

УДК 543.544

## ЭКСПРЕССНАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НА ПОЛИКАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНКАХ И ЕЕ ВОЗМОЖНОСТИ

© 2010 г. **В.Н. Сидельников**<sup>1</sup>,  
**Ю.В. Патрушев**<sup>1,2</sup>,  
**О.А. Николаева**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет,  
факультет естественных наук

### Введение

Принципы и теория скоростной хроматографии известны с начала 1960-х гг., но используются недостаточно широко. При рассмотрении возможности капиллярной хроматографии удивляет, как мало было сделано для ее реализации в области скоростного анализа. Скоростные возможности капиллярных колонок известны с 1962 г., когда были разделены 15 компонентов за ~ 2 с на колонке длиной 1,2 м диаметром 34,5 мкм [1]. Однако, даже в последние годы использование экспрессной капиллярной хроматографии не получило широкого распространения, хотя интерес к ней постоянен [2].

Укажем два препятствия становлению экспрессной хроматографии.

1. Почти все серийно выпускаемые приборы (хроматографы) не могут быть использованы для существенного увеличения скорости разделения по причине несоответствия технических характеристик экспрессных колонок другим компонентам (устройству ввода, детектору, усилителю и системе регистрации) серийных приборов.

2. Для реализации скоростных возможностей нужны капиллярные колонки с маленьким диаметром капилляра (10–50 мкм) [3]. В такие колонки для их нормальной работы необходимо вводить пробу очень малого объема. Если минимальное количество вещества, вводимого в колонку, определяется чувствительностью детектора, то максимальный объем пробы связан с ее перегрузкой; диапазон кон-

центраций, определение которых возможно при использовании такой колонки, весьма узок.

Очевидный путь преодоления этого ограничения — создание колонки из пакета капилляров малого диаметра, способной работать с большими объемами пробы при сохранении высокой скорости разделения. Идея эта не нова [4, 5], но в ряде публикаций [6–9] были описаны возможные способы ее изготовления. Однако практическое применение поликапиллярной колонки (ПКК) стало возможным лишь после развития технологии получения многоканальных трубок (МКТ), содержащих до 1000 капилляров диаметром 10–100 мкм [10]. Из МКТ с диаметром капилляров 40 мкм была приготовлена первая ПКК.

Впервые возможность эксперимента с пакетом капилляров в качестве хроматографической колонки показана в работе [11]. Несколько позже появилась аналогичная публикация в англоязычной литературе [12], но авторы ее использовали российские колонки. Сегодня ПКК коммерчески доступны и в течение ряда лет применяются для экспрессного разделения в газо-жидкостном варианте хроматографии. Эти колонки обладают рядом свойств, отличающих их от насадочных и капиллярных [13], поэтому их можно выделить в самостоятельный класс «Колонки для хроматографии».

### Что такое поликапиллярные колонки

Поликапиллярные колонки — монолитные трубки из легкоплавкого стекла с температурой размягчения 420–450 °С общим диаметром 2–5 мм, с 1000–1500 капиллярами, на внутреннюю стенку которых нанесен хроматографический материал. На рис. 1 приведена фотография торца колонки с

*Сидельников В.Н.* — докт. хим. наук, зав. лабораторией Института катализа СО РАН (630090, Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 5).  
Тел./факс (383) 330-87-60. E-mail: vlad@catalysis.ru.

*Патрушев Ю.В.* — канд. хим. наук, науч. сотрудник того же Института. Тел.: (383) 326-97-09. E-mail: patrush@catalysis.ru.

*Николаева О.А.* — мл. науч. сотрудник Института катализа СО РАН. Тел.: (383) 326-95-68. E-mail: nikolga@catalysis.ru.

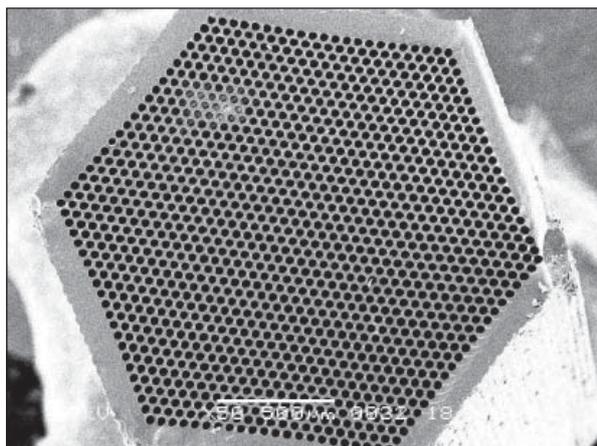


Рис. 1. Микрофотография поперечного среза ПКК

числом капилляров приблизительно 1400, диаметр каждого из капилляров около 40 мкм. Длина колонки может быть от 10 до 100 см. Характерная продолжительность анализа от нескольких секунд до нескольких минут. Общий диаметр пучка капилляров в колонке 2,1–2,5 мм.

Основные характеристики ПКК, отличающие их от колонок других типов — высокая скорость разделения при большом объеме пробы и исключительно широкий диапазон объемных скоростей газа-носителя, при котором колонка сохраняет высокую эффективность.

Причина уширения хроматографического пика для ПКК имеет иной характер, чем для колонок других типов — капиллярных или насадочных. В случае ПКК размывание пика в колонке обусловлено следующими причинами.

Невозможно приготовить все капилляры ПКК идентичными. Сечения капилляров будут немного различаться в связи с технологией приготовления пакета. Если же подать к пакету капилляров газ под давлением, то скорость его в капилляре с большим сечением будет выше, а в капилляре с меньшим сечением — ниже. При введении в колонку вещества в потоке газа носителя скорости движения вещества в каждом капилляре будут разными.

Рассматривая суммарный выход вещества из пакета как единый хроматографический пик, нетрудно сделать вывод, что его ширина зависит от того, насколько неодинаково время выхода из каждого капилляра. Если капилляры значительно различаются по сечениям, то хроматографический пик будет широким, а эффективность колонки — соответственно низкой. Если же капилляры мало отличаются по

сечениям, разница во времени выхода из капилляров будет небольшой, и хроматографический пик из колонки выйдет узким, а следовательно эффективность колонки окажется высокой.

Можно показать, что ВЭТТ (высота, эквивалентная теоретической тарелке) для ПКК [14]:

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

$H_0$  описывает уширение хроматографического пика в среднем, по распределению, капилляре колонки; другое слагаемое отражает уширение пика, обусловленное разностью скоростей движения вещества в капиллярах, и содержит дисперсию капилляров по сечениям  $\Delta_s$  колонки длиной  $L$ .

Из выражения (1) нетрудно получить эффективность ( $N$ ) колонки, отнеся длину колонки  $L$  к ВЭТТ ( $H$ ). Если длина колонки велика, то эффективность имеет предел, который определен только дисперсией капилляров по сечениям, т.е.

$$N = L/H \approx 1/\Delta_s^2. \quad (2)$$

Следовательно, предельная эффективность колонки зависит только от дисперсии капилляров по сечениям, определяемой технологией приготовления многоканальной трубки.

Расчет эффективности колонки показывает, что она резко падает с увеличением дисперсии капилляров по сечениям. Простой рецепт приготовления высокоэффективных колонок — использование трубок с малой дисперсией. Например, для трубок с дисперсией 1 % можно достичь эффективности 10000 теоретических тарелок и успешно использовать такую колонку для анализа. Однако этот подход к получению высокоэффективных колонок не совсем реален, поскольку нет технологии, которая позволяет приготовить пакет капилляров с дисперсией менее 2,5 %. Следовательно, можно приготовить колонку длиной  $\approx 1$  м с эффективностью 500–1000 теоретических тарелок.

Очевидно, что такой эффективности недостаточно для решения широкого круга аналитических задач, поэтому на этапе создания колонок встал вопрос как можно увеличить эффективность колонки.

В результате был разработан иной подход к увеличению эффективности ПКК. Представьте, что мы загрузили разные количества неподвижной фазы в каждый из капилляров: в больший по сечению — большее, в меньший — меньшее; в колонке скорость движения вещества в капилляре с большим сечением будет уменьшена, несмотря на высокую скорость

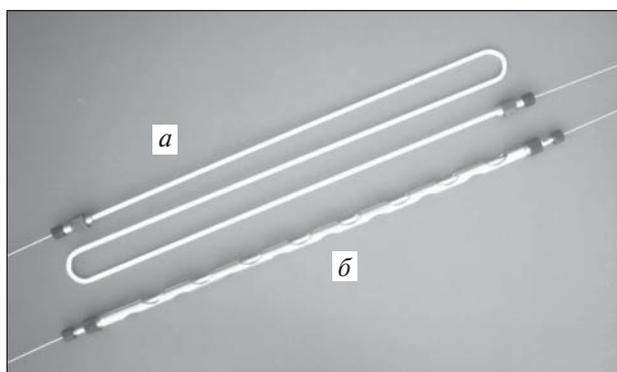
газа-носителя; при определенном соотношении сечения капилляра и количества жидкой фазы в нем можно приготовить колонку, в которой разница во времени выхода из разных капилляров будет мала [15, 16], что приведет к получению высокоэффективной колонки.

На таком принципе в настоящее время разработаны способы нанесения фазы [14], которые приводят к уменьшению дисперсионного механизма уширения пика и позволяют изготавливать колонки с эффективностью до 20000 теоретических тарелок на метр.

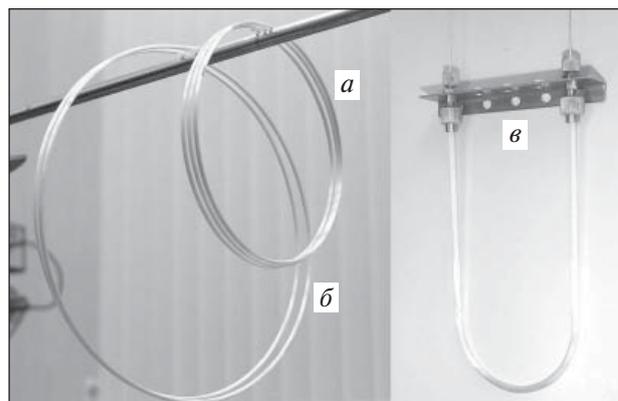
### Конструкционное исполнение поликапиллярных колонок

Начальная длина многоканальной трубки может быть достаточно велика, но длина приготовленной из нее прямой колонки определяется размерами термостата хроматографа. Возможны два способа размещения ПКК в термостате: первый заключается в использовании прямой короткой ПКК, длина которой меньше ширины термостата; второй способ состоит в придании относительно длинной колонке конфигурации, позволяющей поместить ее в термостат. Чтобы придать трубке необходимую форму, следует нагреть ее или ее часть до температуры размягчения стекла, из которого приготовлена колонка (420—450 °С), а затем проделать с нагретым участком операции, необходимые для изменения формы колонки (рис. 2, а).

Самый простой вариант ПКК — прямая колонка обычно длиной 20—30 см, позволяющий использовать ее в термостате большинства хроматографов. На рис. 2, б показана прямая колонка, помещенная в



**Рис. 2.** Поликапиллярные колонки в разных исполнениях: S-образная ПКК длиной 66 см (а), прямая ПКК в металлической защитной оболочке длиной 22 см (б)



**Рис. 3.** Спиральные колонки длиной 1 м с радиусами загиба 11,5 (а) и 17,5 (б) см; U-образная ПКК длиной 22 см (в)

металлическую оболочку для защиты от механических повреждений.

Достижимые эффективности колонок длиной 22 см составляют  $(4 \div 4,5) \cdot 10^3$  или  $(18,2 \div 20,4) \cdot 10^3$  теоретических тарелок для газожидкостной хроматографии (ГЖХ) в пересчете на 1 м. Очевидным для получения относительно длинной ПКК является ее спиральный вариант (рис. 3, а, б).

На спиральных ПКК можно достичь эффективности  $(14 \div 16) \cdot 10^3$  теоретических тарелок на метр. Обычно длина спиральных колонок около 1 м. Еще один вариант колонки — U-образная колонка (рис. 3, в), которая от колонок других типов отличается тем, что в ней вход и выход располагаются рядом [17]. Преимущество U-образной колонки по сравнению с прямой и завитой в спираль — возможность использования как малогабаритного элемента хроматографической аппаратуры. Эффективность U-образной колонки длиной 22 см в варианте ГЖХ  $(3,5 \div 4,0) \cdot 10^3$  теоретических тарелок. Напомним, что теоретическая тарелка является мерой эффективности колонки: чем меньше размывается вещество в колонке, тем выше ее эффективность и тем большее число теоретических тарелок соответствует колонке. Типичная эффективность насадочных колонок  $(1 \div 3) \cdot 10^3$  теоретических тарелок.

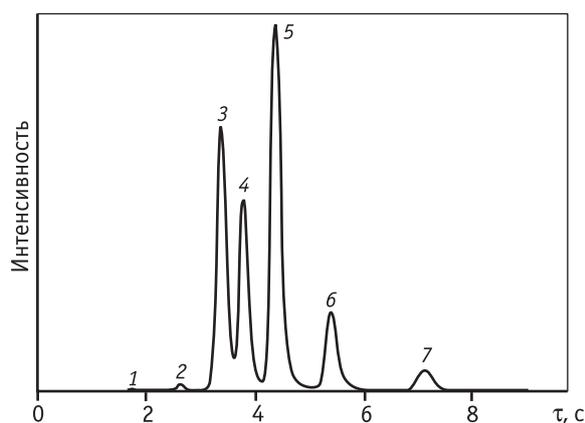
Возникает вопрос, какие из известных конфигураций ПКК следует использовать для экспрессного анализа. В значительной мере скорость разделения определена задачей, стоящей перед аналитиком. Любое применение ПКК в сравнении с насадочной колонкой дает очень большой выигрыш во времени анализа и поэтому автоматически определяется как «экспрессное». Вместе с тем, есть ряд задач, которые

требуют разделения за несколько секунд. Это, например, (1) разделение на второй, «быстрой», колонке в варианте двухмерной хроматографии, (2) такой вариант разделения, когда требуется наблюдение состава анализируемой смеси за время, близкое к реальному (поскольку время анализа прямо зависит от длины колонки, вполне очевидно, что следует использовать колонки минимальной длины, при которых обеспечивается необходимое для данной задачи разделение анализируемых веществ). Работа с колонками в режиме ГЖХ показала, что для разделения смеси с числом компонентов порядка 10 и за время порядка 10 с следует использовать колонку длиной 15–25 см. Для быстрого разделения не следует применять длинные ПКК. В этом случае колонка будет терять свое основное качество — экспрессность разделения.

Приводимые примеры разделения получены либо на прямых длиной 22–30 см, либо на U-образных колонках.

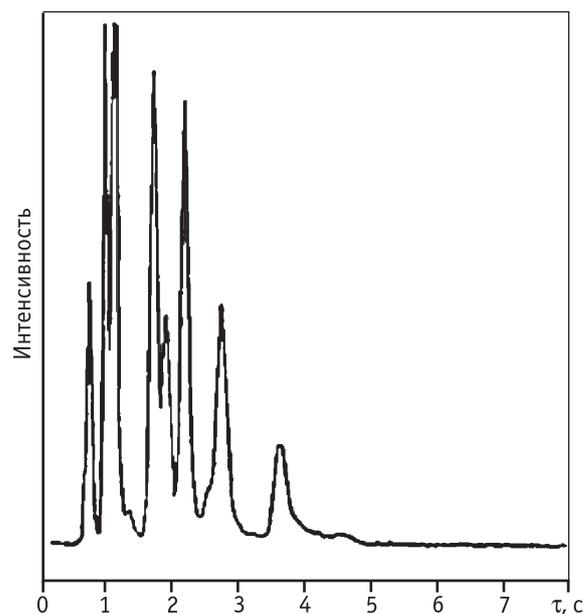
### Разделение на поликапиллярных колонках в газожидкостном варианте

Пример использования поликапиллярной колонки с неподвижной жидкой фазой представлен на рис. 4 — казалось бы, обычная хроматограмма, которую можно получить в любой лаборатории. Но, обратив внимание на время разделения, которое составляет несколько секунд, можно прийти к выводу, что вы столкнулись с чем-то не совсем ординарным.



**Рис. 4.** Разделение компонентов растворителя «Нефрас» на 22-см ПКК. НЖФ – SE-30,  $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ :

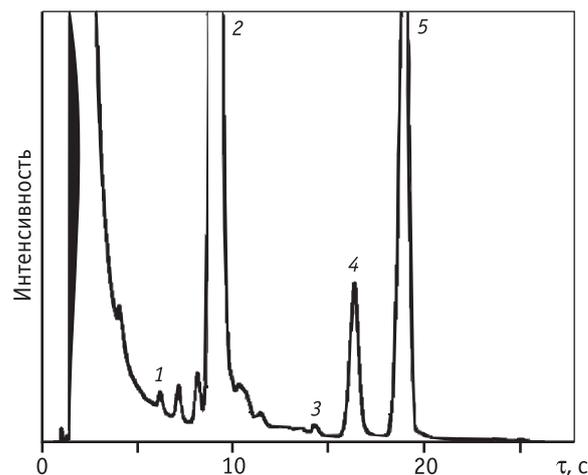
1 – не идентифицирован, 2 – 2,2-диметилбутан, 3 – 2-метилпентан, 4 – 3-метилпентан, 5 – н-гексан, 6 – метилциклопентан, 7 – циклогексан



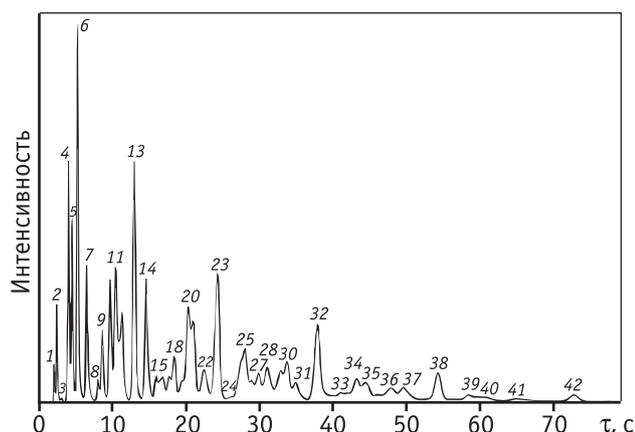
**Рис. 5.** Разделение продуктов изомеризации октана на 22-см ПКК. НЖФ – OV-101,  $t = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Продукты не идентифицированы

На рис. 5 показано разделение продуктов изомеризации октана. На шкале времени хроматограммы можно видеть, что этот процесс вместо привычных минут происходит за несколько секунд.

На рис. 6 приведена хроматограмма разделения продуктов каталитического окисления индена, полученная при исследовании данного процесса. И, наконец, на рис. 7 приведена хроматограмма разделения компонентов синтетического топлива от  $\text{C}_5$



**Рис. 6.** Разделение продуктов каталитического окисления индена на 25-см ПКК НЖФ – SE-30,  $t = 130\div 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $35\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ; газ-носитель – азот, 60 мл/мин: 1 – бензофуран, 2 – инден, 3 – 3-метил-1Н-инден, 4 – 1,3-дигидро-2Н-инден-2-он, 5 – 2,3-дигидро-1Н-инден-1-он



**Рис. 7.** Разделение компонентов пиролитического бензина на 22-см ПКК. НЖФ – SE-30,  $t = 30 \div 170$  °C, 20 °C/мин: 1 – н-пентан, 42 – н-ундекан

до  $C_{11}$ , полученная в условиях программирования температуры за 72 с. В настоящее время можно приготовить ПКК с использованием всех современных неподвижных жидких фаз (НЖФ) на основе силоксановых полимеров и на основе полиэтиленгликолей. Поэтому в варианте ГЖХ на ПКК возможно решение многих задач разделения, которые ранее решались с помощью хроматографии на насадочных или капиллярных колонках.

### Поликапиллярные колонки для газоадсорбционной хроматографии

Существует ряд задач, для решения которых метод ГЖХ не применим или может использоваться не во всех ситуациях. К таким задачам относятся, например, разделение постоянных газов, азота и кислорода, легких углеводородов или летучих оксидов.

Решая эти задачи с помощью хроматографии, используют газо-адсорбционный вариант, что в случае капиллярных или поликапиллярных колонок предполагает наличие в капиллярах не жидкой фазы, а слоя сорбента. Известны технологии, которые позволяют готовить ПКК с сорбентами разной природы: на основе оксидов кремния, алюминия, органических сорбентов [18–20].

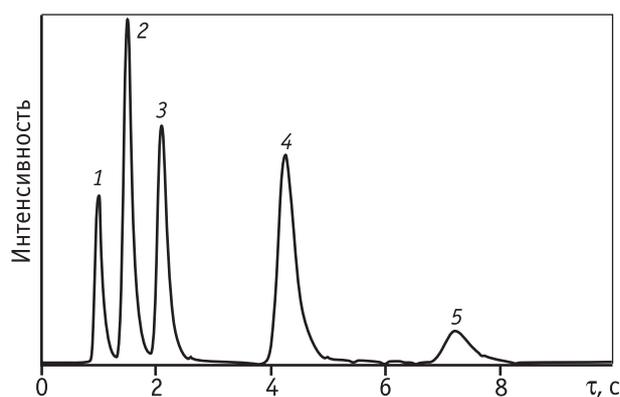
Рассмотрим примеры экспрессного разделения, которые получаются с использованием пористослойных колонок.

На рис. 8 показано разделение углеводородов  $C_1$ – $C_3$ . Все разделение занимает около 8 с. Видно, что колонка хорошо удерживает ацетилен, который выходит после пропана. Это разделение

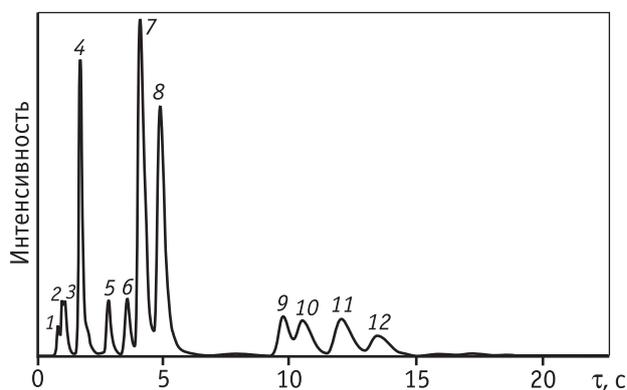
получено с помощью сорбента на основе оксида алюминия.

На рис. 9 показано аналитическое решение такой задачи как экспрессное разделение бутанов и бутенов. Видно, что разделения идут действительно очень быстро при перепаде давления на колонке примерно 50–80 кПа. Хроматографическая эффективность 22–25-см колонок составляет  $(2 \div 2,5) \cdot 10^3$  теоретических тарелок.

Все приведенные на рис. 8, 9 хроматограммы получены с использованием колонок, в которых был использован сорбент на основе оксида алюминия. Однако, несмотря на высокую селективность ПКК с  $Al_2O_3$ , они не позволяют проводить разделение кислородсодержащих веществ и соединений некоторых других химических классов. Тем не менее, можно приготовить ПКК на основе  $SiO_2$ , что расширяет об-



**Рис. 8.** Разделение углеводородов  $C_1$ – $C_3$  на пористослойной 30-см ПКК. Сорбент – оксид алюминия,  $t = 38$  °C: 1 – метан, 2 – этан, 3 – этилен, 4 – пропан, 5 – ацетилен



**Рис. 9.** Разделение углеводородов  $C_1$ – $C_4$  на пористослойной 30-см ПКК. Сорбент – оксид алюминия,  $t = 45$  °C: 1 – метан, 2 – этан, 3 – этилен, 4 – пропан, 5 – ацетилен, 6 – неидентифицирован, 7 – пропилен, 8 – пропadiен, 9 – изобутан, 10 – бутан

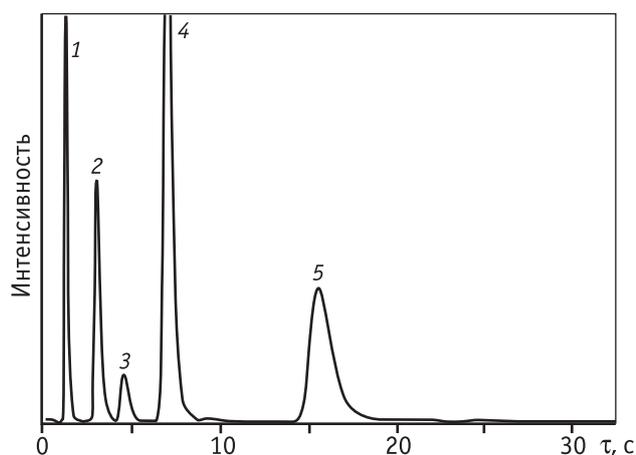
ласти применения колонок с  $\text{SiO}_2$ , в отличие от  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не проявляющего такой высокой избирательности по отношению к углеводородам. Однако, благодаря большей химической инертности, на колонках с  $\text{SiO}_2$  возможно разделение полярных соединений. На рис. 10 представлена хроматограмма разделения галогенсодержащих углеводородов. При  $95^\circ\text{C}$  время анализа 20 с.

Но ассортимент разработанных и испытанных колонок для газодсорбционной поликапиллярной хроматографии будет не полн, без колонок с пористым слоем на основе дивинилбензола (ДВБ). Из этих полимеров синтезируют сорбенты «Porapak», «Chromosorb» и «Hayesep» для приготовления насадочных колонок, а также изготавливают капиллярные колонки с пористым слоем разной полярности [21–24].

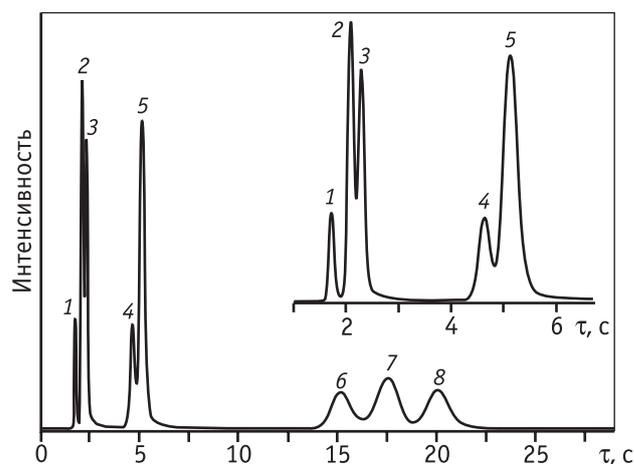
Ниша использования этих колонок определена возможностью их применения в одновременном анализе полярных и неполярных соединений, водных растворов, возможностью работы с кислыми и щелочными средами, что затруднительно для пористослойных колонок с другими сорбентами.

На рис. 11 приведена хроматограмма разделения углеводородов  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$  на 32-см ПКК. Эффективность по последнему пику (бутан) составляет  $\sim 1750$  теоретических тарелок.

Изготовленная колонка позволяет с высокой скоростью разделять углеводороды  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$  при хорошем разрешении пиков метана и этана. Процесс разделения идет при относительно высокой температуре ( $70^\circ\text{C}$ ), чего невозможно добиться при использова-



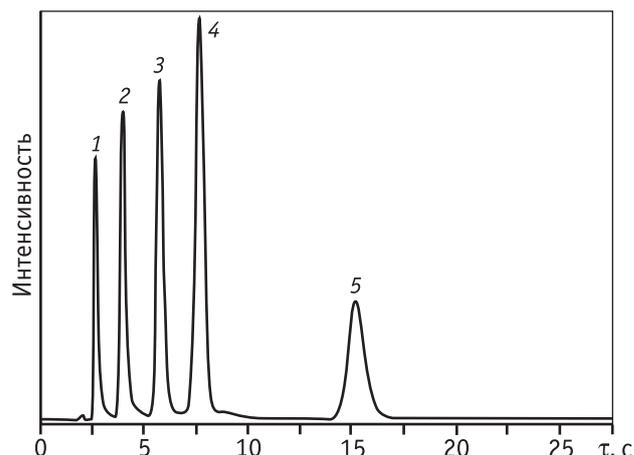
**Рис. 10.** Разделение галогенсодержащих углеводородов на пористослойной 30-см ПКК; сорбент на основе  $\text{SiO}_2$ ,  $t = 95^\circ\text{C}$ : 1 – фреон-114, 2 – фреон-21, 3 – хлорметилен, 4 – хлороформ



**Рис. 11.** Разделение углеводородов  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$  на 0,32-см колонке;  $t = 70^\circ\text{C}$ , газ-носитель – азот,  $P = 60$  кПа, детектор – ПИД: 1 – метан, 2 – этилен, 3 – этан, 4 – пропилен, 5 – пропан, 6 – изобутан, 7 – бутен, 8 – бутан

нии ПКК на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [18]. Поэтому ПКК с сополимером ДВБ-стиролом может оказаться наиболее эффективным инструментом для экспрессного разделения легких углеводородов при хроматографическом определении компонентного состава горючих газов или решении задач, связанных с газовым каротажем.

Помимо разделения легких углеводородов колонка на основе ДВБ позволяет разделять и кислородсодержащие соединения (рис. 12). Эффективность по последнему пику хроматограммы (этилацетату) составляет  $\sim 1900$  теоретических тарелок. Как большинство колонок с пористым слоем на основе со-



**Рис. 12.** Разделение кислородсодержащих соединений на 32-см ПКК,  $t = 140^\circ\text{C}$ , детектор – ПИД: 1 – метанол, 2 – этанол, 3 – ацетон, 4 – пентан, 5 – этилацетат

полимера ДВБ-стирол, ПКК позволяет разделять вещества самых разных классов. По селективности колонка схожа с насадочными колонками, заполненными сорбентами «Porapak Q» (Sigma Aldrich Inc.) или «Huesep P» (Hayes Separations Inc.), однако скорости разделения при использовании ПКК в 60—100 раз превышают полученные на традиционных насадочных колонках.

По мнению авторов, ПКК на основе ДВБ — наиболее удачный вариант колонок для газоадсорбционной хроматографии, поскольку их свойства не меняются в ходе длительной эксплуатации, а разработанная методика их приготовления позволяет получать хорошо воспроизводимые колонки [20].

### Требования к хроматографической аппаратуре для экспрессной хроматографии

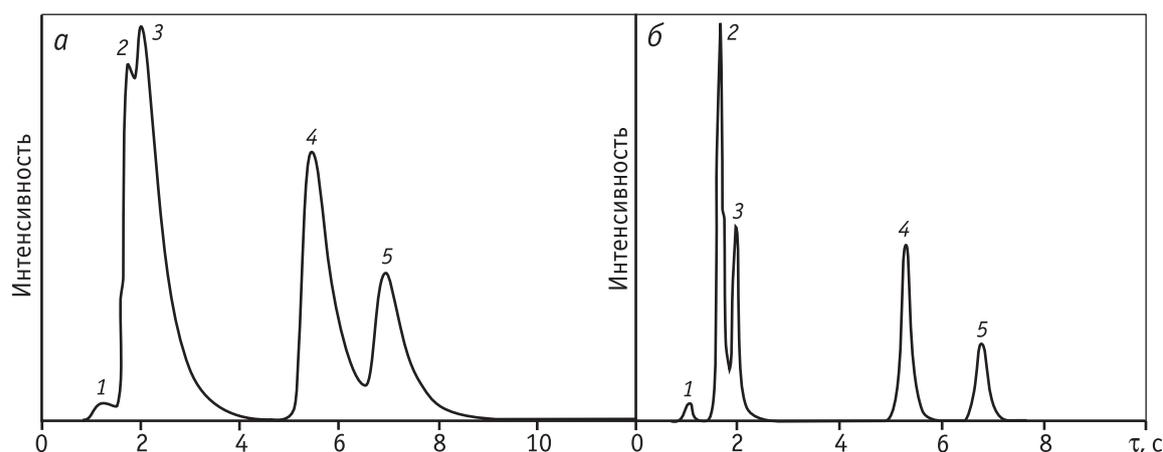
Наличие у владельца хроматографа короткой поликпиллярной колонки для экспрессного анализа отнюдь не гарантирует получение хроматограмм, приведенных выше: высокая скорость разделения сопряжена со специфическими требованиями к аппаратуре, которая может быть использована для работы с ПКК. Сформулируем требования к хроматографу, позволяющему получать хроматограммы без дополнительного уширения малых по времени пиков, чтобы наблюдаемая эффективность колонки не отличалась от истинной.

Основные факторы, приводящие к потере эффективности в хроматографической аппаратуре: ввод пробы, постоянная времени детектора, соединительные коммуникации, а также постоянная времени регистрирующей аппаратуры. Чтобы получить экспрессные хроматограммы высокого качества, необходима модификация разных элементов прибора.

**Инжектор.** Основное требование, которое предъявляется к инжектору для ПКК, — возможность быстрого ввода пробы в колонку. Время ввода пробы хроматографическим шприцем, по оценке авторов, 150—200 мс. Автоматические дозаторы позволяют вводить пробу в инжектор за 100—75 мс. Приведенные хроматограммы показывают: в начале хроматограмм ширина пиков меньше той, что может быть обеспечена обычным автоматическим дозатором. Поэтому чтобы не ухудшалась наблюдаемая эффективность пика, необходимо 20—50 мс для ввода пробы в короткие капиллярные колонки, в связи с чем применяют специальные устройства [2].

**Детектор и электронный усилитель.** Все приведенные примеры хроматограмм разделения получены на приборе с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Ионизационные детекторы, в том числе и ПИД, имеют постоянную времени порядка сотен микросекунд, и их применение для регистрации очень узких пиков, которые получаются при использовании экспрессных колонок, не вызывает каких-либо осложнений. Именно по этой причине свойства колонок исследованы только с использованием тех веществ, которые дают отклик на ПИД. К сожалению, мы не имели технической возможности использовать детекторы, которые позволяют регистрировать сигналы от CO, CO<sub>2</sub>, а также постоянных газов, таких как N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>. Только по этой причине не были исследованы свойства сорбционных ПКК по отношению к этим соединениям. Применение любого детектора, например катарометра с относительно большой постоянной времени, приведет к тому, что он станет причиной внеколоночного уширения пика и не даст возможности получить истинное представление о свойствах колонки, а в ряде случаев такой детектор не успеет отреагировать на прохождение через него вещества. Конечно, существуют катарометры с постоянной времени порядка 200 мс. Но они рассчитаны на потоки носителя через них со скоростью до 5 мл/мин, что не позволяет использовать такие микрокатарометры для ПКК, работающих при скоростях потока до 200 мл/мин. Именно по этой причине нет работ, в которых было бы описано разделение постоянных газов и летучих оксидов с использованием экспрессных ПКК.

Постоянная времени электронного усилителя, который следует за детектором, также влияет на наблюдаемую эффективность хроматографического пика. В серийных приборах постоянная времени электронного усилителя больше необходимой для регистрации пиков, которые получаются при использовании ПКК: при работе электрометрических усилителей, которые используются для снятия сигнала с ионизационных детекторов, основной источник помех — сетевая наводка, избежать которой в месте установки хроматографа практически невозможно. Обычно для борьбы с ней используют фильтры для подавления высокочастотных шумов усилителя, и RC-цепочки в схеме усилителя. Но такой путь борьбы с сетевой наводкой приводит к увеличению постоянной времени усилителя, и, соответственно, к искажению формы пика. Поэтому для работы с экспрессными ПКК необходимо использо-



**Рис. 13.** Вид хроматограммы в зависимости от постоянной времени усилителя. Разделение углеводородов  $C_1$ – $C_4$  на 30-см ПКК,  $t = 45$  °С, детектор – ПИД: *а* – серийный электрометрический усилитель БИД-36; *б* – усилитель с постоянной времени 1 мс. Все остальные условия проведения разделения идентичны (1 – метан, 2 – пропан, 3 – пропилен, 4 – изобутан, 5 – бутан)

вать усилители с постоянной времени 1–5 мс. Иллюстрацию того, как постоянная времени влияет на вид хроматограммы, можно найти на рис. 13, где представлены хроматограммы легких углеводородов на ПКК. Для усиления сигнала детектора использованы два усилителя: БИД-36 — серийный усилитель от хроматографа «Цвет-500» (рис. 13, *а*) и усилитель с постоянной времени 2 мс (рис. 13, *б*). Все остальные условия — колонка, время ввода пробы, детектор и регистрация для этих хроматограмм идентичны. Наблюдаемая степень разделения  $R$ , характеризующая удаленность двух пиков на хроматограмме, для бутана и изобутана при использовании БИД-36 —  $R = 1,2$ , а при использовании опытного усилителя  $R = 2,9$ , т.е. более чем вдвое выше. Таким образом, используя серийный усилитель, можно сделать ошибочный вывод о плохой разделительной способности колонок, которая не будет соответствовать реальному положению дел. Данный пример наглядно показывает, как влияет постоянная времени электронного усилителя на вид хроматограммы.

**Система сбора и обработки хроматографических данных.** Требования к системе обработки связаны с необходимостью получения достаточного количества измерений за время выхода узких хроматографических пиков. Считают, что для точного определения времени выхода максимума хроматографического пика и площади пика необходимы не менее 10 измерений за время, соответствующее ширине пика на полувысоте. По приведенным хроматограммам можно сделать вывод, что скорость 200 измерений в секунду была бы достаточной для

аналого-цифрового преобразователя (АЦП). Однако при малой постоянной времени усилителя высокочастотный шум не фильтруется  $RC$ -цепочкой. Поэтому при работе с экспрессными колонками сигнал хроматографа фильтруется не аппаратными методами, а с помощью специального программного обеспечения, которое позволяет отфильтровать полезный сигнал от шумов. Чтобы обеспечить надежное фильтрование, скорость оцифровки сигнала должна быть по возможности высокой. Отметим, что алгоритм фильтрации надежен при числе опросов канала усилителя не менее 1000 в секунду.

Ввиду высокой скорости хроматографического процесса необходима синхронизация ввода пробы и запуска системы обработки. Для выполнения этого требования система обработки должна иметь логический выход, с помощью которого происходит управление скоростным инжектором, чтобы одновременно запустить процесс обработки с вводом пробы в колонку.

## Использование ПКК для решения задач катализа

Применение методов экспрессной хроматографии, а также ПКК в каталитических исследованиях — дело новое. Как отмечалось, основная проблема в том, что современные газовые хроматографы не позволяют работать с экспрессными поликапиллярными колонками. Для использования ПКК в исследовании кинетики реакций необходимо, чтобы установка была оснащена подходящим газовым хроматографом.

Пример решения этой проблемы — разработка и производство новосибирской фирмой «Современное лабораторное оборудование» каталитических установок со встроенным хроматографическим анализатором, позволяющим использовать экспрессные ПКК.

На рис. 14 показана ПКК в составе каталитической установки. Основная проблема при ее изготовлении заключалась в разработке инжектора, позволяющего ввести пробу из реактора за  $\sim 50$  мс. В данной установке для этих целей использован специально разработанный шестиходовой кран с электрическим приводом и пружинным механизмом срабатывания.

Установка, фрагмент которой приведен на рис. 14, оснащена 22-см ПКК с неполярной НЖФ и позволяет разделять смеси, содержащие от двух до 10 компонентов, за 5–10 с (при этом цикл анализа составляет 10–15 с) в режиме непрерывного сканирования хроматограмм.

На рис. 15 приведены демонстрационные результаты исследования сорбции-десорбции толуола на катализаторе с модифицированным цеолитом ZSM-5, который таблетирован с  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Эта диаграмма получена из хроматограмм по точкам, соответствующим площадям пиков только тех веществ, которые представляют интерес для исследования — в данном случае толуола в анализируемой смеси, состоящей из нескольких нормальных углеводов. В момент *A* через реактор, заполненный катализатором, при  $100^\circ\text{C}$  начинают продувать толуол в азоте. Часть его не сорбируется и проходит через реактор. Несорбированный толуол в виде широкого пика *1* фиксируется экспрессным хроматографом. В момент времени *B* подачу толуола прекращают, и



Рис. 14. ПКК в составе каталитической установки

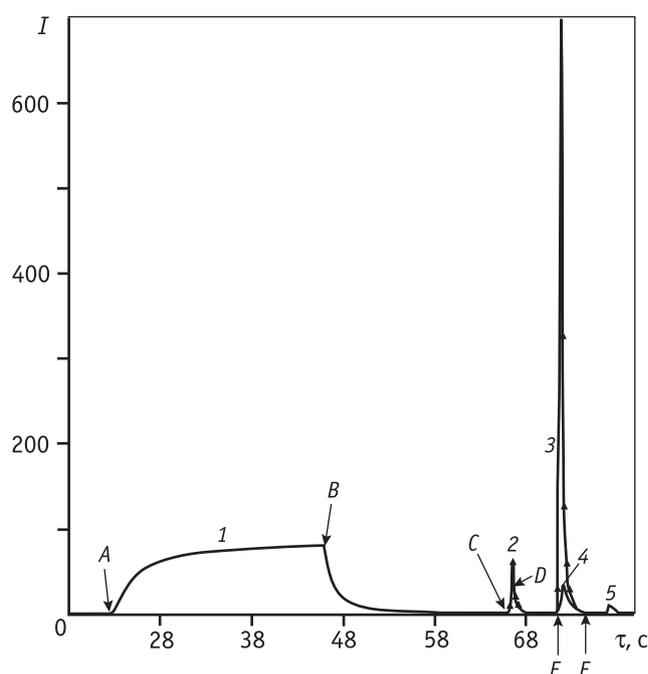


Рис. 15. Результаты исследования сорбции-десорбции толуола на катализаторе ZSM-5, таблетированном с  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

его количество на выходе из реактора уменьшается до нулевой линии, что связано с удалением толуола из межзернового пространства. В этот момент (*C*) резко нагревают реактор до  $200^\circ\text{C}$  (*D*), что приводит к выделению толуола (пик 2), сорбированного в цеолите. Далее, когда десорбция толуола прекратилась (*E*), катализатор нагревают до  $400^\circ\text{C}$  (*F*). В это время происходит дальнейшая десорбция толуола (пик 3), которая связана с особенностями модификации цеолита. Одновременно с десорбцией толуола наблюдается выделение бензола (пик 4), появление которого объясняется крекингом толуола. Наконец, дальнейшее повышение температуры до  $500^\circ\text{C}$  приводит к появлению остаточного толуола и бензола в примерно равных количествах (пик 5).

Всего за время эксперимента, продолжительность которого составляет примерно 80 мин, было снято 350 хроматограмм, что дало возможность зарегистрировать процессы, которые было бы невозможно зафиксировать при использовании традиционной хроматографии на насадочных колонках.

Конечно, аналогичный результат можно получить при использовании масс-спектрометра в качестве системы регистрации. Однако в случае, когда число определяемых компонентов реакционной смеси будет больше двух, и они будут иметь масс-

спектры с одинаковыми значениями  $m/e$ , регистрация каждого из компонентов смеси будет весьма затруднительной. В случае же экспрессной хроматографии количественная регистрация довольно большого набора в реакционной смеси представляется рутинной.

## Заключение

Показано, что экспрессная хроматография на поликапиллярных колонках позволяет проводить эксперименты в масштабе времени, близком к реальному.

Разработаны способы приготовления ПКК с разными хроматографическими материалами, нанесенными на капилляры колонки, что дает возможность использовать их при решении широкого круга аналитических задач.

Предвидеть все возможности данного метода и прогнозировать области его применения довольно затруднительно — метод очень молод. Тем не менее, перспективы его развития укладываются в общую тенденцию развития аналитических методов, которая направлена на ускорение процесса определения анализируемых веществ.

Поскольку использование скоростной хроматографии на ПКК в каталитических исследованиях — новое направление в анализе, все сильные, равно как и слабые стороны этого метода могут проявиться, когда метод станет доступен для тех, кому он открывает новые возможности, позволяя достигать принципиально новых результатов. В настоящее же время пользоваться этим изящным методом имеют возможность лишь несколько научных коллективов в России.

Авторы выражают благодарность профессору П.Г.Цирульникову (ИППУ СО РАН, Омск) за предоставленный рис.15 и его обсуждение.

## Литература

1. *Desty D.H., Goldup A., Swanton W.T.* // Gas Chromatography / in: Brenner N. e.a. (Eds) Academic Press, New York, 1962. P. 105.
2. *Van Es A.* High Speed Narrow Bore Capillary Gas Chromatography, Huthig, Heidelberg, 1992.
3. *Van Es A., Jannssen J., Cramers C., Rijks J.* // J.H.R.C. & C.C. 1988. Vol.11. P. 852—857.
4. *Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М.* Газовая хроматография. М.: Гостоптехиздат, 1963.
5. *Golay M.J.E.* // J. High Res. Chromatogr. 1988. Vol. 11 (1). P. 6.
6. *Janik A.* // J. Chromatogr. Sci. Vol. 16 (12). P. 176.
7. *Pierce H.D.* // J. Chromatogr. Sci. 1979. Vol. 17 (5). P. 297.
8. *Janik A.* // J.Chromatogr.Sci. 1976. Vol. 14(12). P. 589.
9. *Hawkers S.J.* // J. Chromatogr. Sci. 1977. Vol. 15. P. 89.
10. А.с. 986181(СССР). Хроматографическая колонка / В.П. Солдатов и др. 1980.
11. *Малахов В.В., Сидельников В.Н., Уткин В.А.* // ДАН. 1993. Т. 329, № 6, С. 749—751.
12. *Cooke W.S.* // Multicapillary columns: an idea whose time has come. Today's chemist at work. January, 1996. P. 16—20.
13. *Ефименко А.П., Науменко И.И., Соболева В.К.* // Журнал физической химии. 2007. Т.81, № 3. С. 488—492.
14. *Сидельников В.Н., Патрушев Ю.В.* Поликапиллярная хроматография. // Росс. хим. журнал. 2003. Т. XLVII, № 1. С. 23.
15. *Zhdanov V.P., Sidelnikov V.N., Vlasov A.A.* // J. Chromatogr. 2001. A. 928. P. 201.
16. *Lobinski R., Sidelnikov V., Patrushev Y., Rodriguez I., Wasik A.* // Trends in Anal. Chem. 1999. Vol. 18 (7). P. 449.
17. Пат. 2205400 (РФ). Хроматографическая поликапиллярная колонка / В.Н. Сидельников, Ю.В. Патрушев, В.Н. Пармон. 2002
18. *Sidelnikov V.N., Patrushev Y.V., Belov Y.P.* // Journal of Chromatography A. 2006. Vol. 1101. P. 315.
19. *Березкин В.Г., Сидельников В.Н., Патрушев Ю.В., Хотимский В.С.* // Журнал физической химии. 2004. Т. 78. № 3. С. 520.
20. *Patrushev Yu.V., Nikolaeva O.A., Sidelnikov V.N.* // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2010. Vol. 84, No. 5. P. 871.
21. *Ji Z., Majors R.E., Guthrie E.J.* // Journal of Chromatography A. 1999. Vol. 842. P. 115.
22. *Zogqin Ruan, Hanxun Liu* // Journal of Chromatography A. 1995. Vol. 693. P. 79.
23. *Zhao G., Lei X., Wang Z., Gong C., Wang H., Chen L.* // Chromatographia. 2003. Vol. 58. P. 465.
24. *Shen T.C.* // Journal of Chromatography Science. 1992. Vol. 30. P. 239.