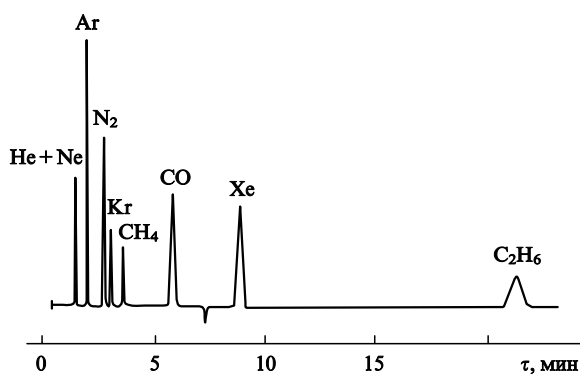


Рис. 15. Хроматограмма разделения смеси неорганических углеводородных газов на кварцевой адсорбционной колонке.⁷³ Использовалась колонка с размерами 10 м × 0.53 мм, адсорбент — молекулярные сита 5А (толщина адсорбционного слоя 50 мкм), $T = 90^\circ\text{C}$, газ-носитель — водород, скорость на выходе из колонки 2 мл · мин⁻¹, деление потока — 1 : 40, детектор — катарометр.

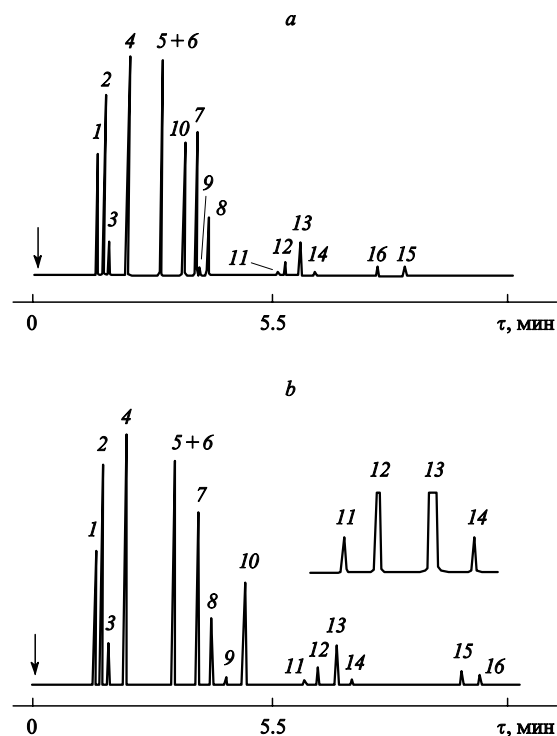


Рис. 16. Хроматограмма разделения углеводородов $\text{C}_1 - \text{C}_4$ на специальных металлических капиллярных колонках с адсорбентами $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ (a) и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ (b).¹²⁵

Пики: 1 — метан, 2 — этан, 3 — этилен, 4 — пропан, 5 — циклопропан, 6 — пропилен, 7 — изобутан, 8 — бутан, 9 — пропандиен, 10 — ацетилен, 11 — *транс*-2-бутилен, 12 — 1-бутилен, 13 — изобутилен, 14 — *цис*-2-бутилен, 15 — 1,3-бутадиен, 16 — метилацетилен. Использовалась колонка с размерами 50 м × 0.32 мм, газ-носитель — водород, изменение температуры от 70 до 130°C со скоростью 5°C/мин.

Капиллярные колонки с оксидом алюминия используются также для разделения легких галогенуглеводородов. Данные по удерживанию, полученные для галогенпроизводных углеводородов на капиллярной адсорбционной колонке с Al_2O_3 (60 м × 0.32 мм), могут быть дополнены данными по удерживанию, полученными расчетным путем.¹²⁶ Расчеты могут проводиться в основном двумя методами — с использованием корреляционных уравнений^{127, 128} и с помощью аддитивных схем расчета¹²⁹. Авторы работы¹²⁶ отмечают высокую разрешающую способность капиллярной адсорбционной колонки с Al_2O_3 , что позволяет разделить такие изомеры как $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$ и CF_3CFCl_2 (ранее попытки разделить эти изомеры на капиллярных газожидкостных колонках не были успешными).

Капиллярные адсорбционные колонки характеризуются относительно высокой емкостью, следовательно, они могут быть успешно применены для определения примесей.

Рассматривая область практического применения капиллярных колонок с оксидом алюминия, необходимо отметить возможность проведения экспресс-анализа углеводородных газов (продолжительность анализа может не превышать 100 с).¹²⁴ Этот результат представляет особый интерес для промышленного анализа.

Адсорбционные капиллярные колонки успешно применяются в сложных хроматографических системах для быстрого разделения смесей с разными температурами кипения компонентов.

Разделение сложных многокомпонентных смесей можно существенно улучшить, если более дифференцированно решать вопрос о подборе сорбента, оптимального для селек-

тивного разделения отдельных фракций (или даже отдельных групп соединений) смеси. Поэтому в газовой хроматографии при использовании насадочных колонок, особенно в промышленной хроматографии, уже длительное время активно используются газохроматографические схемы с переменной структурой. Такие схемы позволяют автоматически изменять в ходе анализа порядок соединения колонок, направление потока газа-носителя на отдельных участках схемы (или во всей схеме), а также включать или выключать отдельные колонки из всей системы. Все это позволяет оптимизировать условия разделения для отдельных групп соединений, уменьшить продолжительность анализа, повысить стабильность работы используемых колонок.

Такие схемы, безусловно, целесообразно использовать и в капиллярной хроматографии, что позволит существенно улучшить разделение. Немецкая фирма «Сименс» впервые разработала газовый хроматограф «Зихромат» с гибкой многоколоночной схемой. На рис. 17 приведены две хроматограммы, полученные на этом приборе при разделении смеси углеводородов $C_1 - C_8$ в *n*-пентане. Температуры кипения и хроматографические характеристики компонентов смеси сильно различаются. Вначале эту сложную смесь разделяли при 75°C на открытой капиллярной колонке (24 м × 0.27 мм), на внутренние стенки которой была нанесена модифицированная глина (бентон-34), импрегнированная диизодецилфталатом. На основной колонке хорошо разделяются бензол (11), толуол (12), этилбензол (13), *n*-ксилол (14), *m*-ксилол (15), *o*-ксилол (16). Легкие углеводороды $C_1 - C_5$ быстро элюируются из колонки, поэтому на хроматограмме для них характерен практически один общий пик.

Для экспресс-разделения легких углеводородов они направляются во вторую открытую капиллярную колонку (80 м × 0.4 мм), на внутренние стенки которой нанесен слой

оксида алюминия, модифицированный хлористым калием. Разделение на этой колонке проводили при температуре 115°C. Легкие углеводороды — метан (1), пропан (2), пропилен (3), изобутан (4), *n*-бутан (5), бутен-1 (6), *транс*-бутен (7), бутадиен (8), изобутилен (9) и *цис*-бутен-2 (10) разделяются на указанной колонке. Разделение на двух открытых капиллярных колонках проводится одновременно, при этом продолжительность разделения на каждой колонке не превышает 6 мин. Приведенный пример наглядно показывает преимущество использования гибких многоколоночных схем в газовой хроматографии и возможность существенного увеличения разделительной способности метода капиллярной хроматографии. Использование таких схем дает возможность получить больший объем хроматографической информации, чем в результате проведения одного анализа.

В литературе описаны также схемы, в которых наряду с насадочными колонками используются и адсорбционные капиллярные (см., например, ¹³¹). Пой и Кобелли ¹³¹ экспериментально показали, что воспроизводимость величин удерживания и определения содержания компонентов в анализируемой смеси при использовании газового хроматографа с пламенно-ионизационным детектором является достаточно высокими (табл. 5). Полученные ими результаты можно рассматривать как экспериментальное обоснование аналитического и физико-химического применения открытых адсорбционных капиллярных колонок.

В адсорбционной хроматографии в настоящее время достаточно широко (особенно для полярных соединений) используются как адсорбенты органические пористые полимеры.^{132, 133} Авторы работы¹²⁵ указывают на следующие области применения капиллярных колонок с пористыми органическими адсорбентами: спирты $C_1 - C_5$, жирные

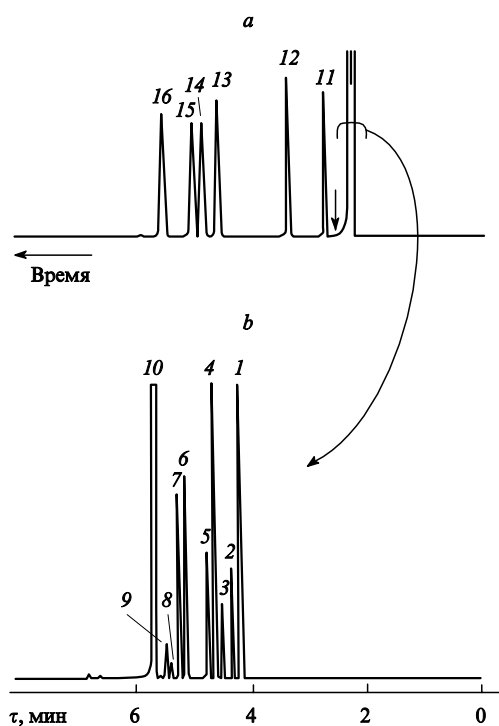


Рис. 17. Общая хроматограмма разделения углеводородов $C_1 - C_8$ на открытой капиллярной колонке (а) и детальная хроматограмма разделения фракции углеводородов $C_1 - C_5$ (b).¹³⁰ Использовались колонки с размерами 24 м × 0.27 мм, адсорбент — бентон-34, импрегнированный диизодецилфталатом (а), и 80 м × 0.4 мм, адсорбент — оксид алюминия (b).

Таблица 5. Воспроизводимость величин удерживания и определяемых концентраций компонентов в анализируемой смеси для открытой газодсорбционной капиллярной колонки фирмы «Хромпак».

Соединение	Время удерживания		Концентрация	
	τ, мин	R, % (см. ^а)	c, %	R, % (см. ^а)
CO ₂	2.11	0.5	5.3	0.8
O ₂	2.58	0.3	1.1	0.7
N ₂	2.58	0.3	4.4	0.6
CH ₄	$\left(\frac{3.77}{5.54}\right)^b$	$\left(\frac{0.25}{0.15}\right)^b$	5.0	0.8
CO	4.33	0.25	4.9	0.7
C ₂ H ₆	6.91	0.15	2.2	0.6
C ₂ H ₄	8.05	0.12	0.6	0.7
C ₃ H ₈	9.05	0.10	2.1	0.8
C ₃ H ₆	10.28	0.12	1.9	0.6
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	11.73	0.10	0.4	0.8
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	12.13	0.10	7.4	0.5
<i>i</i> -C ₄ H ₈	13.05	0.10	6.7	0.5
C ₄ H ₈	13.95	0.10	4.83	0.5
2- <i>trans</i> -C ₄ H ₈	14.27	0.10	10.80	0.4
2- <i>cis</i> -C ₄ H ₈	14.66	0.10	4.7	0.7
1,3-Бутадиен	16.28	0.09	38.8	0.8
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	22.18	0.08	1.0	0.8

^а R — относительное квадратичное отклонение от среднего значения.

^б Числа над чертой относятся к насадочной колонке, числа под чертой относятся к капиллярной колонке. Статистические данные получены из 10 опытов (расчеты проведены методом внутренней нормализации).

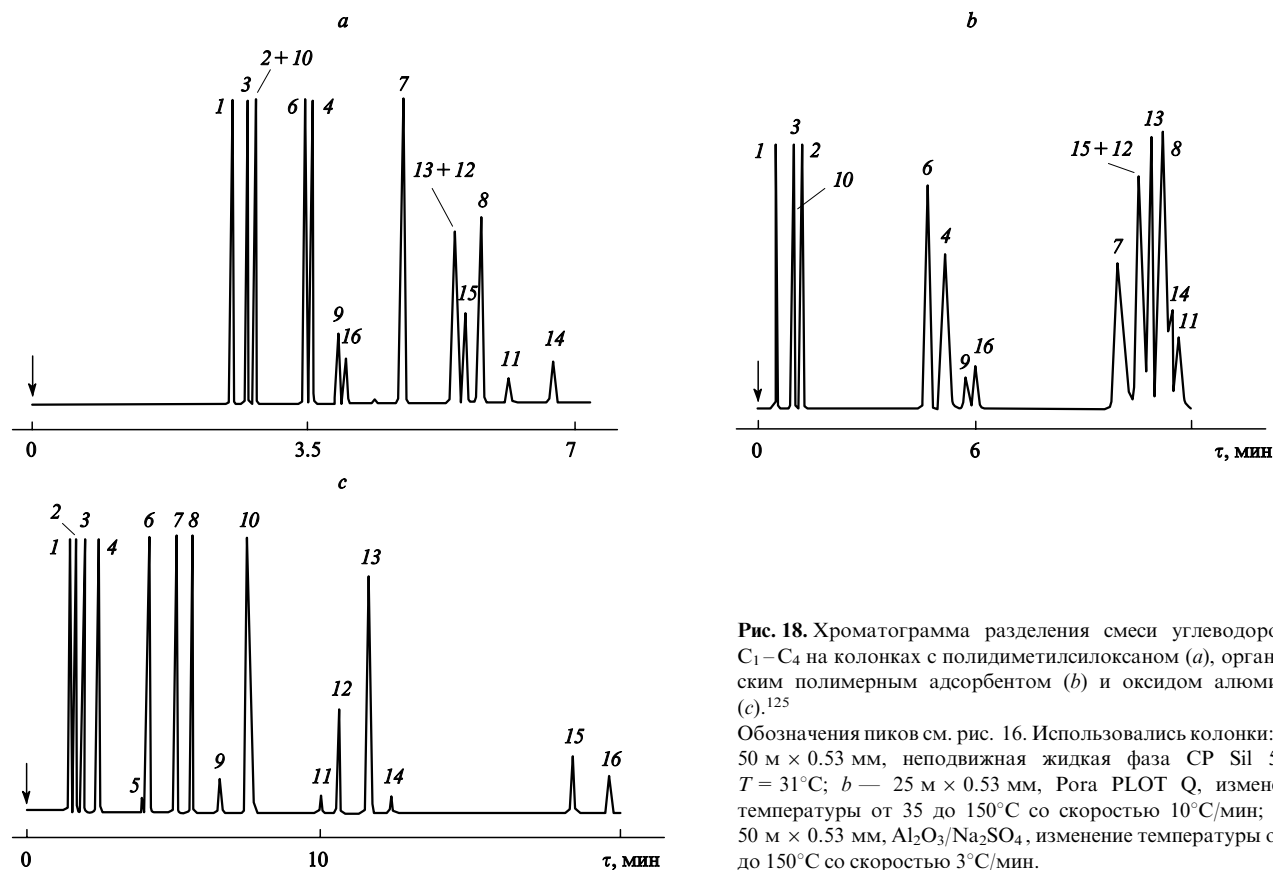


Рис. 18. Хроматограмма разделения смеси углеводородов C_1-C_4 на колонках с полидиметилсилоксаном (а), органическим полимерным адсорбентом (b) и оксидом алюминия (c).¹²⁵

Обозначения пиков см. рис. 16. Использовались колонки: а — $50 \text{ м} \times 0.53 \text{ мм}$, неподвижная жидкая фаза CP Sil 5CB, $T = 31^\circ\text{C}$; b — $25 \text{ м} \times 0.53 \text{ мм}$, Porag PLOT Q, изменение температуры от 35 до 150°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$; c — $50 \text{ м} \times 0.53 \text{ мм}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$, изменение температуры от 70 до 150°C со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{мин}$.

кислоты C_2-C_7 , галогенуглеводороды C_1-C_2 , углеводороды C_1-C_5 , растворители, альдегиды C_1-C_5 , газы, смеси газов и воды, кетоны C_3-C_8 , тиолы C_1-C_9 .

Пористые органические полимеры как адсорбенты характеризуются рядом преимуществ, основные из которых — высокая однородность поверхности при контролируемой (в известных пределах) пористости, а также гидрофобность определенных типов. Поэтому пористые полимеры можно рассматривать, образно говоря, как застывшие органические полимерные фазы.

Впервые открытые капиллярные колонки с поверхностным слоем на внутренних стенках полимера были получены Холлисом,¹⁰⁵ а современный вариант колонок этого типа на гибких кварцевых колонках был разработан голландскими исследователями фирмы «Хромпак»;^{39, 125, 134} они же разработали специальные металлические капиллярные колонки с полимерными адсорбентами.³⁸ На рис. 18 приведены три хроматограммы разделения углеводородов C_1-C_4 на трех различных по типу колонках. Видно, что удерживание углеводородов на органическом адсорбенте резко отличается от разделения на метилсиликоне и оксиде алюминия; на органическом адсорбенте можно четко выделить группы углеводородов, различающихся числом атомов углерода, входящих в состав разделяемых молекул. В литературе приведены примеры успешного разделения полярных органических соединений на колонках этого типа.^{38, 39, 123, 125}

Обратим внимание на возможность применения в капиллярной колонке для разделения и органических природных адсорбентов. На рис. 19 представлены результаты разделения органических кислот природного происхождения на природном полимере — клетках стафилококка золотистого. Разделение вполне удовлетворительное. Использование природных адсорбентов представляется перспективным направлением.

Авторы работ^{136, 137} использовали газовую капиллярную хроматографию для разделения углеводородов и нитрилов.

В качестве адсорбентов использовались Porapak Q и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$, тонкий слой которых располагался на внутренней поверхности капиллярной колонки. Хорошие результаты по разделению были получены на капиллярной колонке PoragPLOT Q ($10 \text{ м} \times 0.32 \text{ мм}$); на колонке PLOT $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ нитрилы удерживаются прочно, причем некоторые пики асимметричны.

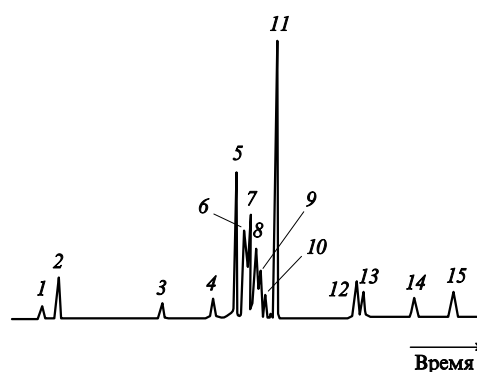


Рис. 19. Хроматограмма разделения непредельных кислот на открытой капиллярной колонке, в качестве адсорбента в которой использовали клетки *Staphylococcus aureus*.¹³⁵

Кислота: 1 — 14:1 тетрадееновая; 2 — 14:0 миристиновая; 3 — 15:0 пентадекановая; 4 — $c\Delta^8$ 16:1 *цис*-гексадец-8-еновая; 5 — $c\Delta^9$ 16:1 *цис*-гексадец-9-еновая (пальмитиновая); 6 — $c\Delta^{10}$ 16:1 *цис*-гексадец-10-еновая; 7 — $c\Delta^{11}$ 16:1 = $t\Delta^9$ 16:1 *цис*-гексадец-11-еновая и *транс*-гексадец-9-еновая; 8 — $t\Delta^{10}$ 16:1 *транс*-гексадец-10-еновая; 9 — $t\Delta^{11}$ 16:1 *транс*-гексадец-11-еновая; 10 — $t\Delta^{12}$ 16:1 *транс*-гексадец-12-еновая; 11 — 16:0 пальмитиновая; 12 — $c\Delta$ 17:0 *цис*-метилгексадекановая; 13 — $t\Delta$ 17:0 *транс*-метилгексадекановая; 14 — 18:0 октадееновая; 15 — 18:0 стеариновая.

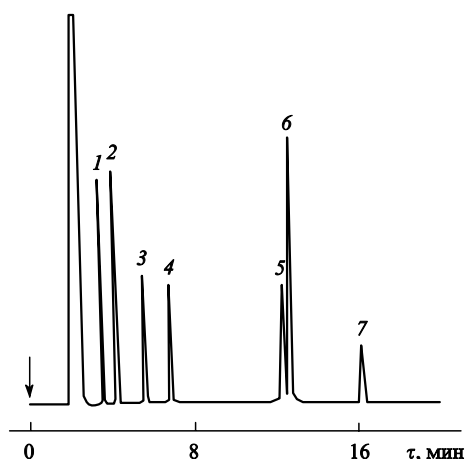


Рис. 20. Хроматограмма разделения смеси ароматических углеводородов на капиллярной колонке с графитированной сажей.¹³⁹ 1 — *n*-октанол; 2 — бензол; 3 — *n*-нонан; 4 — толуол; 5 — *n*-ксилол; 6 — *m*-ксилол; 7 — *o*-ксилол. Использовалась колонка с размерами 30 м × 0.32 мм, адсорбент — карбопак В, $T = 60^\circ\text{C}$, газ-носитель — гелий.

Определение 1,3-бутадиена в воздухе с использованием открытой капиллярной колонки PLOT с адсорбентами и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ (50 м × 0.32 мм) описано финскими исследователями в работе¹³⁸.

Практическое использование находят также колонки с таким традиционно используемым адсорбентом как графитированная сажа. Одной из привлекательных для анализа особенностей графитированной сажи как адсорбента является «структурная чувствительность», которая проявляется при разделении изомеров. В качестве примера на рис. 20 приведена хроматограмма разделения углеводородов; все три изомера ксилола на капиллярной колонке с графитированной сажей разделяются. В работе¹³⁶ применяли адсорбционные колонки с Карбопак В, модифицированным нелетучей жидкой фазой. Колонки этого типа обычно называют CLOT- (Carbon Layer Open Tubular) колонками.

Графитированная сажа может быть использована при анализе смесей галогенуглеводородов. На рис. 21 представлены результаты разделения некоторых галогенуглеводородов на капиллярной адсорбционной колонке (карбопак В + 1% SP 1000).

Колонки с графитированной сажей в основном используются для разделения углеводородных газов и относительно легких углеводородов, однако Брунер с сотр.¹⁴¹ показал возможность их применения также для определения некоторых гербицидов в воде.

Практически важное разделение галогенпроизводных углеводородов на открытых капиллярных колонках со слоем твердых адсорбентов на внутренней поверхности капилляра изучено де Зеевом с сотр.¹⁴² Было показано, что капиллярные колонки PLOT с адсорбентами $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ очень селективны при разделении летучих соединений этого типа, однако для ряда соединений было отмечено изменение их содержания в смеси в ходе элюирования. Для анализа хлорфторпроизводных углеводородов перспективно использование капиллярных колонок с адсорбентом Poraplot Q.

Брунер с сотр.¹⁴³ разработали методику определения углеводородов и аминов на капиллярной колонке с графитированной углеродной сажей, модифицированной различными жидкими фазами.

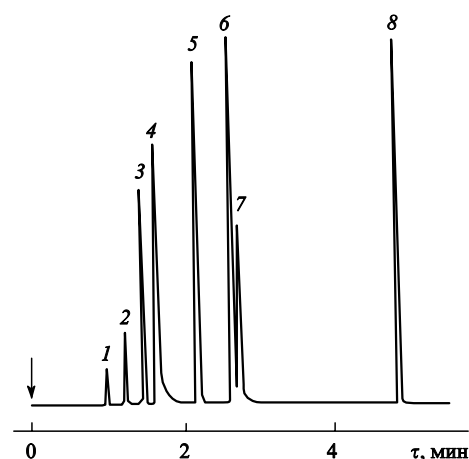


Рис. 21. Хроматограмма разделения смеси галогенуглеводородов на капиллярной колонке с карбопак В, модифицированным 1% неподвижной жидкой фазой.¹⁴⁰ 1 — CFC 12; 2 — CFC 114; 3 — CFC 11; 4 — $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$; 5 — CFC 113; 6 — CH_3CCl_3 ; 7 — CCl_4 ; 8 — C_2Cl_4 . Использовалась колонка с размерами 32 м × 0.53 мм, газ-носитель — водород, $T = 30^\circ\text{C}$ (2 мин), затем нагрев со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 180°C .

В газoadсорбционной хроматографии для модификации твердых адсорбентов активно используются неподвижные жидкие фазы. Для описания удерживания на этих системах может быть применена аддитивная абсорбционно-адсорбционная теория.¹⁴⁴ В последние годы для увеличения емкости колонок и изменения селективности применяются коллоидные неподвижные жидкие фазы (см. работы^{145, 146}).

Область применения газoadсорбционных капиллярных колонок непрерывно расширяется, увеличивается и число фирм, производящих эти колонки.¹⁴⁷

К сожалению, в нашей стране открытые капиллярные адсорбционные колонки используются пока ограниченно, хотя их изготовление возможно практически в любой хроматографической лаборатории.¹⁴⁸

* * *

Применение капиллярной газoadсорбционной хроматографии позволяет существенно улучшить основные характеристики хроматографического разделения (селективность, эффективность, экспрессность, область применения и т.д.) для разделения летучих соединений. Капиллярная газoadсорбционная хроматография — это современная версия адсорбционной хроматографии, позволяющая в полной мере использовать все возможности этого старейшего варианта газовой хроматографии.

Большой опыт, накопленный исследователями разных стран, является прочным основанием для широкого использования капиллярных адсорбционных колонок при решении многих важных рутинных задач.

В будущем, по нашему мнению, желательно обратить особое внимание на развитие следующих направлений газoadсорбционной капиллярной хроматографии: теория и оптимизация условий разделения, воспроизводимые методы получения капиллярных колонок, расширение числа различных селективных адсорбентов, используемых в капиллярном варианте.

Автор выражает благодарность академику И.И.Моисееву за полезную дискуссию и Научному совету подпрограммы «Приоритетные направления химической науки» за поддержку данной работы.

Литература

1. Хроматография. Практическое приложение метода. (Под ред. Э.М.Хефтвера). Мир, 1986
2. К.А.Гольберт, М.С.Вигдергауз. Введение в газовую хроматографию. Химия, Москва, 1990
3. C.F.Poole, S.K.Poole. *Chromatography Today*. Elsevier, Amsterdam, 1991
4. V.G.Berezkin, Yu.S.Drugov. *Gas Chromatography in Air Pollution Analysis*. Elsevier, Amsterdam, 1991
5. В.Г.Березкин, В.С.Гавричев, Л.Н.Коломиец, А.А.Королев, В.Н.Липавский, Н.С.Никитина, В.С.Татаринский. Газовая хроматография в нефтехимии. Наука, Москва, 1975
6. К.И.Сакодинский, В.В.Бражников, С.А.Волков, В.Ю.Зельвенский, Э.С.Ганкина, В.Д.Шатц. Аналитическая хроматография. Химия, Москва, 1993
7. В.Г.Березкин, М.А.Кошевич. Журн. аналит. химии, **47**, 80 (1992)
8. H.M.McNair. *LC-GC Int.*, **6**, 740 (1993)
9. R.D.Dandeneau, E.H.Zerenger. *J. High Resol. Chromatogr.*, **2**, 351 (1979)
10. Высокоэффективная газовая хроматография. (Под ред. Л.М.Хайвера). Мир, Москва, 1993
11. И.В.Александров, В.Р.Алишоев, В.Г.Березкин, М.Н.Буданцева, М.Е.Жаботинский, А.А.Королев, О.Е.Шушпанова. А.с.1097060 СССР (1983); Бюл. изобрет., (9) (1994)
12. S.R.Lipsky, M.L.Duffy. *J. High Resol. Chromatogr.*, **9**, 376 (1986)
13. А.В.Киселев, Я.И.Яшин. Адсорбционная газовая хроматография. Химия, Москва, 1979
14. J.C.Giddings. *Anal. Chem.*, **36**, 1173 (1964)
15. M.J.E.Golay. In *Gas Chromatography 1960 (Edinburgh Symposium)*. (Ed. R.P.W.Scott). Butterworths, London, 1960. P.139
16. В.И.Калмановский, А.В.Киселев, В.П.Лебедев, И.М.Савинов, Н.Я.Смирнов, М.М.Фикс, К.Д.Щербакова. Журн. физ. химии, **35**, 1386 (1961)
17. M.Mohnke, W.Saffert. *Chem. Techn.*, **13**, 685 (1961)
18. M.Mohnke, W.Saffert. In *Gas Chromatography 1961*. (Ed. M.van Swaay). Butterworths, London, 1963. P.216
19. L.Halas, C.Horvath. *Nature (London)*, **197**, 71 (1963)
20. L.Halas, C.Horvath. *Anal. Chem.*, **35**, 349 (1963)
21. J.J.Kirkland. *Anal. Chem.*, **35**, 1296 (1963)
22. R.Weier. In *Handbuch der Gas-Chromatographie*. (Eds. E.von Leibnitz, H.G.Struppe). Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1966. P.329
23. D.L.Petitjean, C.J.Leftault. *J. Gas Chromatogr.*, **1**, 18 (1963)
24. R.D.Schwartz, D.L.Brassaux, G.R.Shoemaker. *Anal. Chem.*, **35**, 496 (1963)
25. G.Goretti, A.Liberti, G.Nota. In *Gas Chromatography 1968*. (Ed. C.L.A.Harbour). Institute of Petroleum, London, 1968. P.22, 30
26. F.A.Brunner, G.P.Cartoni, A.Liberti. In *Advances in Gas Chromatography 1965. (Houston Symposium)*. (Eds A.Zlatkis, L.S.Ettre). Preston Technical Abstracts Co., Evanston, IL, 1966. P.106
27. F.A.Brunner, G.P.Cartoni, M.Possanzini. *Anal. Chem.*, **41**, 1122 (1969)
28. F.A.Brunner, G.P.Cartoni. *Anal. Chem.*, **36**, 1522 (1964)
29. A.Liberti. In *Gas Chromatography 1966 (Rome Symposium)*. (Ed. A.B.Lettlewood). Institute of Petroleum, London, 1967. P.95
30. E.L.Ilkova, E.A.Mistryukov. *J. Chromatogr. Sci.*, **9**, 569 (1961)
31. L.S.Ettre, J.E.Purcell, S.D.Norem. *J. Gas Chromatogr.*, **3**, 181 (1965)
32. J.E.Purcell, L.S.Ettre. *J. Gas Chromatogr.*, **4**, 23 (1966)
33. L.S.Ettre, J.E.Purcell, K.Billeb. *Separation Sci.*, **1**, 777 (1966)
34. L.S.Ettre, J.E.Purcell. In *Advances in Chromatography. Vol.10*. (Eds J.C.Giddings, R.A.Keller). Plenum, New York, 1974. P.1
35. R.de Nijs. *J. High Resol. Chromatogr.*, **4**, 612 (1981)
36. R.de Nijs, J.de Zeeuw. *J. Chromatogr.*, **279**, 41 (1983)
37. J.de Zeeuw, R.C.M.de Nijs, L.T.Henrich. *J. Chromatogr. Sci.*, **25**, 71 (1987)
38. J.de Zeeuw, J.Buyten, J.Peene, M.Mohnke. *LC-GC Int.*, **7**, 644 (1994)
39. J.de Zeeuw. *LC-GC Int.*, **4**, 36 (1991)
40. L.Henrich, J.de Zeeuw. *J. Chromatogr. Sci.*, **26**, 198 (1988)
41. *Chrompack General Catalog*. Chrompack Int., Middelburg, 1992
42. W.Jennings. *Glass Capillary Columns in Gas Chromatography*. Academic Press, New York, 1980
43. V.G.Berezkin, S.M.Volkov. *Chem. Rev.*, **89**, 287 (1989)
44. F.Brenner, G.Crescentini, F.Mangani. *Chromatographia*, **30** (9), 565 (1990)
45. G.Castello, S.Vezzani, P.Moretti. *J. High Resol. Chromatogr.*, **17**, 31 (1994)
46. A.di Corcia, A.Liberti. In *Advances in Chromatography. Vol.14*. (Eds J.C.Giddings, E.Grushka, J.Cazes, Ph.R.Brown). Marcel Dekker, New York, 1976
47. V.G.Berezkin. In *Advances in Chromatography. Vol.27*. (Eds J.C.Giddings, E.Grushka, Ph.R.Brown). Marcel Dekker, New York, 1987. P.1
48. V.G.Berezkin. *Gas-Liquid-Solid Chromatography*. Marcel Dekker, New York, 1991
49. Н.Н.Авгуль, А.В.Киселев, Д.П.Пошкус. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. Химия, Москва, 1975
50. А.В.Киселев, Д.П.Пошкус, Я.И.Яшин. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. Химия, Москва, 1986
51. А.В.Киселев. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. Высшая школа, Москва, 1986
52. Ж.Гюшон, К.Гийемен. Количественная газовая хроматография. Мир, Москва, 1991
53. J.C.Giddings. *Dynamics of Chromatography*. Marcel Dekker, New York, 1965
54. W.Rudzinski. In *Chromatographic Theory and Basic Principles*. (Ed. A.Jonsson). Marcel Dekker, New York, 1987. P.157
55. V.G.Berezkin, I.V.Malyukova, V.R.Alishoev. *J. Chromatogr. A*, **699**, 155 (1995)
56. В.Г.Березкин. Российский хим. журнал, **38** (1), 21 (1994)
57. Г.М.Панченков, В.П.Лебедев. Химическая кинетика и катализ. Химия, Москва, 1974
58. M.J.E.Golay. In *Gas Chromatography 1957 (Lansing Symposium)*. (Eds V.J.Coates, H.J.Noebels, I.S.Fagerson). Academic Press, New York, 1958. P.1
59. M.J.S.Golay. In *Gas Chromatography 1958 (Amsterdam Symposium)*. (Ed. M.H.Desty). Butterworths, London, 1958. P.36
60. M.J.E.Golay. *Anal. Chem.*, **40**, 382 (1968)
61. А.В.Киселев, Я.И.Яшин. Газоадсорбционная хроматография. Наука, Москва, 1967
62. В.Березкин, Г.Стоев, О.Георгиев. Приложна капиларна газовая хроматография. Наука и изкуство, София, 1986
63. M.Lee, F.Yang, K.Bartle. *Open Tubular Gas Chromatography*. Wiley-Interscience, New York, 1984
64. К.Тесаржик, К.Комарек. Капиллярные колонки в газовой хроматографии. Мир, Москва, 1987
65. J.C.Giddings. *Anal. Chem.*, **35**, 439 (1963)
66. J.C.Giddings. *Anal. Chem.*, **36**, 1170 (1964)
67. E.N.Fuller, P.P.Schettler, J.C.Giddings. *Ind. Eng. Chem.*, **58** (5), 19 (1966)
68. R.C.Reid, J.M.Prausnitz, T.U.Sherwood. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill, New York, 1977
69. R.H.Perrett, J.H.Purnell. *Anal. Chem.*, **34**, 1336 (1962)
70. C.A.Cramers, C.F.van Tilburg, C.P.M.Schutjes, J.A.Rijks, G.A.Rutten, R.de Nijs. In *Proceedings of the Fifth International Symposium on Chromatography*. (Ed. J.A.Rijks). Elsevier, Amsterdam, 1983. P.76
71. G.Goretti, A.Liberti, G.Nota. *Chromatographia*, **8** (9), 486 (1975)
72. В.В.Угрозов. Журн. физ. химии, **61**, 1274 (1987)
73. E.de Vanssay, P.Capilla, D.Coscia, L.Do, R.Sternberg, F.Raulin. *J. Chromatogr.*, **693**, 255 (1993)
74. J.C.Giddings. *Separation Sci.*, **1**, 123 (1966)
75. J.C.Giddings, M.N.Myers, J.F.Moellmer. *J. Chromatogr.*, **149**, 501 (1978)
76. J.C.Giddings, M.N.Myers, K.D.Caldwell, J.W.Pan. *J. Chromatogr.*, **195**, 261 (1979)
77. В.П.Андреев, Л.С.Рейфман. Научная аппаратура, **1** (3), 3 (1986)
78. И.Янча. Проточное фракционирование в поперечном поле. Мир, Москва, 1992
79. R.D.Schwartz, D.J.Brasseaux, R.G.Mathews. *Anal. Chem.*, **38**, 303 (1966)

80. R.G.Mathews, J.Torres, R.D.Schwartz. *J. Chromatogr.*, **186**, 183 (1979)
81. R.G.Mathews, J.Torres, R.D.Schwartz. *J. Chromatogr.*, **199**, 97 (1980)
82. L.S.Ettre. In *Open Tubular Column in Gas Chromatography*. Perkin Elmer, Norwalk, 1965. P.107
83. Д.А.Фридрихсберг. *Курс коллоидной химии*. Химия, Ленинград, 1984
84. G.Nota, G.Goretti, M.Arrenvale, G.Marino. *J. Chromatogr.*, **95**, 229 (1974)
85. J.E.Purcell. *Nature (London)*, **201**, 1321 (1964)
86. W.Schneider, J.C.Frohner, H.Bruderrech. *J. Chromatogr.*, **155**, 311 (1978)
87. С.А.Ненайденко, Л.Д.Белякова, О.Г.Ларионов, В.Р.Алишоев, В.Г.Березкин. *Журн. физ. химии*, **67**, 2033 (1993)
88. L.D.Belyakova, L.M.Strokina. *J. Chromatogr.*, **365**, 31 (1986)
89. C.Horvath. *Trennsaulen mit Duennen Porosen Schichten fur die Gaschromatographie*. DI, J.W.Goethe University, Frankfurt am Main, BRD, 1963
90. G.Vidal-Madjar, S.Behassy, M.Gonnord, D.Arpinio, G.Guiochon. *Anal. Chem.*, **49**, 768 (1977)
91. Th.Welsh, W.Engewald, J.Poerschmann. *J. Chromatogr.*, **148**, 143 (1978)
92. Yun Hao, K.E.Markides, M.L.Lee. In *Book of Abstracts Presented at Pittcon 95*. Ernest N. Morial Convention Center, New Orleans, LA, 1995. Paper 1187
93. С.П.Жданов, В.И.Калмановский, А.В.Киселев, М.И.Фикс, Я.И.Яшин. *Журн. физ. химии*, **36**, 1118 (1962)
94. G.P.Cartoni, M.Possanzini. *J. Chromatogr.*, **39**, 99 (1969)
95. W.Boccola, F.Brunner, G.P.Cartoni. *Nature (London)*, **209**, 200 (1966)
96. F.Brunner, G.P.Cartoni, A.Liberti. *Anal. Chem.*, **38**, 298 (1966)
97. Л.М.Раппопорт, Г.П.Ермакова, В.Г.Березкин, С.К.Крашенинников, А.А.Константинов, В.Р.Алишоев, Е.Н.Викторова, А.В.Чернобровов. А.с. 708220 СССР; *Бюл. изобрет.*, (1), 169 (1980)
98. Л.М.Раппопорт, Г.П.Ермакова, В.Г.Березкин, С.К.Крашенинников, А.А.Константинов, В.Р.Алишоев, Е.Н.Викторова, А.В.Чернобровов. А.с. 726035 СССР; *Бюл. изобрет.*, (13), 16 (1980)
99. *Handbuch der Gaschromatographie*. (Eds E.von Leibnitz, H.G.Struppe). Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig, Leipzig, 1984
100. Ch.D.Lentzi, W.Hoevermann. In *The 14th Pittsburgh Conference on Analytic Chemistry*. Pittsburgh, PA., 1963. P.99
101. K.Grob, G.Grob, Jr. *Chromatographia*, **10**, 186 (1977)
102. В.Г.Березкин, Т.П.Попова, А.А.Королев, В.Е.Ширяева, Г.Ф.Шалыгин. *Зав. лаб.*, **56** (3), 15 (1990)
103. С.М.Волков, В.И.Аникеев, В.Г.Березкин. А.с. 1318904 СССР; *Бюл. изобрет.*, (23), 156 (1987)
104. С.М.Волков, Т.Ф.Кузнецова, Е.Н.Баркетица. В кн. *Хроматографические методы в химии, биологии и медицине. (Материалы конференции)*. Мин-во здравоохранения республики Беларусь, Минск, 1995. С.42
105. O.L.Hollis. *J. Chromatogr. Sci.*, **11**, 337 (1973)
106. I.Halas, E.Heine. *Nature (London)*, **194**, 971 (1962)
107. D.W.Grant. *Presenius Z. Anal. Chem.*, **236**, 118 (1968)
108. G.Goretti, A.Liberti, G.Nota. *J. Chromatogr.*, **34**, 282 (1968)
109. A.Liberti, G.Nota, G.Goretti. *J. Chromatogr.*, **38**, 96 (1968)
110. R.E.Majors. *LG-GC Int.*, **8** (6), 312 (1995)
111. В.Г.Березкин, Г.М.Болотов. *Нефтепереработка и нефтехимия*, **6**, 45 (1972)
112. В.Г.Березкин, В.С.Татаринский. *Газохроматографические методы анализа примесей*. Наука, Москва, 1970; V.G.Berezkin, V.S.Tatarinsky. *Gas Chromatographic Analysis of Trace Impurities*. Consultants Bureau, New York, 1973
113. В.Г.Березкин, О.Л.Горшунов. *Журн. физ. химии*, **42**, 2587 (1968)
114. A.Malik, A.R.Jumaev, V.C.Berezkin. *J. High Resol. Chromatogr.*, **9**, 312 (1986)
115. A.Purer, R.L.Kaplan. *J. Chromatogr. Sci.*, **9**, 59 (1971)
116. A.Purer, R.L.Kaplan, D.R.Smith. *J. Chromatogr. Sci.*, **4**, 504 (1969)
117. F.Cacace, M.Schuller. *J. Labelled. Compd.*, **11**, 313 (1975)
118. J.V.Brunnoek, L.A.Luke. *Anal. Chem.*, **40**, 2158 (1968)
119. J.V.Brunnoek, L.A.Luke. *Anal. Chem.*, **41**, 1126 (1969)
120. N.L.Soulages, A.M.Brieva. *J. Chromatogr.*, **101**, 365 (1974)
121. J.de Zeeuw, R.C.M.de Nijs. *Chrompack News*, **12** (1), 1 (1985)
122. G.R.Verga. *J. High Resol. Chromatogr.*, **8**, 456 (1985)
123. M.Mohnke, J.Heybey. *J. Chromatogr.*, **471**, 31 (1989)
124. R.C.M.de Nijs, J.de Zeeuw. In *Capillary Chromatography (Proceedings of the V International Symposium, Riva del Garda, 1983)*. (Ed. J.Rijks). Elsevier, Amsterdam, 1983. P.11
125. J.de Zeeuw, J.Buyten, J.Peene, M.Mohnke. *Metal Capillary PLOT Columns Coated with Al₂O₃, Molsieve and Porous Polymer Adsorbents (Chrompack Information)*. Chrompack Int., Middelburg, 1994
126. С.В.Конюхова, Б.Н.Максимов, И.Г.Зенкевич. *Журн. прикл. химии*, **67**, 135 (1994)
127. С.В.Конюхова, И.Г.Зенкевич, Б.Н.Максимов. *Журн. аналит. химии*, **49**, 307 (1994)
128. И.Г.Зенкевич, С.В.Конюхова, Б.Н.Максимов. *Журн. физ. химии*, **67**, 1474 (1993)
129. И.Г.Зенкевич. *Журн. орг. химии*, **28**, 1827 (1992)
130. G.Schomburg, F.Wecke, F.Muller, M.Oreans. *Chromatographia*, **16**, 87 (1982)
131. F.Poy, L.Cobelli. *J. Chromatogr.*, **349**, 17 (1985)
132. O.L.Hollis. *Anal. Chem.*, **38**, 309 (1966)
133. К.И.Сакодынский, Л.И.Панина. *Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии*. Наука, Москва, 1977. С.166
134. L.de Zeeuw, R.C.M.de Nijs, J.C.Buften, J.A.Poene. In *Proceedings of the 8th International Symposium on Capillary Chromatography. Vol.1*. (Ed. P.Sandra). Huethig, Heidelberg, 1987. P.171
135. В.Ф.Гальченко, Л.В.Андреев, Ю.А.Троценко. *Таксономия и идентификация облигатных метанотрофных бактерий*. Научный центр биологических исследований АН СССР, Пушкино, 1986
136. L.Do, F.Raulin. *J. Chromatogr.*, **481**, 45 (1989)
137. L.Do, F.Raulin. *J. Chromatogr. A*, **710**, 237 (1995)
138. K.Peltonen, R.Vaaranrinta. *J. Chromatogr. A*, **710**, 237 (1995)
139. L.M.Sidisky, M.V.Robillard. *J. High Resol. Chromatogr.*, **16**, 116 (1993)
140. F.Brunner, G.Crescentini, F.Mangani. *Chromatographia*, **30**, 565 (1990)
141. F.Brunner, L.Lattanzi, F.Mangani, M.A.Rezaii. *Chromatographia*, **38**, 98 (1994)
142. J.de Zeeuw, D.Zwier, J.W.Marinissen. In *Proceedings of the 17th International Symposium on Capillary Chromatography*. Wintergreen (USA), 1995. P.406
143. F.Bruner, M.A.Rezai, L.Lattanzi. *Chromatographia*, **41**, 403 (1995)
144. В.Г.Березкин. *Журн. аналит. химии*, **51**, 148 (1996)
145. А.А.Федянин, Л.Г.Усова. *Зав. лаб.*, **57** (2), 14 (1991)
146. М.С.Вигдергауз, С.И.Кириш, Н.Т.Карабанов. *Хроматография в системе газ-коллоид*. Изд-во ННУ, Н.Новгород, 1992
147. R.E.Majors. *LC-GC Int.*, **9**, 346 (1996)
148. В.Р.Алишоев, В.Г.Березкин, И.В.Малюкова. *Зав. лаб.*, **60** (12), 6 (1994)

CAPILLARY GAS-SOLID CHROMATOGRAPHY

V.G.Berezkin

*A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences
29, Leninskii prosp., 117912 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)230-2224*

The current status of gas adsorption chromatography on open tubular columns is reviewed. History of this method, its role in gas chromatography, preparation of open tubular gas-solid chromatographic columns, fundamentals of retention theory and chromatographic zone broadening in open capillary adsorption columns and practical application of this type columns are discussed.

Bibliography — 148 references.

Received 19th March 1996