

Сравнительные аналитические характеристики поликапиллярных хроматографических колонок с различным диаметром капилляров

***И.И. Науменко, А.П. Ефименко, В.К. Соболева**

ФГБУН «Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН»
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 3

*Адрес для переписки: Науменко Иван Иванович, E-mail: mail@mcc-chrom.com

Поступила в редакцию 07 марта 2024 г., после доработки – 19 апреля 2024 г.

Прямые газохроматографические поликапиллярные колонки (ПКК) с капиллярами диаметром 40 мкм (далее ПКК 40 мкм) известны достаточно давно и хорошо изучены, они находят применение в составе портативных газоанализаторов. Исследованы также некоторые хроматографические характеристики появившихся относительно недавно ПКК 25 мкм, между тем коммерчески доступные ПКК 60 и 80 мкм малоизучены. В данной работе определены основные аналитические характеристики ПКК 60 и 80 мкм и проведено их сравнение с характеристиками ПКК 25 и 40 мкм. Показано, что максимальная удельная эффективность колонок уменьшается с увеличением диаметра капилляров колонок и составляет примерно 24.8, 18.2, 13.7 и 9.5 тысяч теоретических тарелок (т.т.) на метр длины для ПКК 25, 40, 60 и 80 мкм соответственно. Установлено, что высота, эквивалентная т.т., ПКК 60 и 80 мкм не сильно изменяется в широком интервале скоростей газа-носителя (азот и гелий), что позволяет эксплуатировать ПКК при высоких потоках газа-носителя без существенной потери их эффективности. При этом для всех ПКК скорость разделения для пиков с фактором удерживания более 10 превышает 600 т.т./с, а для пиков с меньшим фактором удерживания может составлять несколько тысяч т.т./с, что значительно выше, чем для обычных капиллярных и наполненных колонок. Установлено, что для ПКК 60 мкм и особенно ПКК 80 мкм возможно создание очень высоких потоков газа-носителя (до 1000 см³/мин и более) при относительно низком перепаде давлений на колонке. Поэтому они могут работать в составе хроматографических систем, требующих высокий поток газа-носителя.

Ключевые слова: скоростная газовая хроматография, поликапиллярные колонки, высота, эквивалентная теоретической тарелке, скорость разделения, эффективность колонки, скорость газа-носителя, давление газа-носителя.

For citation: Analitika i kontrol' [Analytics and Control], 2024, vol. 28, no. 2, pp. 108-116

DOI: 10.15826/analitika.2024.28.2.004

Comparative analytical characteristics of multicapillary chromatography columns with different capillary diameters

I.I. Naumenko, A.P. Efimenko, V.K. Soboleva

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
3 Akademika Koptyga Ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

* Corresponding author: Naumenko Ivan Ivanovich, E-mail: mail@mcc-chrom.com

Submitted 07 March 2024, received in revised form 19 April 2024

Straight gas chromatography multicapillary columns (MCC) with 40 μm diameter capillaries (hereafter – 40 μm MCC) have been known for quite a long time and are well studied; they are used in portable gas analyzers. Some chromatographic characteristics of 25 μm MCCs, which appeared relatively recently, were also studied, while commercially available 60 and 80 μm MCCs are poorly studied. In this work the main

analytical characteristics of 60 and 80 μm MCCs were determined and compared with the characteristics of 25 and 40 μm MCCs. It was shown that the maximum specific efficiency of the columns decreased with increasing column capillary diameter and is approximately 24.8, 18.2, 13.7 and 9.5 thousand theoretical plates (t.p.) per meter for 25, 40, 60 and 80 μm MCCs, respectively. It was established that the height equivalent to a theoretical plate of 60 and 80 μm MCCs was not varied significantly over a wide range of carrier gas velocities (nitrogen and helium), which allowed operating MCCs at high carrier gas flows essentially without loss of their efficiency. Moreover, for all MCCs the separation rate for peaks with a retention factor over 10 exceeded 600 t.p./s, and for peaks with a lower retention factor could be several thousand t.p./s, which is significantly higher than for conventional capillary and packed columns. It was established that it was possible to create very high carrier gas flows (up to 1000 cm^3/min or more) for 60 μm MCCs and especially 80 μm MCCs at a relatively low pressure drop across the column. Therefore they can work as a part of chromatographic systems that require high carrier gas flow.

Keywords: fast gas chromatography, multicapillary column, column efficiency, column height equivalent to the theoretical plate, separation rate, carrier gas velocity, carrier gas pressure.

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известны короткие прямые поликапиллярные колонки (ПКК) с диаметром отдельных капилляров 40 мкм (далее ПКК 40 мкм) длиной до 25 см, которые применяют в основном в качестве разделительного элемента в специализированных переносных газовых хроматографах, в частности, в серии приборов типа ЭХО (ИНГГ СО РАН) [1]. Актуальные области применения таких приборов: обнаружение следов взрывчатых веществ в антитеррористическом контроле, определение ароматических углеводородов при поиске залежей нефти и экотоксикантов в экологическом контроле [2]. Показано, что ПКК 40 мкм могут работать в тандеме со спектрометром ионной подвижности в качестве детектора, разработаны также портативные газоанализаторы на их основе, отличающиеся компактностью и высокой скоростью анализа [3–8].

Аналитические характеристики ПКК 40 мкм изучены в ряде исследований и обобщены в обзорной работе [9]. Определены также некоторые хроматографические параметры ПКК с меньшим диаметром капилляров, а именно появившихся относительно недавно ПКК 25 мкм [10]. Известны ПКК 60 и 80 мкм, выпускаемые ООО «Мультихром» [11], однако сведений об их хроматографических свойствах очень мало. Целью данной работы является определение основных хроматографических характеристик ПКК 60 и 80 мкм, в том числе максимальной эффективности (в теоретических тарелках (т.т.)), оптимальной линейной скорости газа-носителя для различных газов, скорости разделения и ряда других, и сравнение параметров этих колонок с параметрами ПКК 25 и 40 мкм. Следует отметить, что ПКК имеют особенности, которые несвойственны обычным капиллярным и наполненным колонкам, например, зависимость эффективности и фактора удерживания от направления потока газа-носителя и перепада давления на колонке [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Прямые ПКК длиной 220 мм с неподвижной фазой (НФ) OV-5 (толщина пленки 0.1 – 0.2 мкм) предоставлены ООО «Мультихром». Диаметр

отдельных капилляров составлял ~ 40 (количество капилляров – 1261), 60 (1261) и 80 (2107) мкм. Поперечное сечение всех колонок представляло собой шестигранник с размером между гранями 2, 3 и 5 мм для ПКК 40, 60 и 80 мкм соответственно. Хроматографические измерения проводили на модернизированном хроматографе Цвет-500М (ОАО «Цвет», г. Дзержинск, Россия), снабженном серийным пламенно-ионизационным детектором, оригинальным устройством быстрого ввода пробы, описанным ранее [13], и оригинальным электрометрическим усилителем с постоянной времени 4 мс. Частота оцифровки аналогового сигнала детектора варьировалась от 50 до 250 Гц в зависимости от длительности записываемой хроматограммы. Управление вводом пробы, запись, сохранение и обработку хроматограмм на персональном компьютере осуществляли с помощью программы «Хромкод» (ООО «Мультихром», г. Новосибирск). Температура хроматографирования во всех случаях была 100 °С. Кратность параллельных определений времени удерживания и эффективности пиков составляла 3–4 раза. Для статистической и графической обработки хроматографических данных использовали ПО Excel (Microsoft Office, 2010).

В работе использовали следующие газы в баллонах: азот ос. ч. и гелий марки А. При исследовании зависимости потока газа-носителя от давления на входе в ПКК давление задавали регулятором РД10м-1 (завод «Хроматограф», г. Москва) и контролировали образцовым манометром, модель 1227. Потоки газов измеряли расходомером ADM1000 (J&W, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По информации производителя все поликапиллярные колонки, использованные в данной работе, изготовлены путем нанесения пленки НФ на поверхность капилляров многоканальных трубок модифицированным статическим методом низкого давления, при этом для создания коррелированного распределения НФ в капиллярах использован способ неполного заполнения капилляров [14]. Вследствие разницы скоростей закачки НФ в капилляры с различным сечением в более широких капиллярах

формируется более длинный участок с НФ. Очевидно, что такие колонки являются несимметричными, так как один из концов колонки имеет капилляры с непокрытыми НФ участками («коррелированный конец»). Такая несимметричность подтверждена экспериментально для спиральных ПКК 40 мкм [12] и прямых ПКК 25 мкм [10], эффективность и факторы удерживания веществ на которых заметно зависели от направления движения газа-носителя через колонку. Мы не нашли информации о влиянии несимметричности прямых ПКК 40 мкм на их хроматографические характеристики, поэтому первоначально были исследованы эти ПКК. При хроматографировании *n*-углеводородов на ПКК 40 мкм при потоках газа-носителя (азот) в интервале (40 – 150) см³/мин мы заметили лишь слабую зависимость числа т.т. для пика додекана от направления движения газа-носителя, но фактор удерживания этого вещества при присоединении «коррелированным концом» к испарителю хроматографа был примерно на 4 % меньше, чем при присоединении наоборот, что являлось проявлением несимметричности колонки. Поэтому при эксплуатации этих ПКК следует устанавливать их в хроматографический тракт единообразно. При проведении аналогичных экспериментов с ПКК с большим диаметром капилляров при расходах газа-носителя в интервалах (50 – 150) и (50 – 210) см³/мин для ПКК 60 и 80 мкм соответственно зависимость факторов удерживания и числа т.т. для одних и тех же веществ от направления движения газа-носителя не обнаружена. Как отмечено ранее [12], разница характеристик ПКК от направления движения газа-носителя тем больше, чем больше перепад давления на колонке, выше вязкость газа-носителя и меньше длина заполнения раствором НФ части многоканальной трубки при нанесении НФ. Поэтому полученные экспериментальные результаты можно объяснить существенным уменьшением перепада давления на колонке при переходе от ПКК с меньшим диаметром капилляров (25 и 40 мкм) к колонкам с большим диаметром капилляров, и, тем самым, уменьшением влияния несимметричности ПКК на аналитические характеристики колонок.

Следствием коррелированного нанесения НФ на поверхность капилляров ПКК является также сильная зависимость эффективности колонки в т.т. от фактора удерживания вещества-аналита, отмеченная для ПКК 40 мкм [9, 12] и ПКК 25 мкм [10]. При оптимальных условиях хроматографирования нами была экспериментально изучена зависимость эффективности колонки N от фактора удерживания (k) веществ гомологического ряда углеводородов от *n*-октана до *n*-тетрадекана для ПКК 60 и 80 мкм и для сравнения с ПКК 40 мкм. Результаты экспериментов, а также зависимость $N - k$ для ПКК 25 мкм из нашей работы [10], представлены в графическом виде на рис. 1. Видно, что с ростом фактора удерживания примерно до 5–10 эффективность всех ПКК бы-

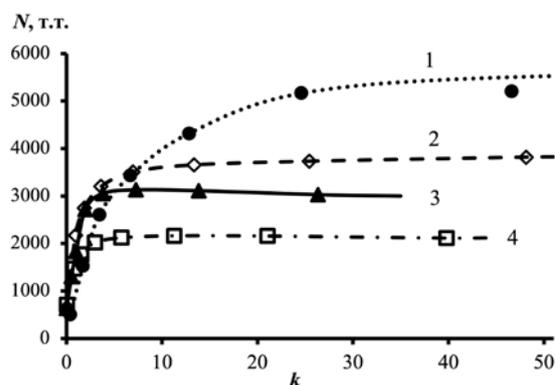


Рис. 1. Зависимость числа теоретических тарелок (N) для пиков *n*-углеводородов ряда октан – тетрадекан от их фактора удерживания (k) для ПКК с НФ OV-5 с капиллярами диаметром 25 (1), 40 (2), 60 (3) и 80 (4) мкм

Fig. 1. Dependence of the number of theoretical plates (N) for peaks of *n*-hydrocarbons of octane–tetradecane row on their retention factor (k) for MCCs with OV-5 SP and capillary diameters of 25 (1), 40 (2), 60 (3) and 80 (4) μm

стро нарастает, а затем стремится к постоянному значению с дальнейшим ростом k . Поэтому при оптимизации разделений необходимо учитывать, что эффективность колонок будет понижена для ПКК 25 мкм по веществам с $k < 10$, а для ПКК 40–80 мкм для веществ с $k < 5$.

Главной особенностью поликапиллярных колонок являются их высокая удельная эффективность, а также сохранение эффективности колонок в широком диапазоне линейных скоростей газа-носителя. Зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ), от средней линейной скорости газа-носителя (кривая Ван-Деемтера) для ПКК 40 мкм исследована в ряде работ [15–18], также экспериментально получена аналогичная зависимость для ПКК 25 мкм [10]. Установлено, что минимальная ВЭТТ ПКК сохраняется в широком интервале скоростей газа-носителя, особенно при применении гелия в качестве газа-носителя, что позволяет эксплуатировать ПКК при высоких потоках газа-носителя без потери их эффективности и проводить при этом быстрые хроматографические разделения.

Для оценки скоростных характеристик ПКК 60 и 80 мкм для этих колонок нами также была экспериментально изучена зависимость ВЭТТ (H) по пику *n*-додекана от линейной скорости газа-носителя U . В качестве газа-носителя использованы обычно применяемые в лабораториях гелий и азот. Расчет средней линейной скорости газа-носителя U проводили методом, описанным в работе [10]. Для сравнения аналогичные измерения выполнены и для прямой ПКК 40 мкм. Полученные экспериментальные кривые Ван-Деемтера представлены на рис. 2 и 3 для гелия и азота соответственно. На графиках также приведены кривые $H - U$ для ПКК 25 мкм, заимствованные из нашей работы [10]. Результаты

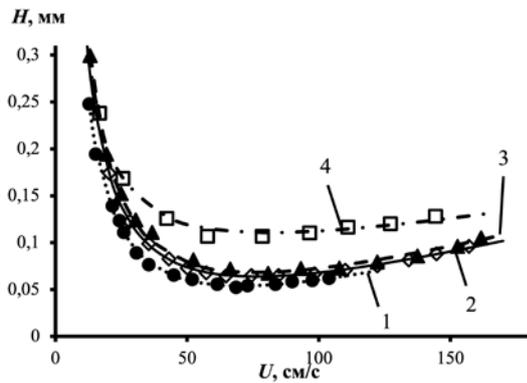


Рис. 2. Зависимость ВЭТТ (H) от линейной скорости газа-носителя (гелий) (U) для ПКК с НФ OV-5 с капиллярами диаметром 25 (1), 40 (2), 60 (3) и 80 (4) мкм

Fig. 2. Dependence of HETP (H) on the linear velocity of the carrier gas (helium) (U) for MCCs with OV-5 SP and capillary diameters of 25 (1), 40 (2), 60 (3) and 80 (4) μm

экспериментов в цифровом виде приведены в таблице. Там же представлены геометрические параметры ПКК и значения фактора удерживания n -додекана в этих исследованиях.

Приведенные на рис. 2 и рис. 3 графические результаты согласуются с видом кривых Ван-Деемтера для капиллярных колонок при применении различных газов-носителей [19]. А именно, в газах с малой плотностью (гелий, водород) минимальное значение H достигается при значительно больших значениях линейной скорости газа-носителя, чем для более плотных газов (азот) и при дальнейшем повышении линейной скорости газа-носителя рост ВЭТТ происходит для них более полого.

Из полученных экспериментальных данных следует, что минимальные значения ВЭТТ для разных ПКК наблюдаются при линейных скоростях газа-носителя (69 – 81) см/с для гелия и (31 – 39) см/с для азота, эти значения и соответствующие

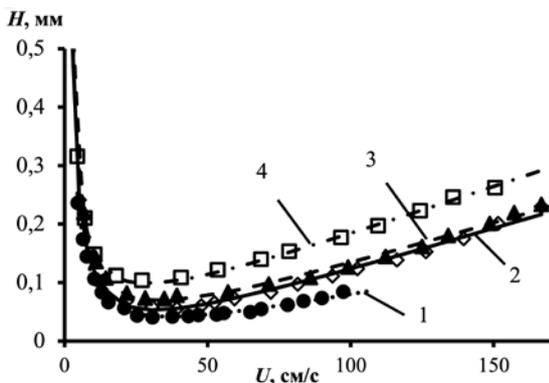


Рис. 3. Зависимость ВЭТТ (H) от линейной скорости газа-носителя (азот) (U) для ПКК с НФ OV-5 с капиллярами диаметром 25 (1), 40 (2), 60 (3) и 80 (4) мкм

Fig. 3. Dependence of HETP (H) on the linear velocity of the carrier gas (nitrogen) (U) for MCCs with OV-5 SP and capillary diameters of 25 (1), 40 (2), 60 (3) and 80 (4) μm

им значения оптимальных потоков газа-носителя для каждой ПКК приведены в таблице. Максимальные значения эффективности (в т.т.) для каждого типа ПКК получены при применении азота, их значения, а также рассчитанные удельные эффективности также представлены в таблице. Видно, что удельная эффективность ПКК увеличивается с уменьшением диаметра капилляров ПКК от 80 до 25 мкм от ~ 9.5 до 24.8 тысяч т.т./м, что согласуется с поведением данного параметра капиллярных колонок при увеличении диаметра капилляра. Следует отметить, что для капиллярных колонок при оптимальных условиях хроматографирования ВЭТТ имеет значения, близкие к диаметру капилляра. Для исследованных нами ПКК экспериментальные значения ВЭТТ превышают диаметр единичного капилляра колонки примерно в 1.6 раза для ПКК 25 мкм и в 1.22-1.34 раза для ПКК 40-80 мкм (газ-носитель азот), т.е. наблюдаемая эффективность последних колонок достаточно близка к теоретически возможной. Отметим, что если бы ПКК были приготовлены из многоканальных трубок без применения способа коррелированного нанесения НФ на поверхность капилляров колонки (а именно, по правилу: в капилляр большего сечения – большее количество НФ), то их эффективность полностью бы определялась относительной дисперсией площадей сечений капилляров, составляющей обычно около 2 %, и значение N не превышало бы 2500 т.т. [12], что свидетельствует о результативности использования принципа коррелированного нанесения НФ.

Из рис. 2 следует, что при использовании гелия в качестве газа-носителя для всех колонок ВЭТТ увеличивается не более чем в 1.5 раза (по сравнению с минимальным значением) в диапазоне линейной скорости газа-носителя от ~40 см/с до максимальной, достигнутой в работе (для 60 мкм ПКК – 160 см/с). В случае применения азота (рис. 3) интервал линейной скорости газа-носителя для всех ПКК, где ВЭТТ меняется не более чем в 1.5 раза, значительно уже и лежит в области от (10 – 15) до ~80 см/с. Соответствующие этим значениям интервалы потоков газов-носителей для всех ПКК, рекомендованные для практического использования, приведены в таблице. Таким образом, показано, что для ПКК 60 и 80 мкм, как и для ПКК 25 и 40 мкм, высокая эффективность колонок сохраняется в достаточно широком для практики диапазоне потоков газа-носителя.

Поскольку при высокой линейной скорости газа-носителя ПКК позволяют проводить быстрые хроматографические разделения, целесообразно было определить их скоростные свойства количественно. Для оценки скоростных характеристик в статье [20] предложено использовать параметр TH , названный «временем, необходимым для генерации одной т.т.», и определяемый как $TH=t/N$, где t и N соответственно время удерживания и число т.т. хроматографического пика. Чем меньше получается значение TH , тем выше будет скорость хроматографического разде-

Таблица

Характеристики прямых ПКК с различным диаметром капилляров

Table

Characteristics of straight multicapillary columns with different capillary diameters

Характеристика ПКК	Диаметр капилляра ПКК, мкм			
	25*	40	60	80
Количество капилляров ПКК	3967	1261	1261	2107
Толщина пленки НФ, мкм	0.1	0.1	0.1	0.2
Фактор удерживания н-додекана, <i>k</i>	25.2	13.7	7.3	12.4
Минимальная ВЭТТ (газ-носитель – азот), мм	0.04	0.055	0.073	0.1
Максимальная эффективность (газ-носитель – азот), <i>N</i> , т.т.	5810	3970	3020	2100
Максимальная удельная эффективность, <i>N</i> , тыс. т.т./м	24.8	18.2	13.7	9.5
Оптимальная линейная скорость газа-носителя (гелий), <i>U</i> , см/с	69	74	81	78
Оптимальный поток газа-носителя (гелий), см ³ /мин	230	150	260	640
Оптимальная линейная скорость газа-носителя (азот), <i>U</i> , см/с	38	39	35	31
Оптимальный поток газа-носителя (азот), см ³ /мин	76	41	76	210
Рекомендуемый диапазон потока газа-носителя (гелий), см ³ /мин	85-425	55-500	110-680	220-1100
Рекомендуемый диапазон потока газа-носителя (азот), см ³ /мин	25-250	20-140	30-280	65-630
Максимальная скорость разделения (газ-носитель – гелий), <i>V</i> , т.т./с	650	1300	2300	890
Линейная скорость газа-носителя (гелий), при максимальной скорости разделения, <i>U</i> , см/с	≥110	≥157	≥162	≥144
Максимальная скорость разделения (газ-носитель – азот), <i>V</i> , т.т./с	490	650	1110	450
Линейная скорость газа-носителя (азот) при максимальной скорости разделения, <i>U</i> , см/с	90	102	134	150

*Длина ПКК 234 мм

ления. Однако большее распространение получил фактор, названный скоростью хроматографического разделения, который равен величине, обратной *ТН*, и который использован в данной работе. На основании полученных нами при хроматографировании н-додекана экспериментальных данных построена зависимость скорости разделения *V* (т.т./с) от средней линейной скорости газа-носителя для всех ПКК. Скорость разделения вычисляли по уравнению: $V_i = N_i/t_i$, где N_i и t_i соответственно число т.т. и время удерживания для пика н-додекана при каждой линейной скорости U_i . Полученные экспериментальные зависимости скорости разделения *V* от линейной скорости газа-носителя *U* для гелия и азота приведены на рис. 4 и 5 соответственно.

Видно, что при использовании гелия как газа-носителя для всех четырех типов ПКК зависимости *V* от *U* выглядят в виде плавно нарастающих кривых, при этом максимально возможные значения *V*, по-видимому, лежат в области более высоких линейных скоростей газа-носителя, чем были достигнуты в работе. Для азота наблюдаются более пологие кривые со слабо выраженными максимальными значениями *V* с последующим медленным умень-

шением параметра с ростом скорости газа-носителя. Максимальные значения скорости разделения для всех ПКК при применении гелия и азота, а также соответствующие им значения линейной скорости газа-носителя приведены в таблице. Максимальная

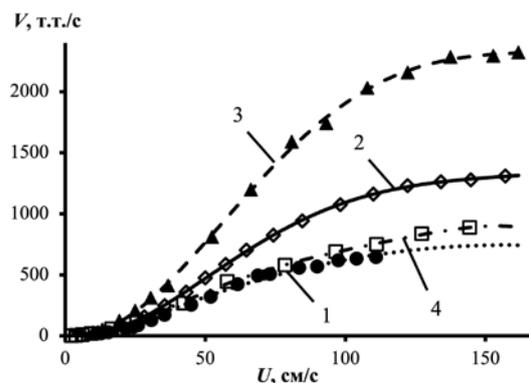


Рис. 4. Зависимость скорости разделения (*V*) от линейной скорости гелия (*U*) для ПКК с НФ OV-5 с капиллярами диаметром 25 (1), 40 (2), 60 (3) и 80 (4) мкм

Fig. 4. Dependence of the separation rate (*V*) on the linear velocity of helium (*U*) for MCCs with OV-5 SP and capillary diameters of 25 (1), 40 (2), 60 (3) and 80 (4) μm

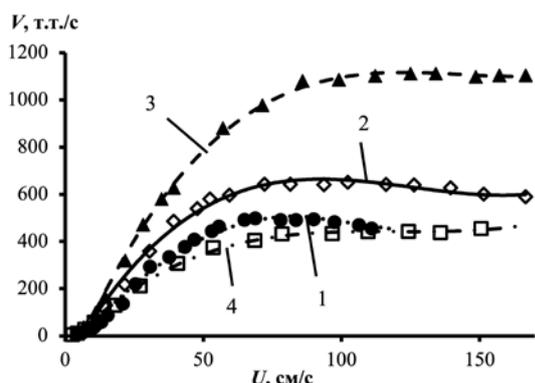


Рис. 5. Зависимость скорости разделения (V) от линейной скорости азота (U) для ПКК с НФ OV-5 с капиллярами диаметром 25 (1), 40 (2), 60 (3) и 80 (4) мкм

Fig. 5. Dependence of the separation rate (V) on the linear velocity of nitrogen (U) for MCCs with OV-5 SP and capillary diameters of 25 (1), 40 (2), 60 (3) and 80 (4) μm

скорость разделения для всех ПКК наблюдается на ПКК 60 мкм при использовании гелия и составляет более 2300 т.т./с, но, по-видимому, может быть увеличена применением более высокой линейной скорости газа-носителя, чем достигнута в работе (160 см/с). Необходимо подчеркнуть, что все данные получены для колонок с сильно различающимися факторами удерживания, а поскольку скорость разделения обратно пропорциональна времени удерживания вещества, то при уменьшении k значение параметра V будет увеличиваться. Поэтому наибольшее значение скорости разделения в наших экспериментах получено для ПКК 60 мкм, имеющих наименьший k вещества-аналита. Для правомерного сравнения колонок необходимо проводить измерения с ПКК с одинаковым фактором удерживания вещества-аналита, который зависит, в частности, от соотношения толщины пленки НФ и диаметра капилляра ПКК. Тем не менее, на основании полученных результатов можно сделать вывод, что скорость разделения в потоке гелия для пиков с большим фактором удерживания превышает 600 т.т./с, а для пиков с $k < 10$ может достигать несколько тысяч т.т./с. При применении азота наблюдаемые скорости разделения существенно ниже и лежат в интервале (450 – 1100) т.т./с. Отметим, что для широко используемых капиллярных колонок скорости разделения обычно имеет значение ~ 70 т.т./с, для наполненных колонок наблюдаемое значение V , как правило, еще ниже [9]. Нужно отметить, что среднюю линейную скорость газа-носителя, при которой наблюдается максимальное значение параметра V , автор работы [21] определяет как *максимальную практическую линейную скорость* газа-носителя. Экспериментальные значения этого параметра для всех типов ПКК наблюдали при средней линейной скорости газа-носителя (азот) (70 – 120) см/с и более 150 см/с для гелия (для ПКК 25 мкм более 110 см/с).

Необходимо отметить, что в качестве показателей эффективности ПКК в работе использованы число т.т. и производные от нее ВЭТТ и скорость разделения. При таком подходе значения эффективности неизбежно зависят от фактора удерживания k и соотношения объемов подвижной и неподвижной фазы в колонке. Более объективным показателем эффективности хроматографической колонки, который не зависит от соотношения объемов фаз в колонке, является эффективное число т.т., которое рассчитывают исходя из приведенного, а не абсолютного времени удерживания компонента [22]. Однако, проведенные нами расчеты показали, что замена значений числа т.т. на эффективное число т.т. незначительно влияет на установленные закономерности в исследуемом диапазоне факторов удерживания аналитов ($k > 7$).

Таким образом, экспериментально установлено, что исследуемые ПКК отличаются высокой скоростью разделения. Общепринятой классификации газовой хроматографии по времени разделения нет, однако, термины «быстрая» или «скоростная» газовая хроматография аналитики часто используют в том случае, когда удается тем или иным способом ускорить анализ без привязки к абсолютному времени разделения. В обзоре, посвященном скоростному газохроматографическому разделению [23], предложено называть хроматографию скоростной при общем времени анализа менее 1 мин, а при времени менее 2 с – высокоскоростной. Согласно другим критериям [24], которым мы будем придерживаться в данной работе, хроматографию подразделяют на быструю, очень быструю и сверхбыструю, характеризующиеся общим временем разделения смесей в течение нескольких минут, нескольких секунд и менее 1 с соответственно и с шириной хроматографических пиков в несколько секунд, (30 – 200) мс и (5 – 30) мс соответственно. Исходя из этого, хроматографию на спиральных ПКК длиной 1 м, полное разделение на которых происходит за несколько минут [24], можно отнести к быстрой. Короткие прямые ПКК могут работать как в режиме быстрой, так и очень быстрой хроматографии, а при высоких потоках газа-носителя и в режиме сверхбыстрой хроматографии. Пример такого сверхбыстрого разделения на ПКК 40 мкм за время около 1 с представлен в работе [25].

В ходе проведения экспериментов установлено, что различные типы ПКК очень сильно отличаются по своему газодинамическому сопротивлению. С целью оценки давления, необходимого для создания требуемого потока газа-носителя через ПКК 60 и 80 мкм, изучена зависимость потока газа-носителя (азот) Q через колонки от давления на входе P при 20 °С. Результаты измерений в графическом виде представлены на рис. 6. Для сравнения там же приведена аналогичная зависимость, установленная в тех же условиях для ПКК 40 мкм, и зависимость P – Q для ПКК 25 мкм [10]. Полученные данные для

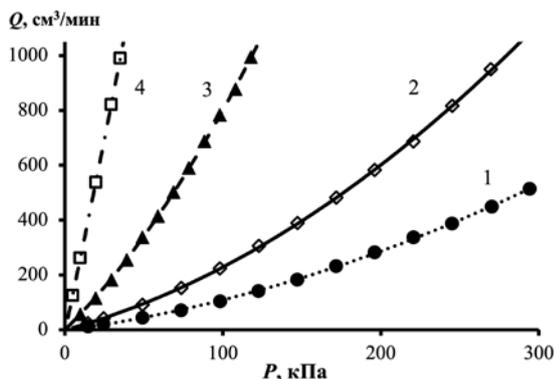


Рис. 6. Зависимость потока азота через ПКК длиной 220 мм при 20 °С от давления газа на входе в колонку с диаметром капилляров 25 (1), 40 (2), 60 (3) и 80 (4) мкм

Fig. 6. Dependence of the nitrogen flow through a 220 mm long multicapillary column at 20 °С on the gas pressure at the inlet of a column with capillary diameters of 25 (1), 40 (2), 60 (3) and 80 (4) μm

каждой ПКК в соответствии с законом Пуазейля для сжимаемой среды были аппроксимированы кривыми, описываемыми квадратичными уравнениями вида $Q = aP^2 + bP$ (где a и b – коэффициенты) с достоверностью аппроксимации R^2 не менее 0.9998. Значения коэффициентов a равны 0.0033, 0.0072, 0.024 и 0.042, коэффициентов b – 0.78, 1.57, 5.64 и 26.9 для ПКК с диаметром капилляров 25, 40, 60 и 80 мкм соответственно. Исходя из этих уравнений можно легко рассчитать расход газа-носителя через колонку при давлении, превышающем используемое в данном исследовании, а также при температуре колонки, отличной от комнатной, исходя из вязкости

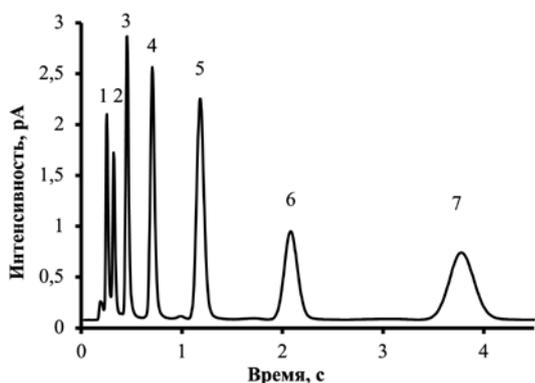


Рис. 7. Хроматограмма смеси n-углеводородов на прямой ПКК 60 мкм длиной 220 мм с НФ OV-5 (0.1 мкм) при 100 °С, поток газа-носителя (азот) 375 см³/мин. Пики: 1 – октан, 2 – нонан, 3 – декан, 4 – ундекан, 5 – додекан, 6 – тридекан, 7 – тетрадекан

Fig. 7. Chromatogram of n-hydrocarbons on straight 220 mm length 60 μm MCC with OV-5 (0.1 μm) SP at 100 °С and carrier gas (nitrogen) flow of 375 cm³/min. Peaks: 1 – octane, 2 – nonane, 3 – decane, 4 – undecane, 5 – dodecane, 6 – tridecane, 7 – tetradecane

газа-носителя при данной температуре (справочные данные).

Видно, что при одинаковом давлении на входе в ПКК поток газа-носителя очень сильно зависит от типа используемой ПКК. Так, при давлении, равном 50 кПа (~0.5 кгс/см²), типичном при газохроматографировании на 40 мкм колонках, расход азота через ПКК составляет приблизительно 45, 90, 340 и 1280 см³/мин (расчетное значение) для 25, 40, 60 и 80 мкм поликапилляров соответственно. Как отмечено ранее, для ПКК 25 мкм создание потока газа-носителя более (80 – 100) см³/мин требует применения на входе в колонку повышенного давления [10], что не желательно для полевых хроматографических газоанализаторов из экономических и ресурсных соображений. Для ПКК 40 мкм для формирования одинакового потока требуется примерно в два раза меньшее давление, чем для ПКК 25 мкм. А вот для ПКК 60 мкм и особенно ПКК 80 мкм возможно создание очень высоких потоков газа-носителя при относительно низком перепаде давлений на колонке. При этом, как показано выше, их эффективность не сильно изменяется при использовании высоких потоков газа-носителя. Поэтому они могут работать в паре с хроматографическими детекторами, требующими повышенный поток газа-носителя, такими, например, как спектрометр подвижности ионов [5], атомно-эмиссионный детектор [26], детектор молекулярных ядер конденсации [27]. Для оптимальной работы таких детекторов после хроматографической колонки часто вводят дополнительный поток чистого газа, что приводит к уменьшению концентрации веществ в потоке и, соответственно, к уменьшению чувствительности анализа. Поликапиллярные колонки позволяют использовать высокие расходы газа-носителя через колонку, это дает возможность уменьшить или даже исключить дополнительный поток газа, что повышает чувствительность анализа. Для примера, на рис. 7 приведена хроматограмма разделения гомологического ряда n-углеводородов на ПКК 60 мкм при потоке газа-носителя (азот) 475 см³/мин, время разделения составляет ~ 4 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время накоплен значительный опыт применения ПКК для решения различных прикладных задач. С целью расширения номенклатуры поликапиллярных колонок, предназначенных для газоанализаторов для гео- и специального мониторинга, в частности, для мониторинга природных и техногенных объектов, изучены аналитические характеристики ПКК с диаметром капилляров 60 и 80 мкм и проведено их сравнение с соответствующими параметрами для ПКК 25 и 40 мкм.

Показано, что максимальная удельная эффективность ПКК увеличивается с уменьшением диаметра капилляров колонок, что согласуется с данными для капиллярной хроматографии. Установлено, что ПКК 60 и 80 мкм, как и ПКК 25 и 40 мкм, сохраняют высокую

эффективность разделения в широком диапазоне линейной скорости газа-носителя и отличаются высокой скоростью разделения, превышающей скорость разделения на капиллярных колонках более чем на порядок. При этом они не требуют создания высокого давления на входе в колонку, поэтому такие колонки являются подходящими селективирующими элементами для хроматографических детекторов, требующих повышенный расход газа-носителя. Их применение обеспечивает высокоскоростное газохроматографическое разделение, повышенную чувствительность анализа и легкость интеграции в портативные анализаторы.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований РФ: проект «Новые технологии внелабораторного химического анализа и контроля, прецизионных измерений физических полей природных и техногенных объектов» FWZZ-2022-0027.

ACKNOWLEDGMENTS

The work was carried out within the framework of the Program of Fundamental Scientific Research of the Russian Federation: the project “New technologies of out-of-laboratory chemical analysis and control, precision measurements of physical fields of natural and man-made objects” FWZZ-2022-0027.

ЛИТЕРАТУРА

1. Портативные экспрессные газоаналитические приборы для определения следовых количеств веществ / В.М. Грузнов [и др.] // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46, №4. С. 100-108.
2. Портативная поликапиллярная газовая хроматография: история и реализация идей. Часть 2 / В.М. Грузнов [и др.] // Ж. лаборатория и производство. 2021. № 3-4. С. 52-64.
3. Exploration of a multicapillary column for use in elevated speed gas chromatography / J. I. Baumbach [et al.] // Int. J. Environ. Anal. Chem. 1997. V. 66, № 4. P. 225-229.
4. Sielemann St., Baumbach J.I., Schmidt H. IMS with non radioactive ionization sources suitable to detect chemical warfare agent simulation substances // Int. J. Ion Mobility Spectrom. 2000. V. 5, № 3. P. 143-148.
5. Evaluation of a new miniaturized ion mobility spectrometer and its coupling to fast gas chromatography multicapillary columns / E. Aguilera-Herradora [et al.] // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1214. P. 143-150.
6. Jünger M., Bödeker B., Baumbach J. I. Peak assignment in multi-capillary column-ion mobility spectrometry using comparative studies with gas chromatography-mass spectrometry for VOC analysis // Anal. Bioanal. Chem. 2010. V. 396. P. 471-482.
7. Alignment of retention time obtained from multicapillary column gas chromatography used for VOC analysis with ion mobility spectrometry / T. Perl [et al.] // Anal. Bioanal. Chem. 2010. V. 397. P. 2385-2394.
8. Schneider T., Pauling J., Rupp K., Jang M., Baumbach J. I., Baumbach J. less. Computational methods for metabolomic data analysis of ion mobility spectrometry data – Reviewing the state of the art / A.-C. Hauschild [et al.] // Metabolites. 2012. V. 2. P. 733-755.
9. Сидельников В. Н., Патрушев Ю. В. Поликапиллярная хроматография // Рос. хим. журн. 2003. Т. 47, № 1. С. 23-34.
10. Науменко И. И., Ефименко А. П., Грузнов В. М. Аналитические особенности поликапиллярных газохроматографических колонок с капиллярами 25 мкм // Ж. аналит. химии. 2022. Т. 77, № 12. С. 1112-1119.
11. Multichrom. Range of Products [Электронный ресурс]: <http://mcc-chrom.com/catalogue> (дата обращения: 20.02.2024 г.).
12. Ефименко А.П., Науменко И.И., Соболева В.К. Эффективность поликапиллярных колонок // Ж. физ. химии. 2007. Т. 81, № 3. С. 1-5.
13. Система ускоренного ввода пробы в хроматографическую колонку / И.И. Науменко [и др.] // Датчики и системы. 2013. № 11. С. 51-55.
14. Науменко И.И., Соболева В.К. Приготовление поликапиллярных колонок с полиметилфенилсилоксановыми неподвижными фазами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, № 5. С. 591599.
15. Cooke W.S. Multicapillary columns: An idea whose time has come // Today Chemist At Work. 1996. V. 5, № 1. P. 16-20.
16. Pereiro I.R., Schmitt V.O., Lobinski R. Elemental speciation analysis by multicapillary gas chromatography with microwave-induced plasma atomic spectrometric detection // Anal. Chem. 1997. V. 69, № 23. P. 4799-4807.
17. Multicapillary column gas chromatography with element-selective detection / R. Lobinski [et al.] // Trends Anal. Chem. 1999. V. 18, № 7. P. 449-460.
18. Rosenkranz B., Bettmer J. Rapid separation of elemental species by multicapillary GC // Anal. Bioanal. Chem. 2002. V. 373. P. 461-465.
19. Sacks R.D. High-speed gas chromatography // Modern Practice of Gas Chromatography. 4th Ed. : Ed. Grob R.L., Barry E.F. New York: Wiley, 2004. P. 229.
20. Gaspar G., Vidal-Madjarand C., Guiochon G., Fast Analysis by Gas Chromatography // Chromatographia. 1982. V. 15, № 2. P. 125-132.
21. Hinshaw J.V. Practical gas chromatography // LC GC Asia Pac. 2013. V. 16, № 4. P. 22-25.
22. Руководство по газовой хроматографии в 2 т. Т.1 / под ред. Лейбница Э., Штруппе Х.Г. М.: Мир, 1988. С. 61.
23. Yun H., Lee M.L., Fast Gas Chromatography of Light Hydrocarbons and Permanent Gases on Porous-Layer Open-Tubular Columns // Field Anal. Chem. Technol. 1996. V. 1, № 1. P. 60-64.
24. Evaluation of time-of-flight mass spectrometric detection for fast gas chromatography / M.M. van Deursen // J. Chromatogr. A. 2000. V. 878. P. 205-213.
25. Ефименко А.П., Науменко И.И., Соболева В.К. Спринтеры в газовой хроматографии – поликапиллярные хроматографические колонки // Хроматография во благо России: сб. статей. М.: Граница, 2007. С. 634-648.
26. Газохроматографический анализ смесей органических соединений с использованием атомно-эмиссионного детектора / Е.С. Чернецова [и др.] // Ж. аналит. химии. 2010. Т.65, № 8, С. 788-802.
27. Аналитические возможности детектора молекулярных ядер конденсации для мониторинга атмосферы производств по переработке и уничтожению химического оружия / Р. А. Кянджециан [и др.] // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46, № 6. С. 20-30.

REFERENCES

- Gruznov V.M., Filonenko V.G., Baldin M.N., Shishmarev A.T. [Portable express gas analyzers for determination of trace amounts of substances]. *Rossiiskii Khimicheskii Zhurnal [Russian Chem. J.]*, 2002, vol. 46, no. 4, pp. 100-108. (in Russian).
- Gruznov V.M., Baldin M.N., Naumenko I.I., Kodenev G.G. [Portable multicapillary gas chromatography: history and implementation of ideas. Part 2] *Zhurnal laboratorii i proizvodstvo [Laboratory and production J.]*, 2021, no. 3-4, pp. 52-64 (in Russian). doi: 10.32757/2619-0923.2021.2.17.84.94.
- Baumbach J. I., Eiceman G. A., Klockow D., Sielemann St., Irmer A. V. Exploration of a multicapillary column for use in elevated speed gas chromatography. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1997, vol. 66, no. 4, pp. 225-229. doi: 10.1080/03067319708028366.
- Sielemann St., Baumbach J.I., Schmidt H. IMS with non radioactive ionization sources suitable to detect chemical warfare agent simulation substances. *Int. J. Ion Mobility Spectrom.*, 2000, vol. 5, no. 3, pp. 143-148.
- Aguilera-Herradora E., Cardenas S., Ruzsanyi V., Sielemann St., Valcarcel M. Evaluation of a new miniaturized ion mobility spectrometer and its coupling to fast gas chromatography multicapillary columns. *J. Chromatogr. A*, 2008, vol. 1214, pp. 143-150. doi: 10.1016/j.chroma.2008.10.050.
- Jünger M., Bödeker B., Baumbach J. I. Peak assignment in multi-capillary column-ion mobility spectrometry using comparative studies with gas chromatography-mass spectrometry for VOC analysis. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, vol. 396, pp. 471-482. doi: 10.1007/s00216-009-3168-z.
- Perl T., Bödeker B., Jünger M., Nolte J., Vautz W. Alignment of retention time obtained from multicapillary column gas chromatography used for VOC analysis with ion mobility spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, vol. 397, pp. 2385-2394. doi: 10.1007/s00216-010-3798-1.
- Hauschild A.-C., Schneider T., Pauling J., Rupp K., Jang M., Baumbach J. I., Baumbach J. less. Computational methods for metabolomic data analysis of ion mobility spectrometry data – Reviewing the state of the art. *Metabolites*, 2012, vol. 2, pp. 733-755. doi: 10.3390/metabo2040733.
- Sidel'nikov V. N., Patrushev Iu. V. Polikapilliarnaya khromatografiya [Multicapillary chromatography] *Rossiiskii khimicheskii zhurnal [Russian Chem. J.]* 2003, vol. 47, no. 1, pp. 23-34. (in Russian).
- Naumenko I. I., Efimenko A. P., Gruznov V. M. Analytical Characteristics of Multicapillary Gas Chromatographic Columns with 25 µm Capillaries. *J. Analyt. Chem.*, 2022, vol. 77, no. 12, pp. 1570–1576. doi: 10.1134/S1061934822120097.
- Multichrom. Range of Products. Available at: <http://mcc-chrom.com/catalogue>. (accessed 20 February 2024).
- Efimenko A.P., Naumenko I.I., Soboleva V.K. Efficiency of multicapillary columns. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2007, vol. 81, pp. 410-414. doi:10.1134/S003602440703020X
- Naumenko I.I., Efimenko A.P., Baldin M.N., Gruznov V.M. [Chromatographic column rapid injection system]. *Datchiki i Sistemy [Sensors and systems]*, 2013, no. 11, pp. 51-55 (in Russian).
- Naumenko I.I., Soboleva V.K. [Preparation of multicapillary columns with polymethylphenylsiloxane stationary phases] *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy [Sorption and chromatographic processes]*, 2016, vol. 16, no. 5, pp. 591-599. (in Russian).
- Cooke W.S. Multicapillary columns: An idea whose time has come. *Today Chemist At Work*, 1996, vol. 5, no 1, pp. 16-20.
- Pereiro I.R., Schmitt V.O., Lobinski R. Elemental speciation analysis by multicapillary gas chromatography with microwave-induced plasma atomic spectrometric detection. *Anal. Chem.*, 1997, vol. 69, no. 23, pp. 4799-4807. doi: 10.1021/ac970410e.
- Lobinski R., Sidelnikov V., Patrushev Y., Rodriguez I., Wasik A. Multicapillary column gas chromatography with element-selective detection. *Trends Anal. Chem.*, 1999, vol. 18, no. 7, pp. 449-460. doi: 10.1016/S0165-9936(99)00119-3.
- Rosenkranz B., Bettmer J. Rapid separation of elemental species by multicapillary GC. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, vol. 373, pp. 461-465. doi: 10.1007/s00216-002-1331-x.
- Sacks R.D. *High-speed gas chromatography. In Modern Practice of Gas Chromatography*. 4th Edn. Grob R.L. and Barry E.F., Eds. New York: Wiley, 2004. p. 229. doi: 10.1002/0471651141.ch5.
- Gaspar G., Vidal-Madjarand C., Guiochon G., Fast Analysis by Gas Chromatography. *Chromatographia*, 1982, vol. 15, no. 2, pp. 125-132. doi: 10.1007/BF02290445
- Hinshaw J.V. Practical gas chromatography. *LC GC Asia Pac.*, 2013, vol. 16, no 4, pp. 22-25.
- Handbuch der Gaschromatographie*. Herausgegeben von E. Leibnitz, G. Struppe. Akad. Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1984, 828 S. (Russ. ed.: *Rukovodstvo po gazovoi khromatografii*. Vol. 1. Edit. E. Leibnitz, G. Struppe. Russ. edit. Berezkin V.G. Moscow, Mir Publ., 1988, pp. 29, 53. (in Russian).
- Yun H., Lee M.L., Fast Gas Chromatography of Light Hydrocarbons and Permanent Gases on Porous-Layer Open-Tubular Columns. *Field Analytical Chemistry and Technology*, 1996, vol. 1, no. 1, pp. 60-64. doi: 10.1002/(SICI)1520-6521(1996)1:1<60::AID-FACT8>3.0.CO;2-I.
- van Deursen M.M., Beens J., Janssen H.-G., Leclercq P.A., Cramers C.A. Evaluation of time-of-flight mass spectrometric detection for fast gas chromatography. *J. Chromatogr. A*, 2000, vol. 878, pp. 205-213. doi: 10.1016/S0021-9673(00)00300-9.
- Efimenko A.P., Naumenko I.I., Soboleva V.K. [Sprinters in gas chromatography – multicapillary chromatographic columns]. *Khromatografiya vo blago Rossii [Chromatography for the benefit of Russia]*. Moscow, Granitsa Publ., 2007, pp. 634-638. (in Russian).
- Chernetsova E.S., Revel'sky A.I., Revel'sky I.A., Zolotov Yu.A. Gas chromatography of organic mixtures using an atomic emission detector. *J. Anal. Chem.*, 2010, vol. 65, no. 8, pp. 788-802. doi: 10.1134/S1061934810080022.
- Kiandzhetsian R. A., Katelevskii V. Ia., Valiukhov V. P., Demin S. V., Kapashin V. P., Polkov A. B., Maiorov A. V. [Analytical capabilities of a molecular condensation nuclei detector for monitoring the atmosphere of chemical weapons processing and destruction facilities]. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal [Russian Chem. J.]*, 2002, vol. 46, no. 6, pp. 20-30. (in Russian).