

# **ПОЛИКАПИЛЛЯРНЫЕ КОЛОНКИ ДЛЯ ЭКСПРЕССНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ИХ ВОЗМОЖНОСТИ**

**ВЛАДИМИР СИДЕЛЬНИКОВ**

**ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА им. Г.К.Борескова,  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН,  
630090, пр. Академика Лаврентьева,5, Новосибирск**

**Тел/факс 8 383 330 87 60, e-mail: vlad@catalysis.ru**

**НОВОСИБИРСК 2008 г.**

# ЭКСПРЕССНАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

- Процесс разделения в газовой хроматографии на традиционных насадочных и капиллярных колонках занимает 5-20 минут.
- В некоторых случаях данный масштаб времен является неприемлемым для использования хроматографии в качестве аналитического метода
- В любом случае, при наличии метода, который позволяет проводить измерение быстрее при прочих равных условиях, предпочтительнее пользоваться именно этим методом.

# ЧТО ТАКОЕ ЭКСПРЕССНОЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ

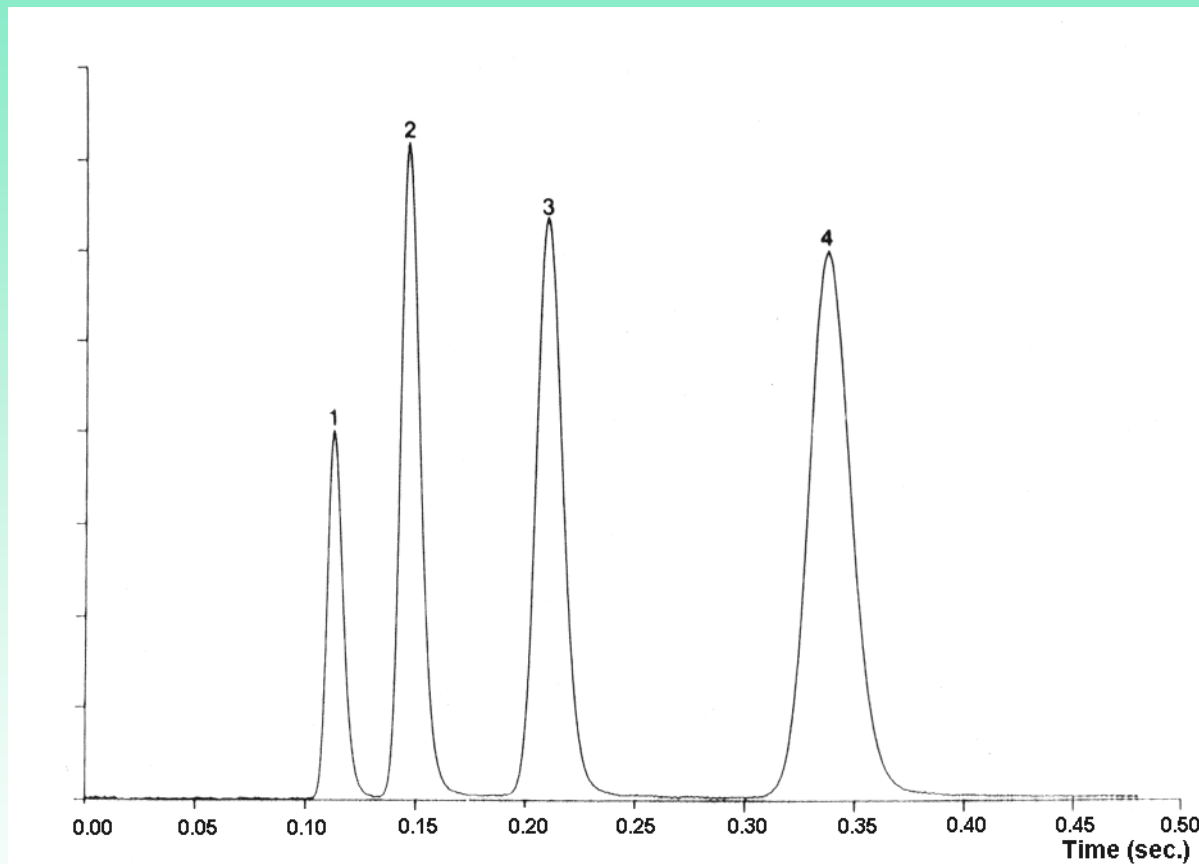
- В настоящее время понятия экспрессное, быстрое, скоростное разделение по отношению к хроматографии не определены
- Поэтому, под экспрессным разделением будем понимать те разделения, время проведения которых менее одной минуты

# СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ СКОРОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

- **Увеличение скорости газа носителя**
- **Увеличения температуры анализа или скорости программирования температуры**
- **Использование колонки с малым диаметром капилляра**

# МИКРОНАСАДОЧНАЯ КОЛОНКА ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

Anal.Chem. Vol. 54, № 14, Dec. 1982, pp. 2447-2456.

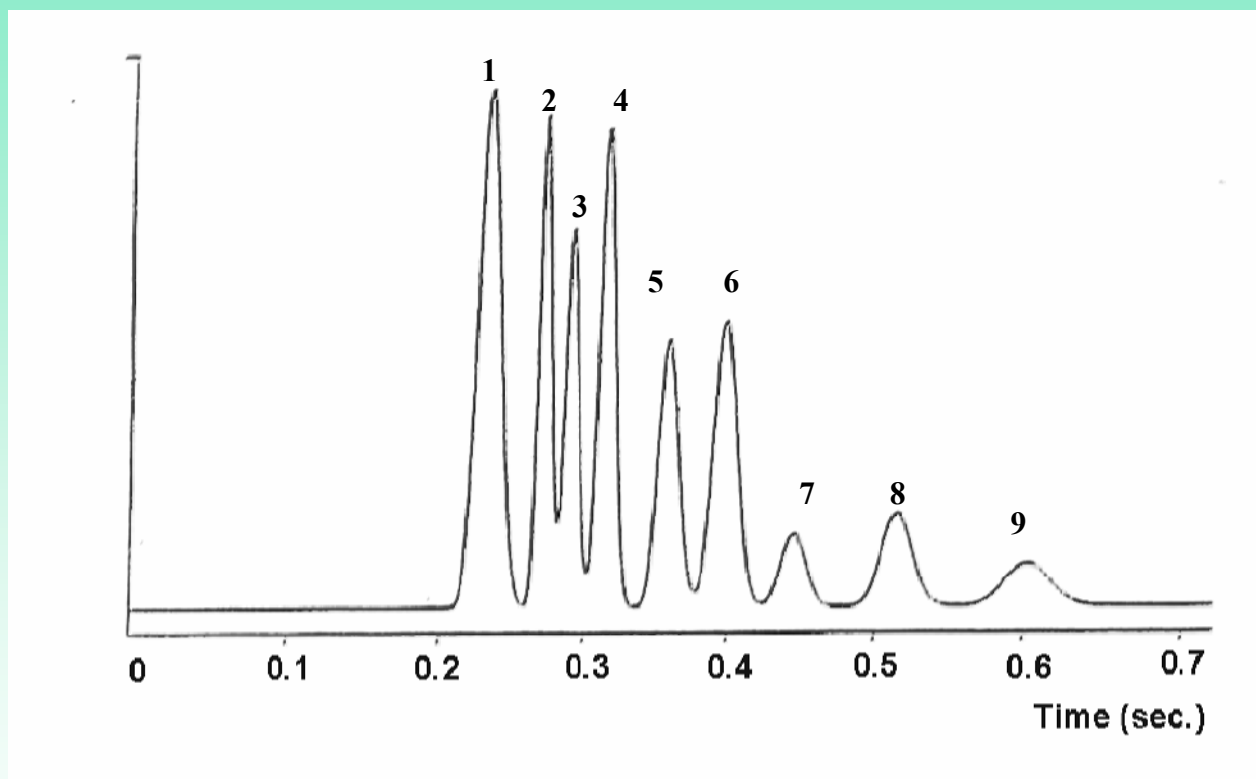


- 1 – метан
- 2 – этан
- 3 – пропан
- 4 – бутан

Длина колонки 50 mm, диаметр 1.2 mm, сорбент Lichrosorb Si – 60 ( 10  $\mu$ m), T=100°C,  
 $\Delta$ P=69 bar.

# ЭКСПРЕССНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ НА КАПИЛЛЯРНОЙ КОЛОНКЕ

## HRC&CC, Vol. 11, № 12, 1988

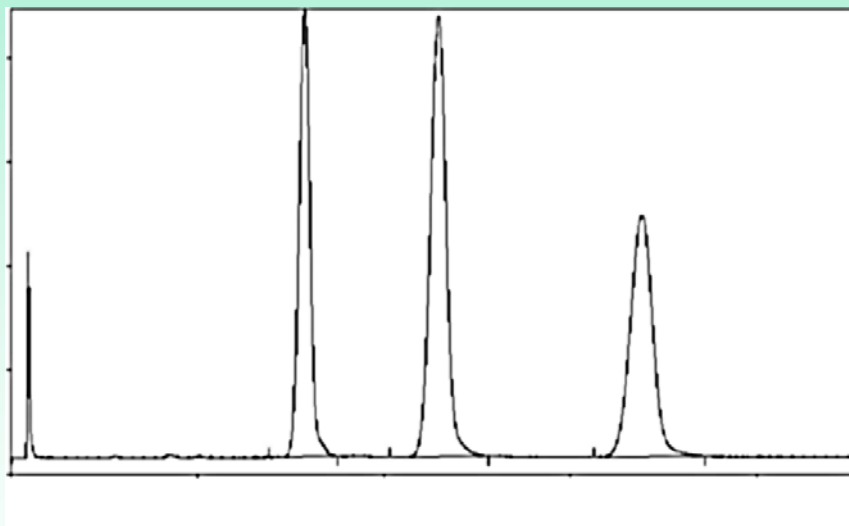


- 1 – n-гексан
- 2 – циклогексан
- 3 – n-гептан
- 4 – метилциклогексан
- 5 – толуол
- 6 – n-октан
- 7 – 1,2-диметилциклогексан
- 8 – этилбензол
- 9 – n-нонан

Длина колонки 30 см, диаметр 50 микрон, жидкая фаза OV-1,  $T=72^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta P=0.45\text{atm}$ .

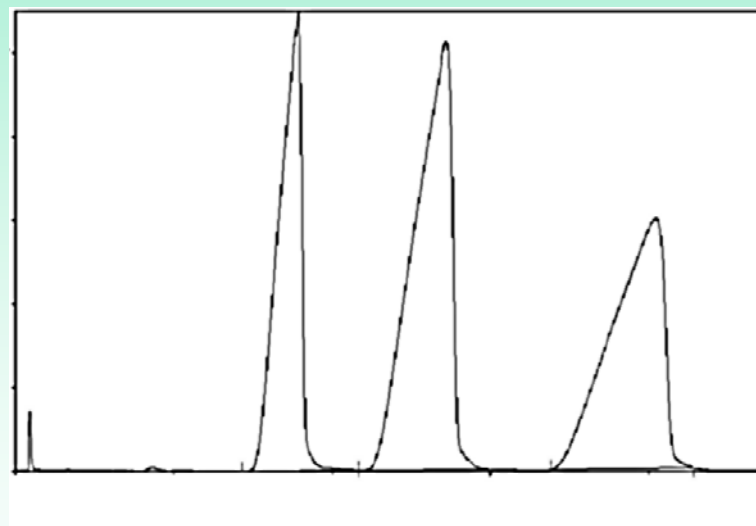
# ЭФФЕКТИВНОСТЬ КАПИЛЛЯРНОЙ КОЛОНКИ ПРИ РАЗЛИЧНОМ ОБЪЕМЕ ПРОБЫ

Колонка не перегружена



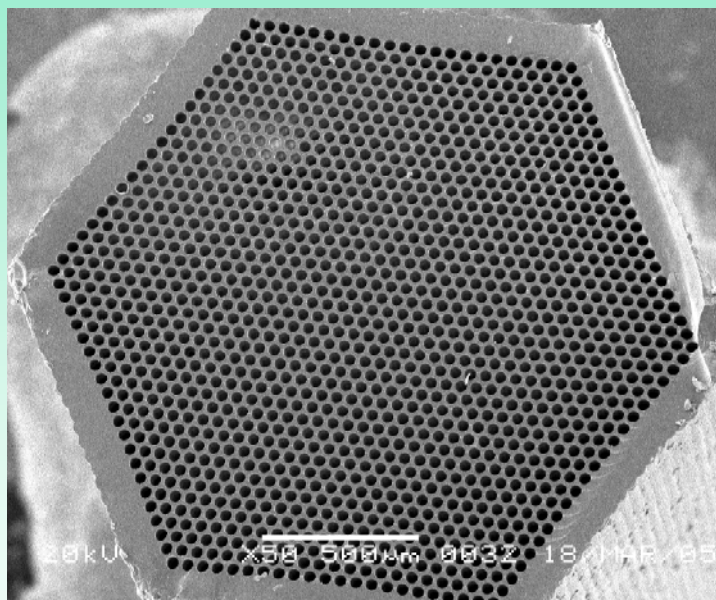
Хорошее разрешение пиков

Перегрузка колонки пробой



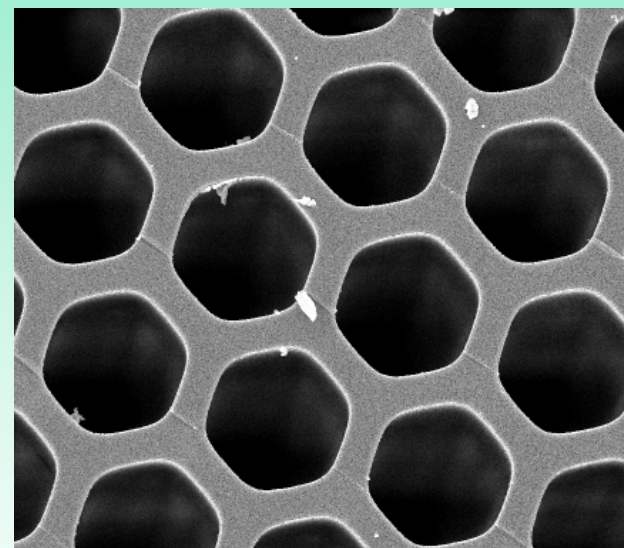
Возникновение фронтальной  
асимметрии пиков

# ПОЛИКАПИЛЛЯРНАЯ КОЛОНКА (ПКК)



← 2.3mm →

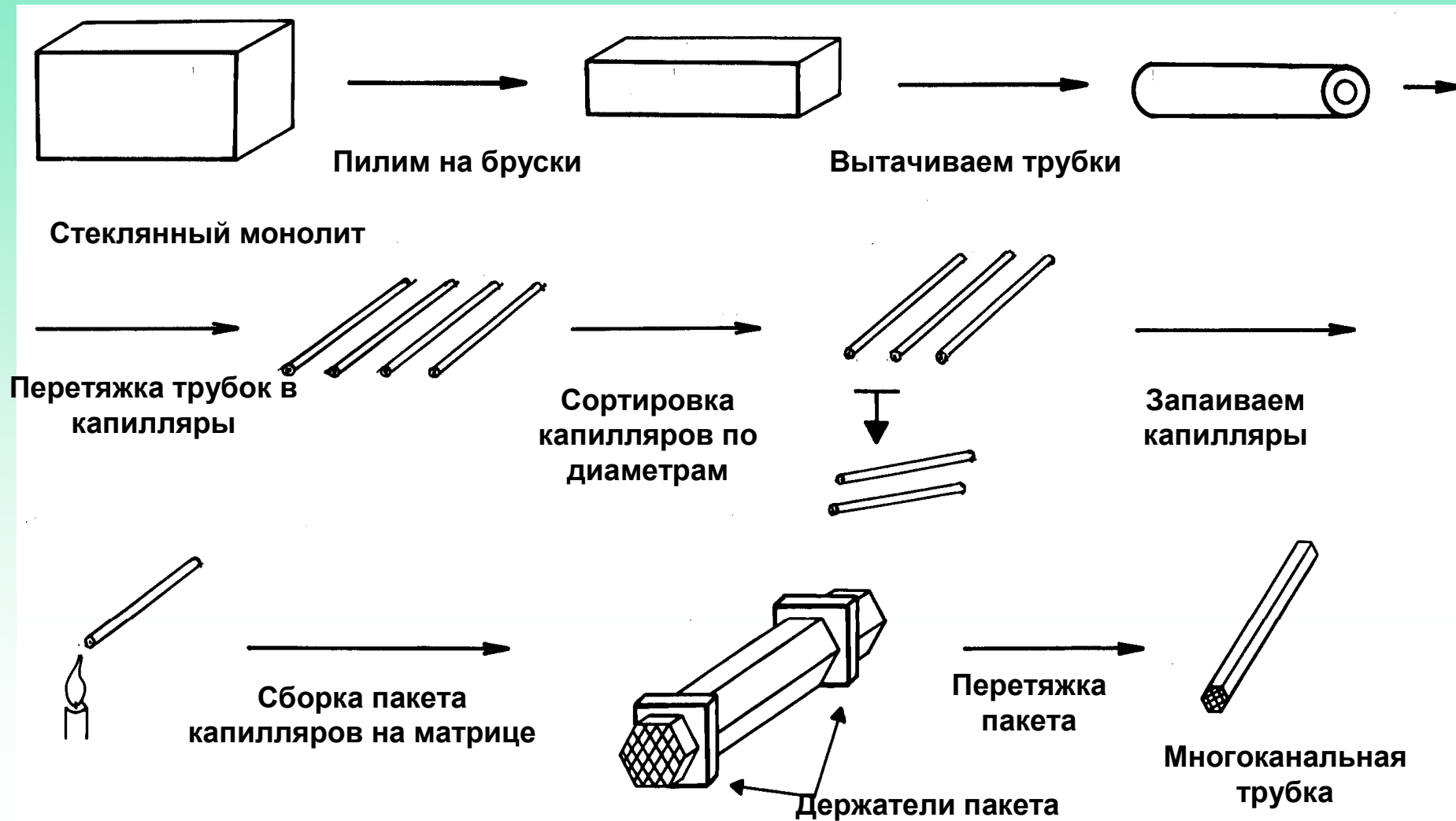
**Колнока в сечении**



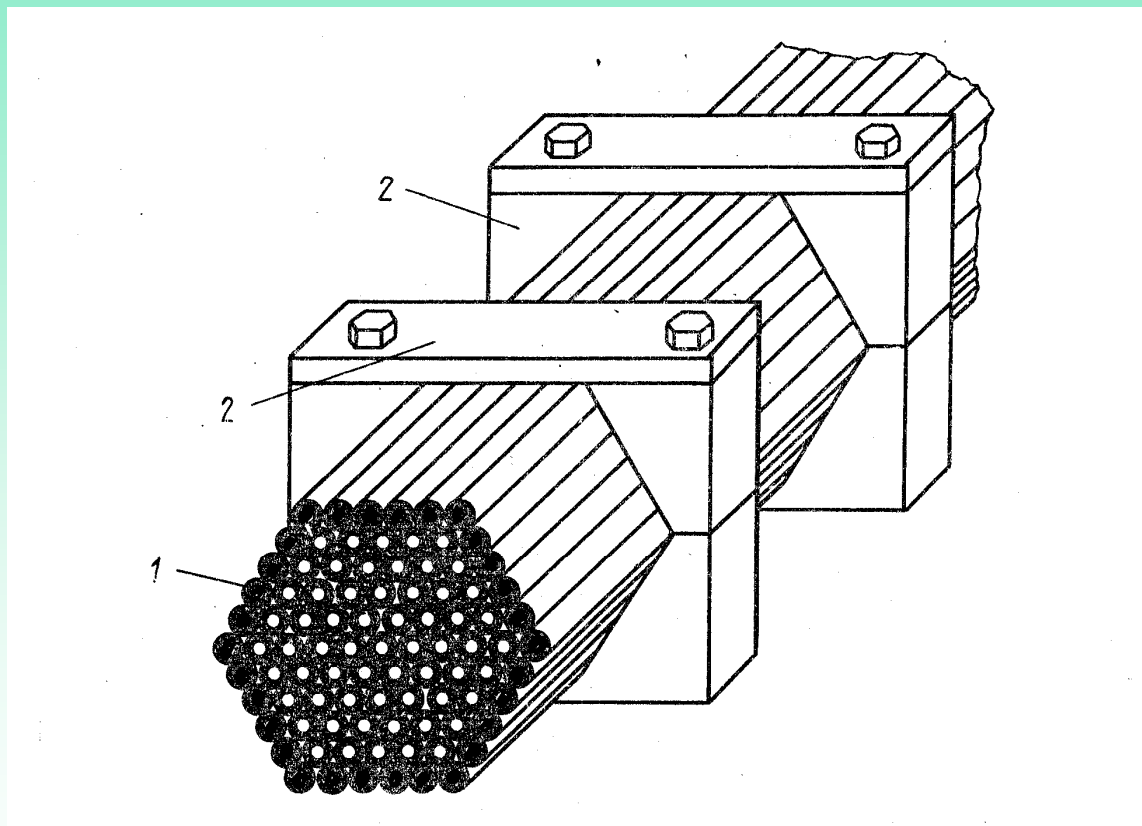
**Капилляры колонки**



# ПРИГОТОВЛЕНИЕ МНОГОКАНАЛЬНЫХ ТРУБОК



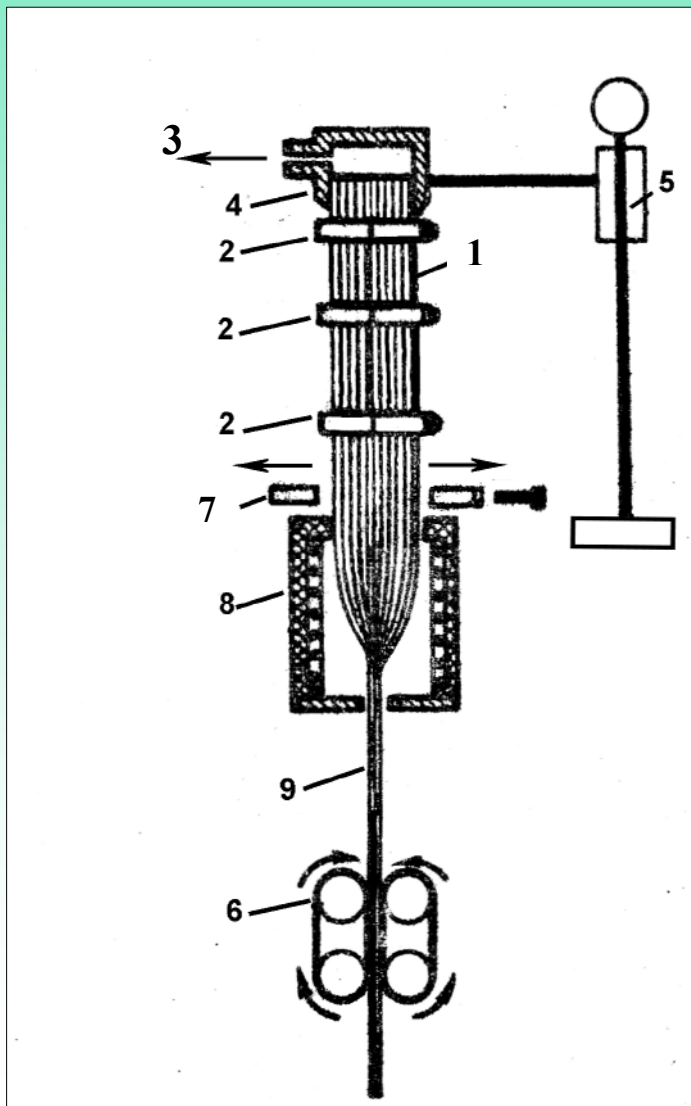
# ПАКЕТ КАПИЛЛЯРОВ ГОТОВЫЙ ДЛЯ ПЕРЕТЯЖКИ



1 – собственно пакет

2 – крепежные элементы

# ПЕРЕТЯГИВАНИЕ ПАКЕТА КАПИЛЛЯРОВ В МНОГОКАНАЛЬНУЮ ТРУБКУ



1. Пакет капилляров
2. Крепежные элементы пакета
3. Источник вакуума
4. Вакуумная головка
5. Подающее устройство
6. Принимающие ролики
7. Удаление крепежных элементов
8. Печь
9. Поликапиллярная трубка

## Химический состав стекол для приготовления МКТ

Марки стекло	Al %	Bi	Pb	Ba	Na	K	Cu	Sr	Fe
МКО-108	0.02	0.2	55.86	2.84	0.43	2.85	0.003	0.084	0.023
С76-2	0.035	1.31	60.14	1.12	0.22	0.005	0.003	0.065	0.028
С87-2	1.87	0.7	38.39	6.63	4.20	0.017	0.008	0.154	0.037
СУ4-1	0.025	3.69	65.27	0.99	0.40	0.005	0.003	0.051	0.025

Температуры размягчения, °С

С87-2	480
МКО-108	450
С76-2	430
СУ4-1	420

Эти стекла легко растворяются в  
кислотах и основаниях

## Состав поверхности стекол

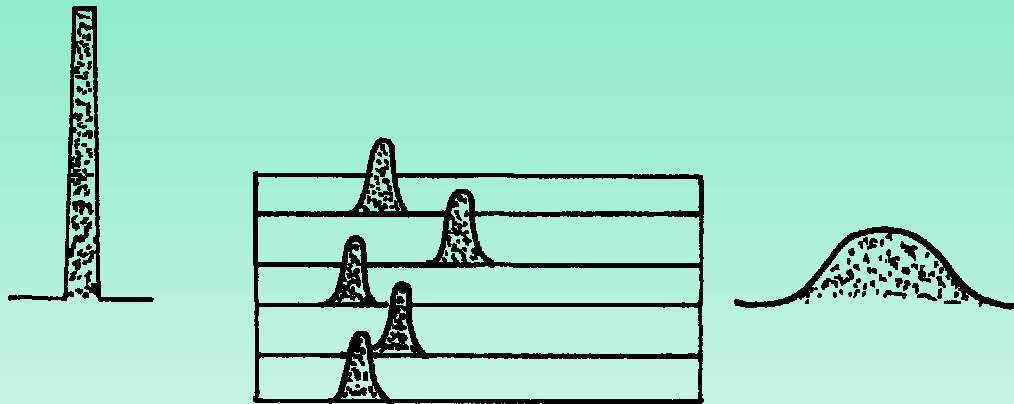
Марки стекла	Pb /Si На поверхности *	Состояние Pb На поверхности*	Природа поверхностного гидроксила **
<b>МКО-108</b>	0.4	+2, +4	Pb-OH
<b>С76-2</b>	0.6	+2, +4	Pb-OH
<b>С87-2</b>	0.2	+4	Pb-OH
<b>СУ4-1</b>	0.2	+4	Pb-OH

\* данные получены методом ESCA

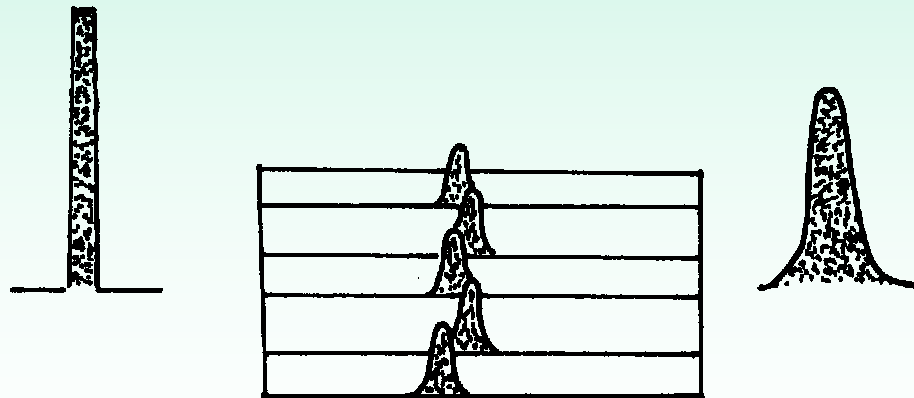
\*\* Исследование методом ИК спектроскопии поверхности

# ПОЛИКАПИЛЛЯРНАЯ КОЛОНКА

## ПРИЧИНА УШИРЕНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПИКА



ПКК с большой дисперсией  
капилляров по сечениям



ПКК с малой дисперсией  
капилляров

# ПОЛИКАПИЛЛЯРНАЯ КОЛОНКА

Выражение для дисперсии хроматографического пика

$$\sigma_X^2 = \Delta_S^2 L^2 + \sigma_L^2 + LH_0$$

Для  $\sigma_L=0$  ВЭТТ : 
$$H = H_0 + \Delta_S^2 L$$

$H_0$  ВЭТТ для капилляра  $r = \langle r \rangle$ , где  $\langle r \rangle$  средний радиус капилляра по распределению в пучке

$\Delta_S$  среднее квадратичное отклонение капилляров пучка по диаметрам

$L$  длина колонки

Эффективность ПКК : 
$$N = \frac{L}{H} = \frac{L}{(H_0 + \Delta_S^2 L)}$$

$$N_{L \rightarrow \infty} = \frac{1}{\Delta_S^2}$$

Предельная эффективность колонки зависит только от технологии приготовления пучка

## ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПКК В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДИСПЕРСИИ КАПИЛЛЯРОВ И ДЛИНЫ КОЛОНКИ

$$H = H_0 + \Delta_S^2 L \qquad N = \frac{L}{H} = \frac{L}{(H_0 + \Delta_S^2 L)} \qquad N_{\max} = \frac{1}{\Delta_S^2}$$

Квадратичное отклонение, %	Достижимая эффективность (теор. тарелок)	Эффективность при разных длинах (теор. тарелок)		
		10 см	50 см	100 см
6	278	240	240	240
5	400	360	366	366
4	625	475	600	610
3	1111	622	671	707
2	2500	1125	2100	2200
1	10000	1800	5600	6700



## ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПКК: САМОСОГЛАСОВАННОЕ НАНЕСЕНИЕ НЖФ

$$d_f = C_A R^\alpha \quad C_A, \alpha - \text{const}; \quad d_f - \text{толщина пленки фазы}$$

$$H = H_0 + \Delta_s^2 L \frac{1}{4} \frac{[2 + (3 - \alpha)K]^2}{(1 + K)^2}$$

Где  $K$  - фактор удерживания

$\Delta_s$  - квадратичное отклонение капилляров по сечениям

At  $\alpha < 1$  : ВЭТТ увеличивается при больших  $K$

At  $\alpha = 1$  : ВЭТТ постоянно при всех  $K$

At  $1 < \alpha < 3$  : ВЭТТ уменьшается при увеличении  $K$

At  $\alpha = 3$  : при больших  $K$  ВЭТТ стремится к  $H_0$

# ДИНАМИЧЕСКИЙ СПОСОБ НАНЕСЕНИЯ ФАЗЫ



Пробка жидкой фазы проталкивается через колонку с постоянной скоростью с помощью избыточного давления газа

$$d_f \sim R \cdot V^{0.5}; \quad V \sim R; \quad d_f \sim R^{1.5} \quad (\alpha=1.5)$$

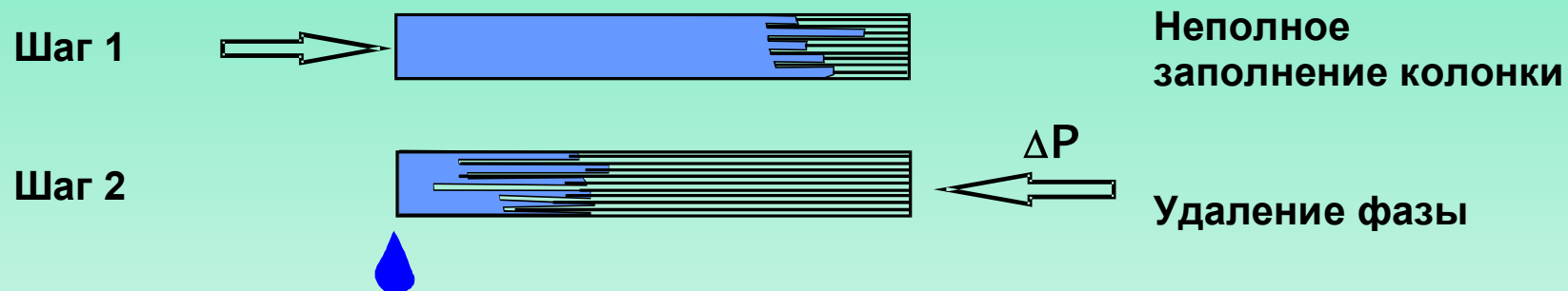
$V$  – скорость движения пробки через капилляр  
 $d_f$  – толщина пленки фазы на стенке капилляра  
 $R$  – радиус капилляра

$$N = \frac{4}{\Delta_s^2} \cdot \frac{(1+k)^2}{[2 + (3-\alpha)k]^2}$$

при  $\alpha=1.5$  и  $k \gg 1$

$$N = 1.8 N_0$$

# МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ДИНАМИЧЕСКИЙ СПОСОБ НАНЕСЕНИЯ ФАЗЫ



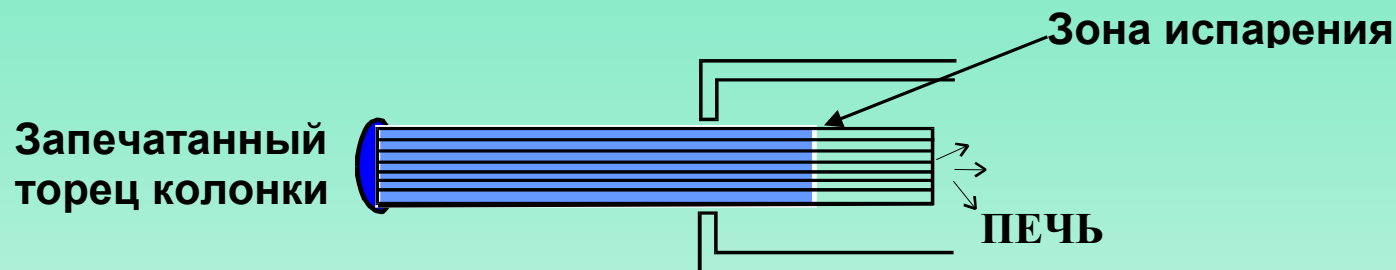
Длина, которую фаза займет в капилляре  $\sim R$   
 Толщина пленки фазы при использовании динамического  
 метода  $d_f \sim R^{1.5}$   
 Количество жидкой фазы в каждом капилляре  $\sim R^{2.5}$  ( $\alpha=2.5$ )

$$N = \frac{4}{\Delta_s^2} \cdot \frac{(1+k)^2}{[2 + (3-\alpha)k]^2} \quad \text{При } \alpha=2.5 \quad N = \frac{(1+k)^2}{[2 + 0.5k]^2}$$

$$\text{At } k \gg 1 \quad N_{\max} = 16N_0$$

УВЕЛИЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ В 16 РАЗ

# STATIC COATING METHOD FOR MULTICAPILLARY COLUMN



Количество жидкой фазы на единицу длины колонки	$\sim R^2$
Поверхность единичной длины капилляра	$\sim R$
Толщина пленки фазы в капилляре	$\sim R \quad (\alpha=1)$

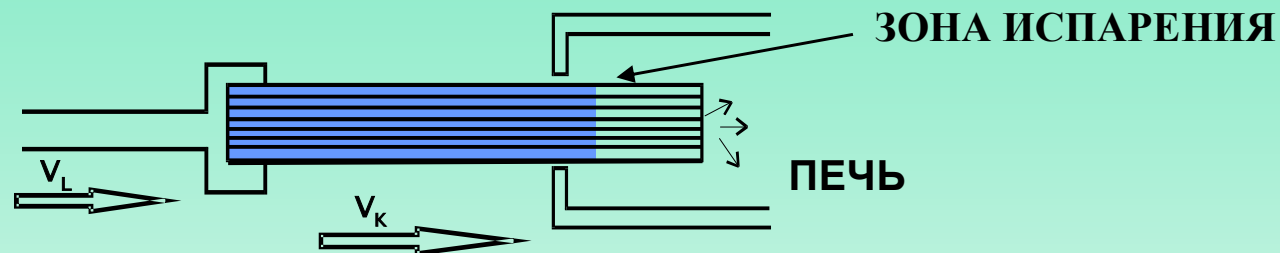
$$N = \frac{4}{\Delta_s^2} \cdot \frac{(1+k)^2}{[2 + (3-\alpha)k]^2} \quad \text{При } \alpha=1 \quad N = \frac{4}{\Delta_s^2} \cdot \frac{(1+k)^2}{4(1+k)^2}$$

$$N=N_0;$$

**НИКАКОГО УВЕЛИЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ !**

# САМОСОГЛАСОВАННЫЙ СТАТИЧЕСКИЙ МЕТОД НАНЕСЕНИЯ

Поток раствора  
жидкой фазы  $V_L$   
из насоса



Движение колонки в печь  
со скоростью  $V_K$

At  $V_L \gg V_K$ ;  $d_f \rightarrow R^3$ ,  $\alpha \rightarrow 3$ ,  $H \rightarrow H_0$

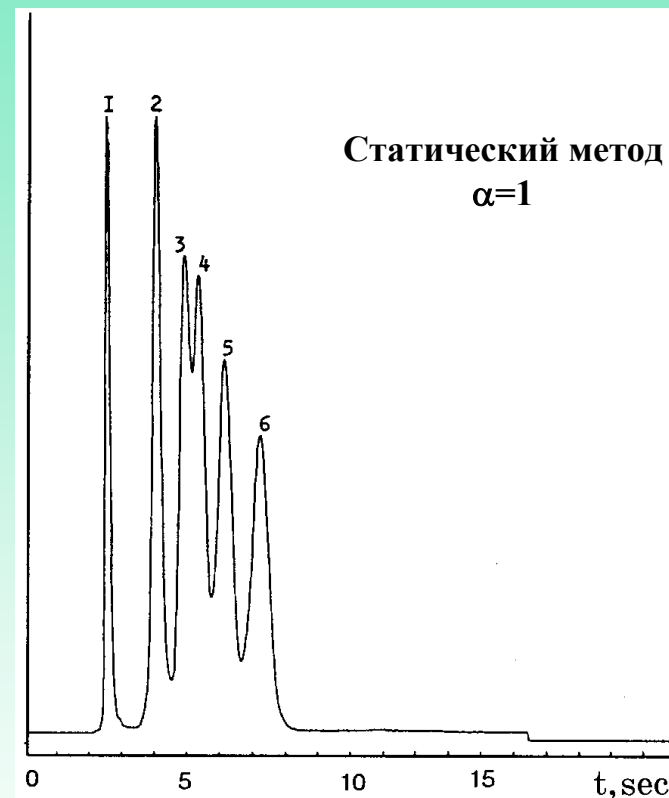
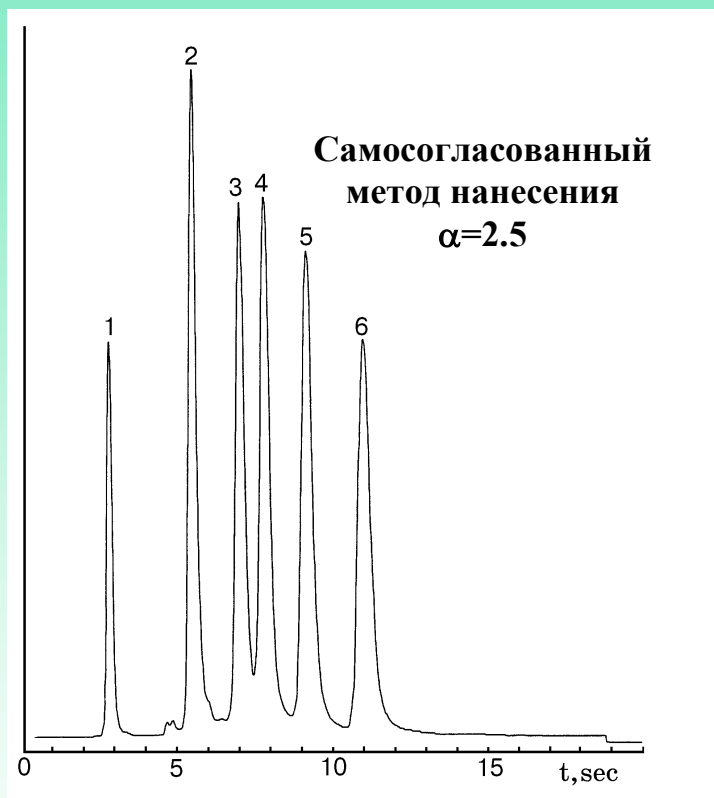
$$N = \frac{1}{\Delta_S^2} \cdot \frac{(1+k)^2}{\left[1 + \frac{k}{(1+V_L/V_K)}\right]^2}$$

$$N_{\max} = N_0 \left[1 + \frac{V_L}{V_K}\right]^2$$

$$k \gg 1$$

В этом случае эффективность колонки зависит от соотношения  $V_L/V_K$

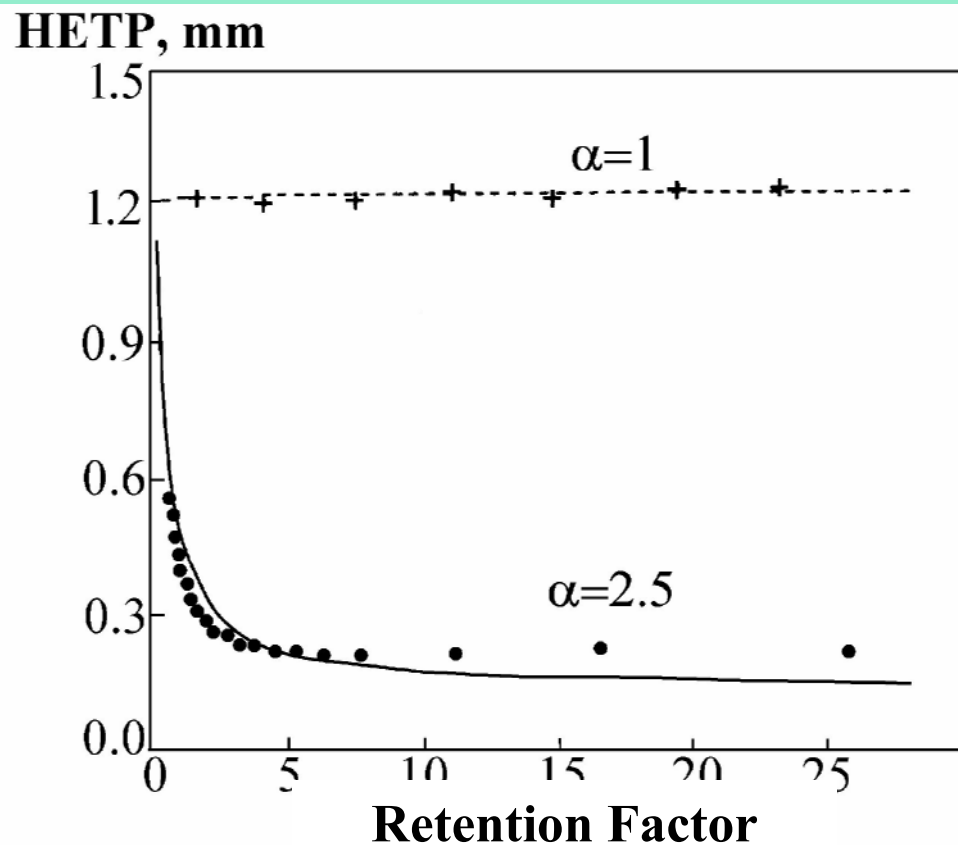
# ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПКК ЗАВИСИТ ОТ ТОГО, КАКИМ СПОСОБОМ БЫЛА НАНЕСЕНА ПЛЕНКА ФАЗЫ



Колонка 30 см,  $T=50^{\circ}\text{C}$ , фаза: SE-30, носитель:  $\text{N}_2$ .

1: пентан, 2: 2,2,4-триметилпентан, 3: 2,5-диметилгексан,  
4: 2,3,4-триметилпентан, 5: 3-метилпентан, 6: н-октан.

# СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ И ЭКСПЕРИМЕНТА: ЗАВИСИМОСТЬ ВЭТТ ОТ ФАКТОРА УДЕРЖИВАНИЯ

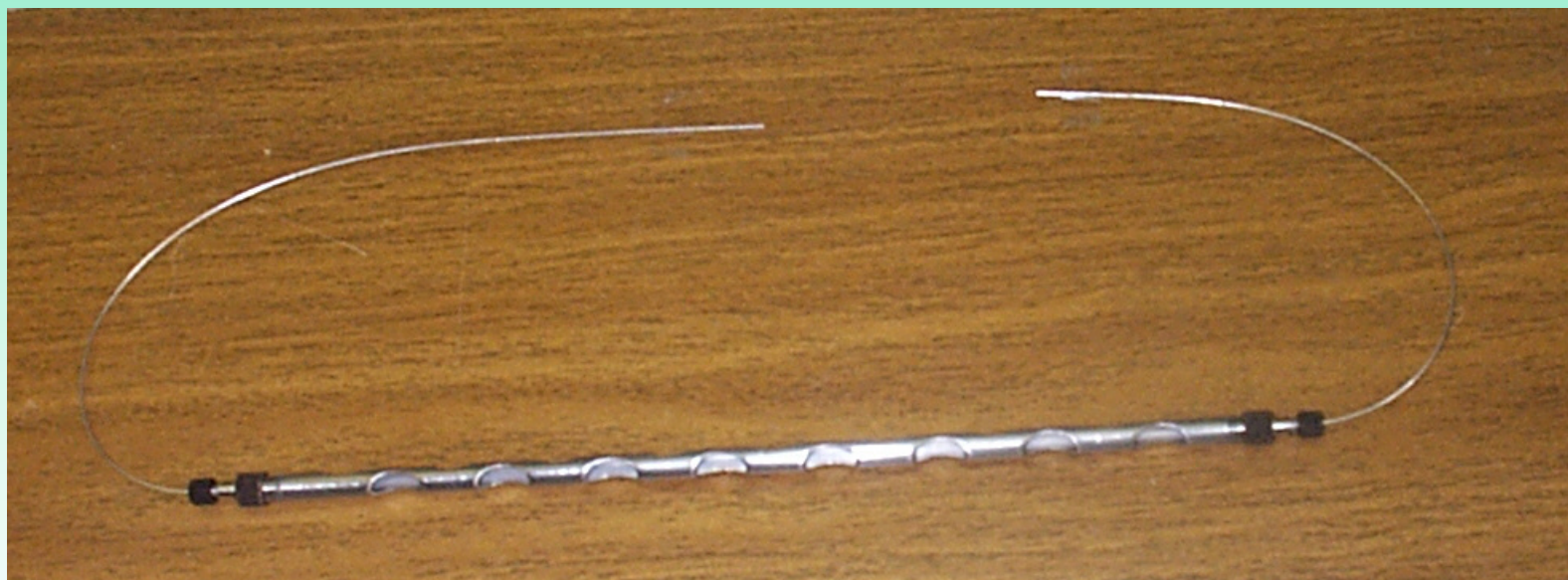


Линия: теория

Точки: эксперимент

$$H = H_0 + \Delta_S^2 \cdot L \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{[2 + (3 - \alpha)k]^2}{(1 + k)^2}$$

## ПРЯМАЯ 22 СМ ПКК В ЗАЩИТНОЙ ТРУБКЕ





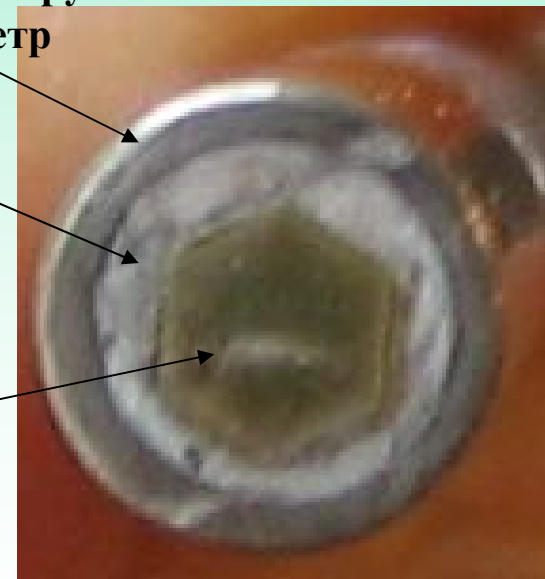
# ПРЯМАЯ 22 СМ ПКК ФИКСИРОВАННАЯ ГЕРМЕТИКОМ В ЗАЩИТНОЙ ТРУБКЕ



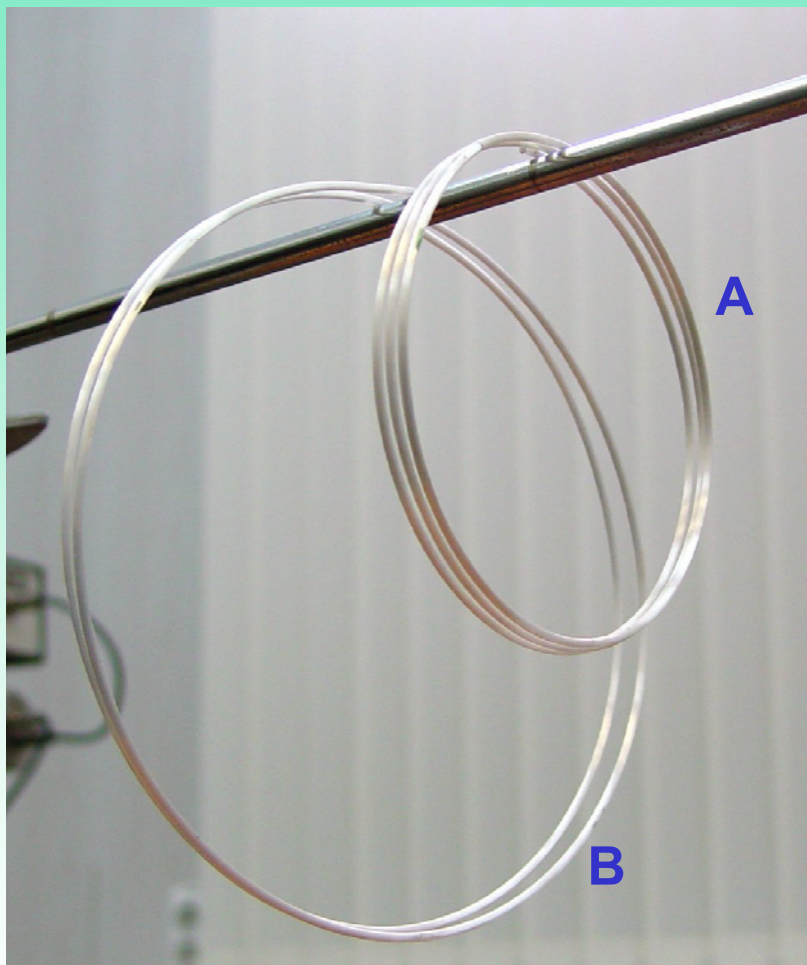
Металлическая трубка 4 мм  
внешний диаметр

Герметик

колонка

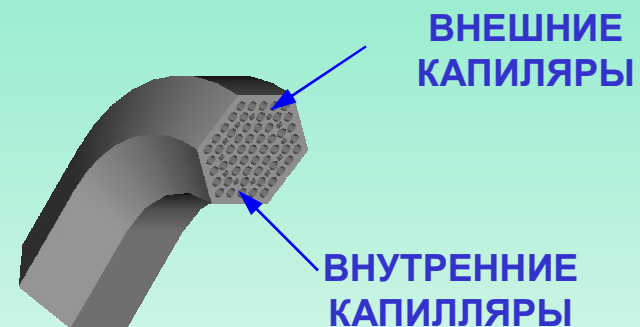


# КОЛЬЦЕВЫЕ ПОЛИКАПИЛЛЯРНЫЕ КОЛОНКИ



Колонки длиной 1 метр  
(A) R=11.5 cm; (B) R=17.5 cm

Часть кольцевой колонки



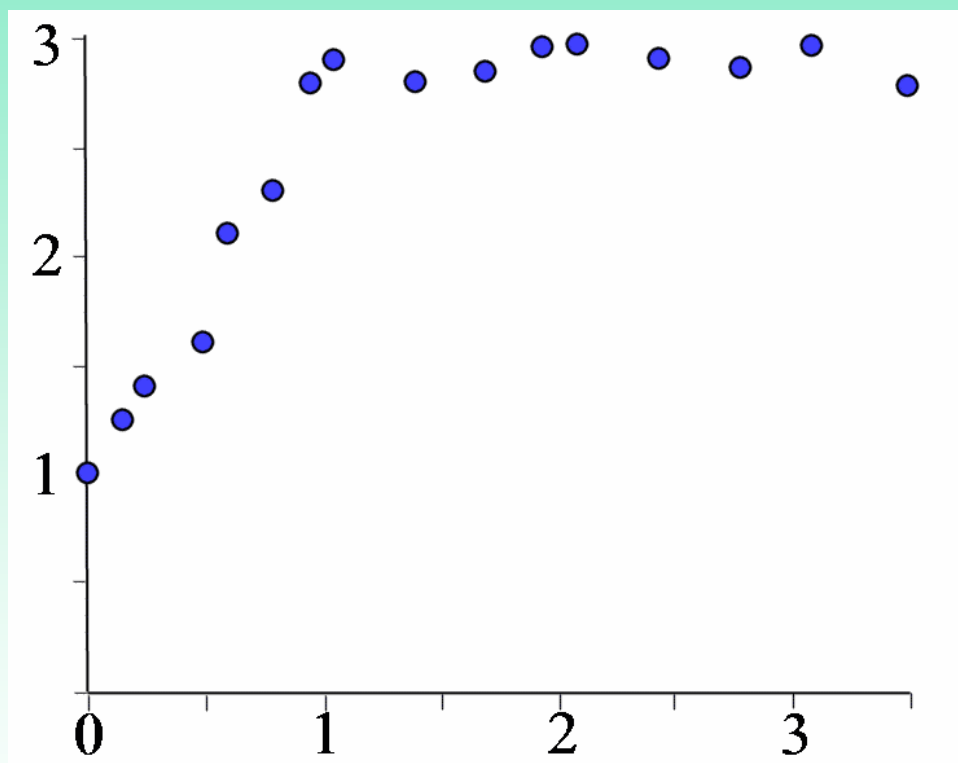
$$H = H_0 + \Delta_S^2 L + \frac{\sigma_L^2}{L}$$

$$L_{\text{outer}} > L_{\text{internal}} ; \quad \sigma_L^2 > 0$$

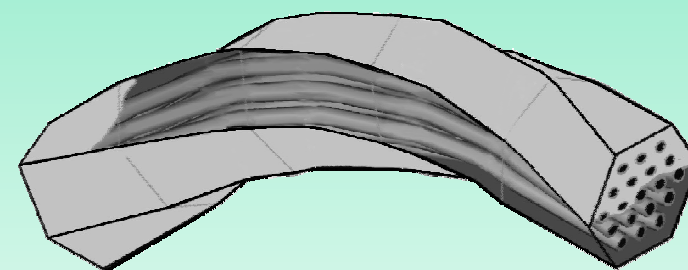
**ЭФФЕКТИВНОСТЬ КОЛОНКИ  
ПАДАЕТ**

# КОЛЬЦЕВЫЕ ПОЛИКАПИЛЛЯРНЫЕ КОЛОНКИ УВЕЛИЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ

$N/N_0$



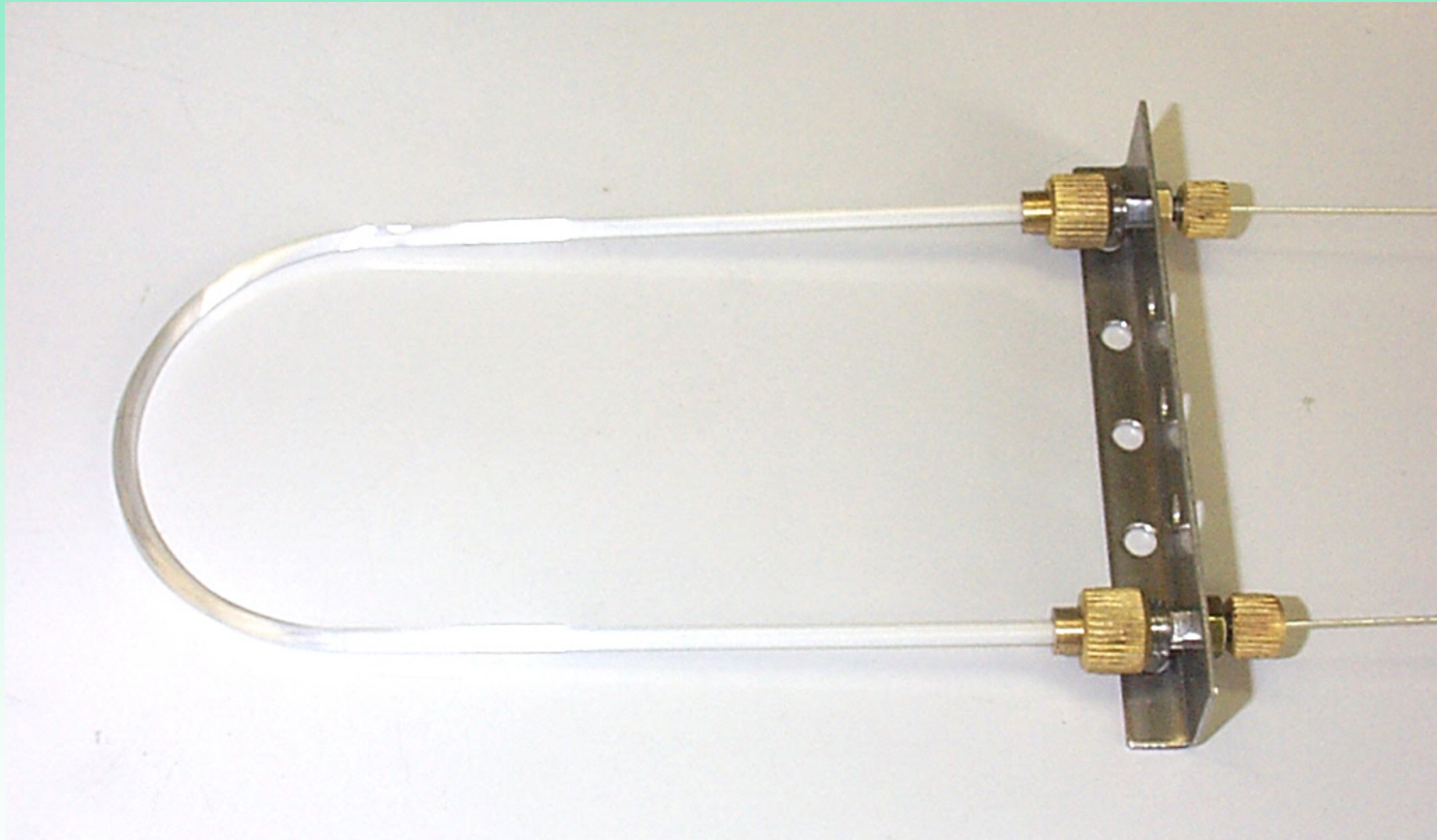
Число оборотов вдоль продольной  
оси симметрии



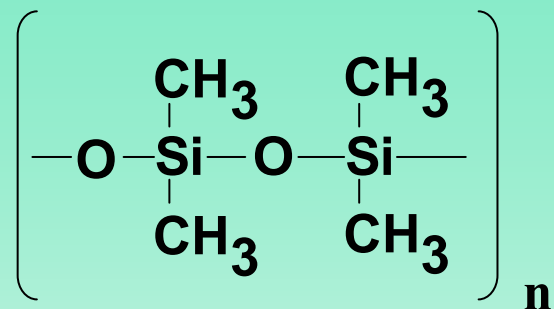
Вращаем монолит вдоль  
продольной оси симметрии  
колонки

ПАТЕНТ РФ 2114427

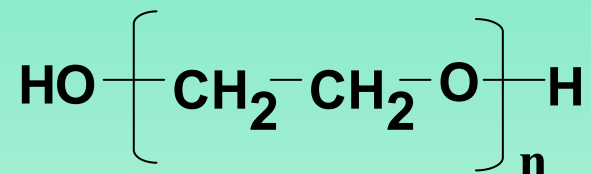
## U-ОБРАЗНАЯ КОЛОНКА ДЛИНОЙ 25 СМ



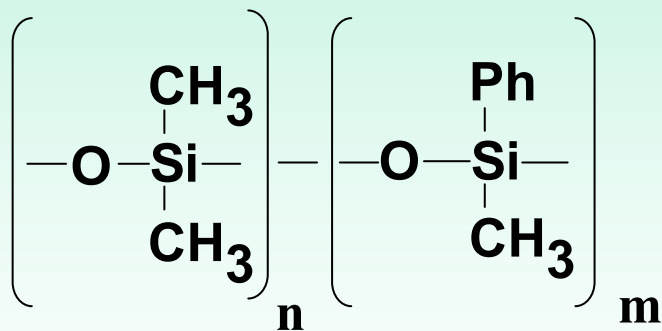
# НЕПОДВИЖНЫЕ ЖИДКИЕ ФАЗЫ, ПРИМЕНЕНИЕ КОТОРЫХ ВОЗМОЖНО ДЛЯ ПКК



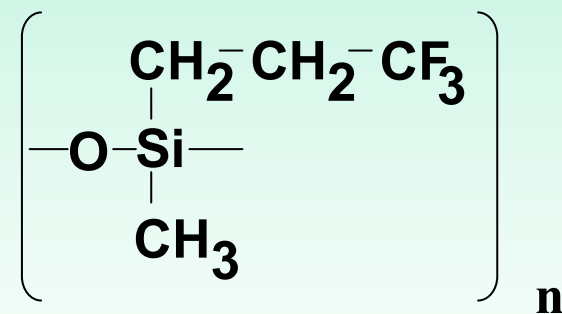
OV-1, SE-30, HP-1, DB-1



Carbowax 20M, Superox,  
DB-WAX, FFAP

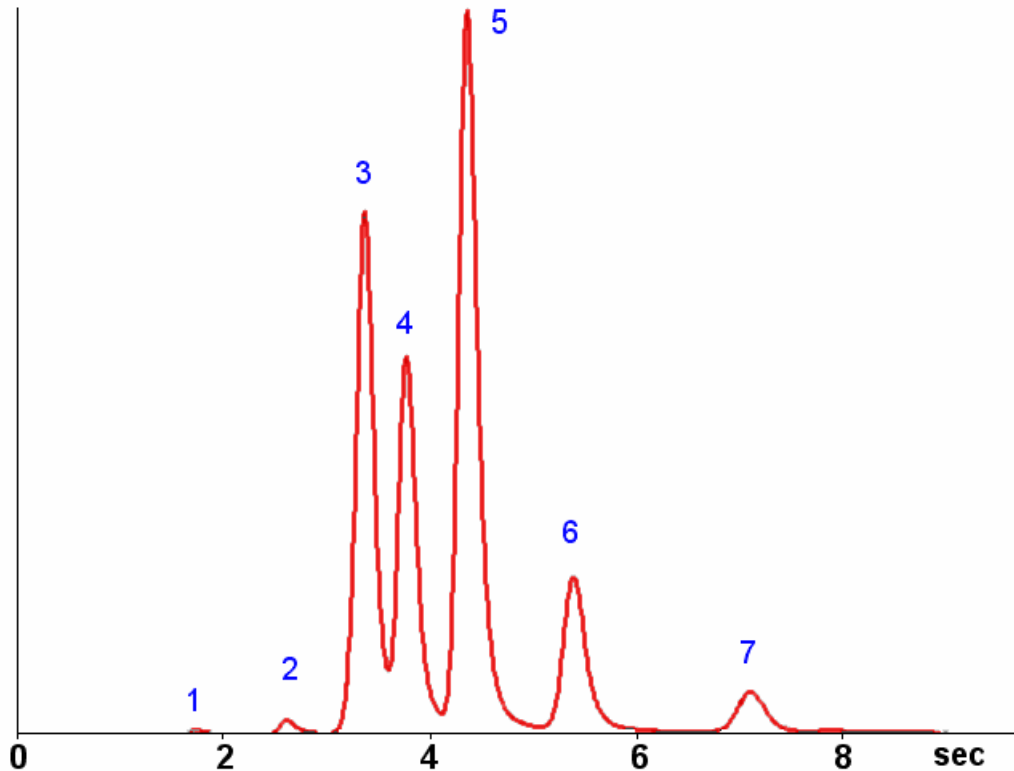


SE-52, SE-54, DB-5, HP-2



OV-215, Rtx-200

# РАЗДЕЛЕНИЕ НА ПКК

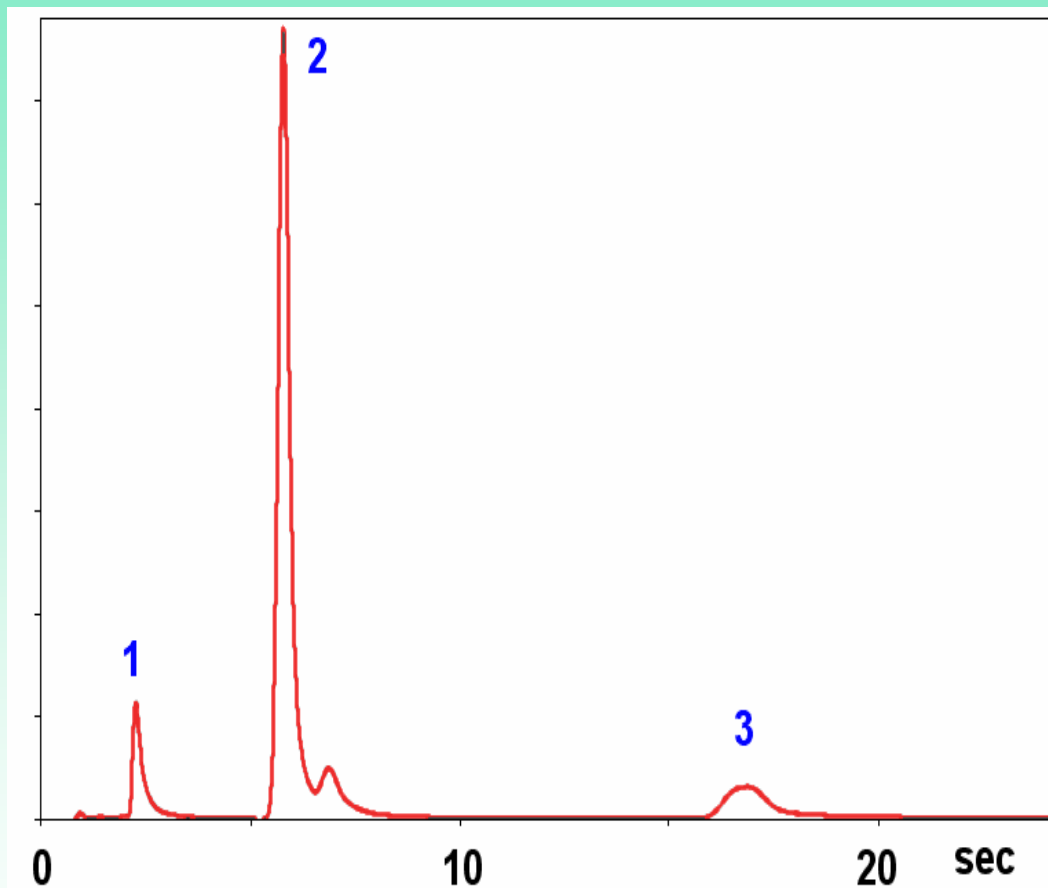


Проба: промышленный  
растворитель  
Колонка: длина 22 см,  
НЖФ SE-30, T=50°C

#	Вещество	T <sub>abs</sub> (s)
1		1,77
2	2,2-Диметилбутан	2,64
3	2-Метилпентан	3,38
4	3-Метилпентан	3,79
5	n-Гексан	4,38
6	Метилциклопентан	5,42
7	Циклогескан	7,12

Усилитель: постоянная времени  $10^{-3}$  сек  
Система обработки: 1000 точек/сек.  
Ввод пробы: пневматический инжекто, 50 ms.

## РАЗДЕЛЕНИЕ НА ПКК

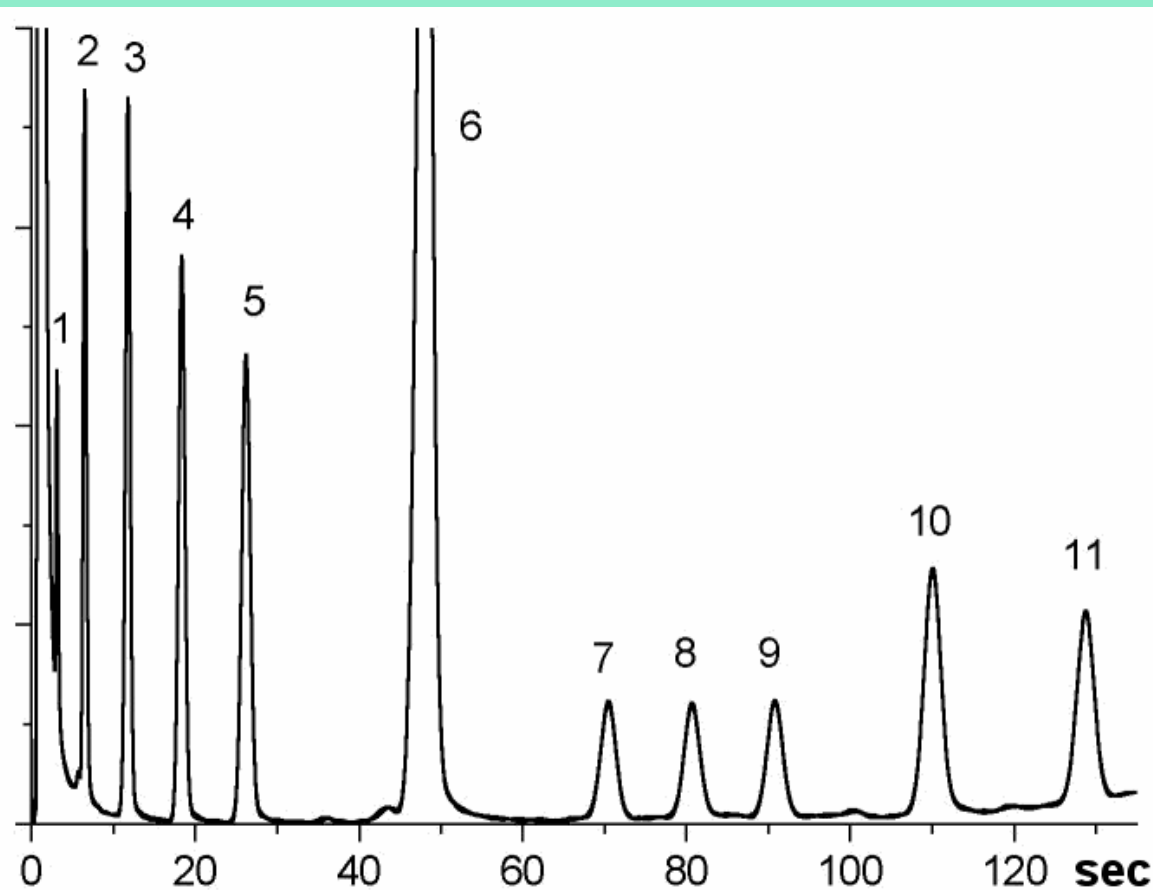


Проба: Смесь пропиленгликолей  
Колонка: длина 22 см,  
НЖФ: Carbowax 20M  
Программирование температуры:  
T=140-170°C, 20°/min

#	Вещество	t <sub>abs</sub> (s)
1	Пропиленгликоль	2,40
2	Дипропиленгликоль	5,83
3	Трипропиленгликоль	17,01

Усилитель: постоянная времени 10<sup>-3</sup> сек  
Система обработки: 1000 точек/сек.  
Ввод пробы: пневматический инжектор, 50 мс.

# РАЗДЕЛЕНИЕ НА ПКК



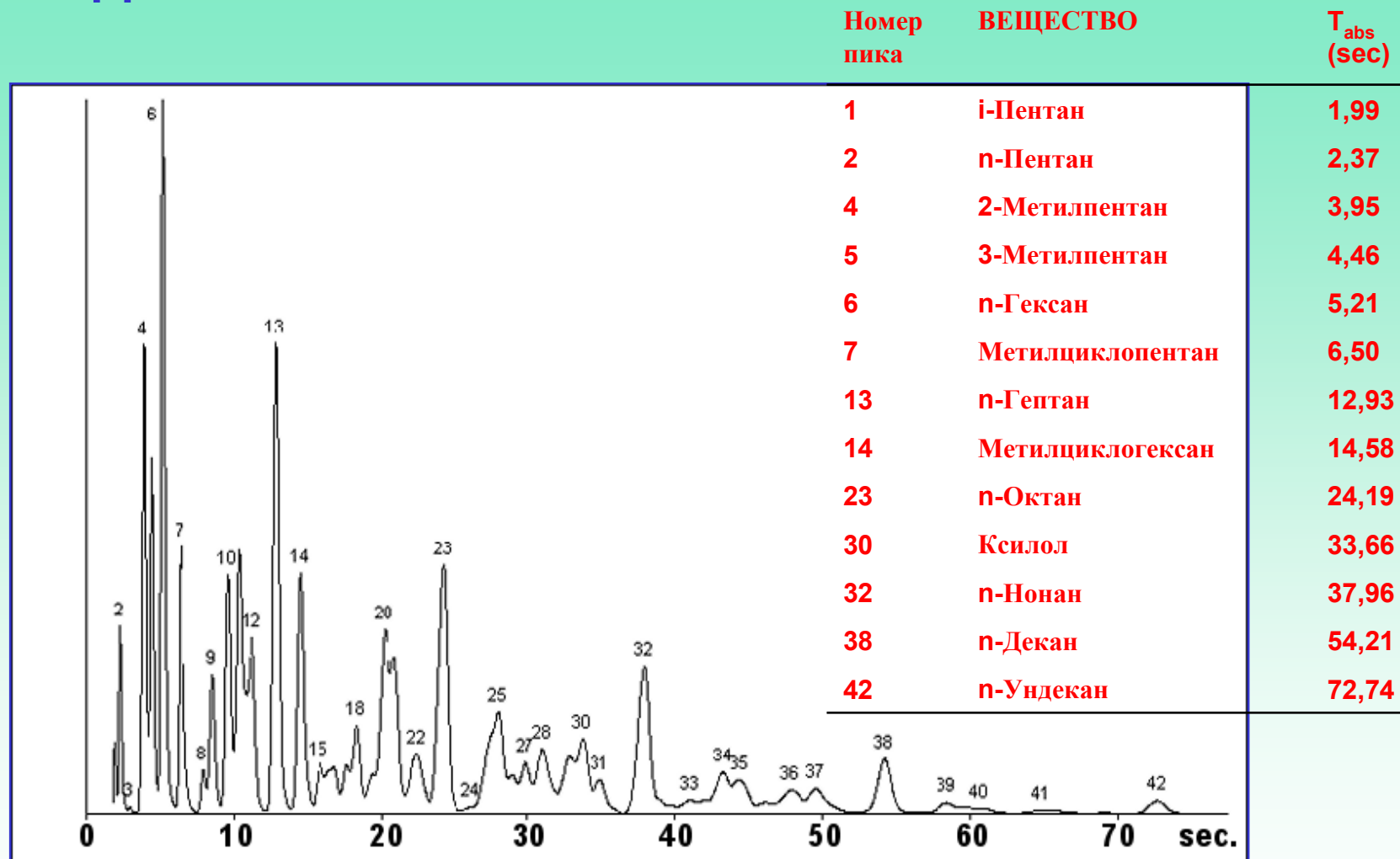
Усилитель: постоянная времени  $10^{-3}$  сек  
Система обработки: 1000 точек/сек.  
Ввод пробы: пневматический инжектор, 20 мс.

Проба: Углеводороды  $C_8 - C_{22}$   
Колонка: длина 6 см,  
Фаза SE-30,  
Программирование  
температуры:  $65^{\circ}C - 140^{\circ}C$

#	Вещества
1	Октан
2	Нонан
3	Декан
4	Ундекан
5	Додекан
6	Тетрадекан
7	Гексадекан
8	Гептадекан
9	Октадекан
10	Эйкозан
11	Докозан



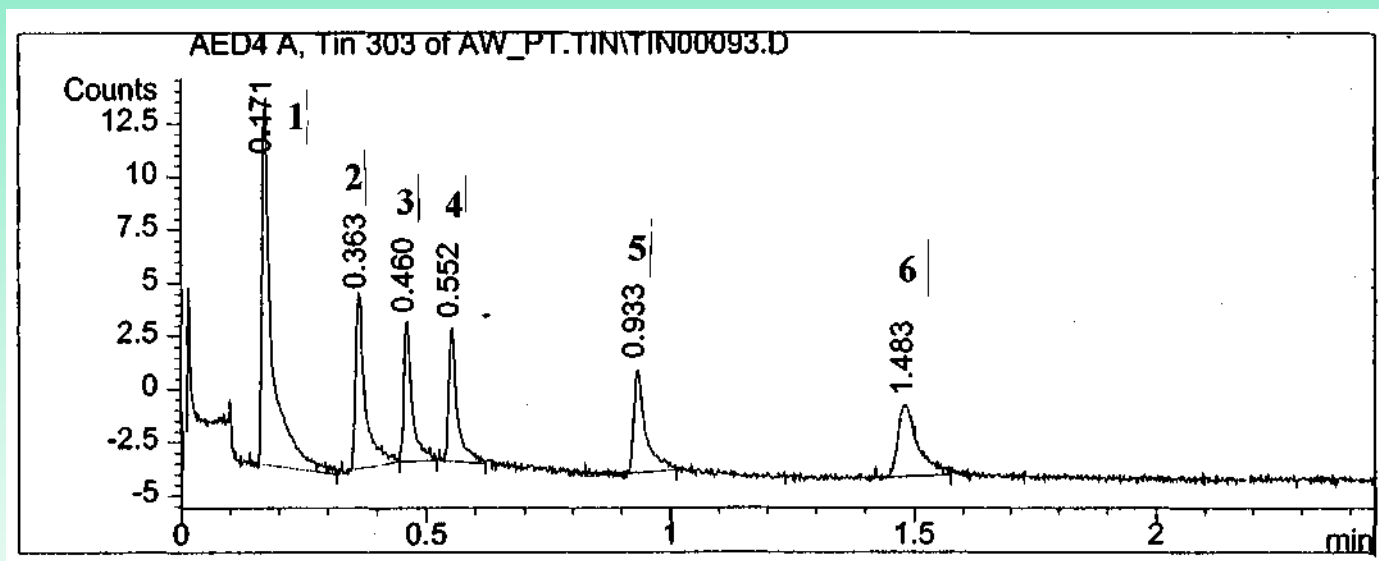
# РАЗДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ПИРОЛИЗНОГО ТОПЛИВА



Колонка 22 см, НЖФ SE-30, T=30-170°C, 20 °C/min.

# РАЗДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

КОЛОНКА 22 см НЖФ OV-101



Температурные условия:

Начальная 110 °С, Программа 120  
°С/min

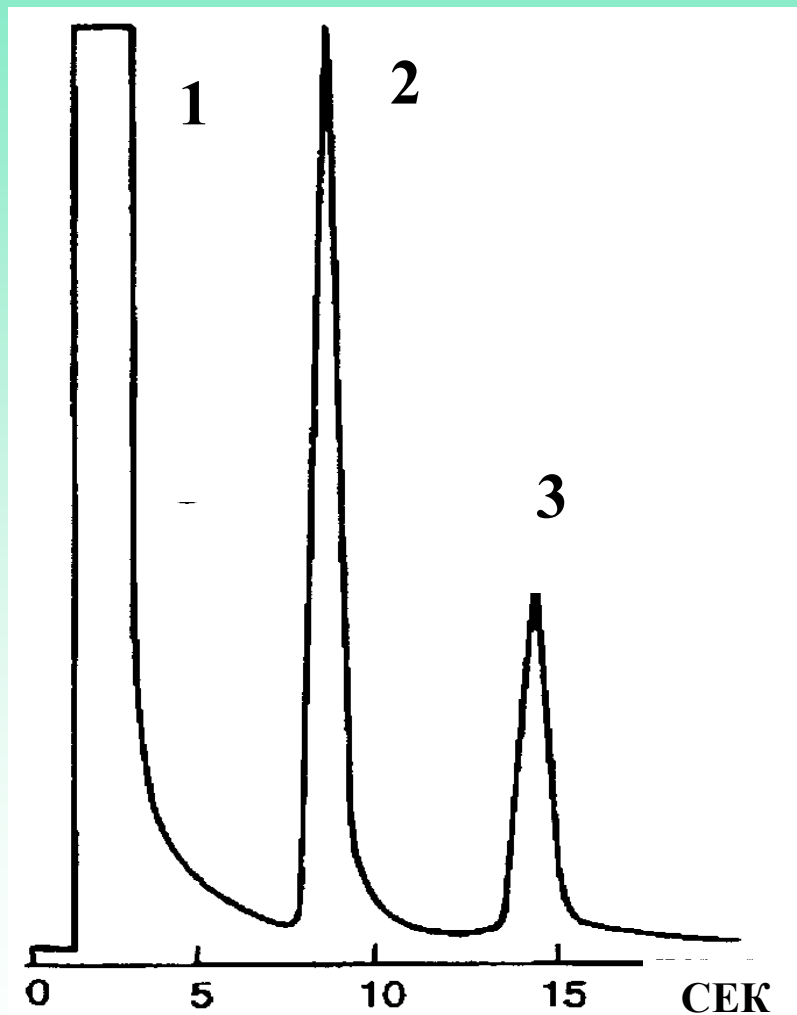
Инжектор 350 °С

ДЕТЕКТОР: Атомно-эмиссионный  
спектрометр,

Аналитическая линия 303 nm.

1.  $\text{BuEt}_3\text{Sn}$ , 2.  $\text{Bu}_2\text{Et}_2\text{Sn}$ , 3.  $\text{PhEt}_3\text{Sn}$ , 4.  $\text{Bu}_3\text{EtSn}$ , 5.  $\text{Ph}_2\text{Et}_2\text{Sn}$ , 6.  $\text{Ph}_3\text{EtSn}$

# РАЗДЕЛЕНИЕ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПКК



Колонка: 25 см

НЖФ ОУ-1 , T=170С,

Носитель 60 мл/мин, Не,

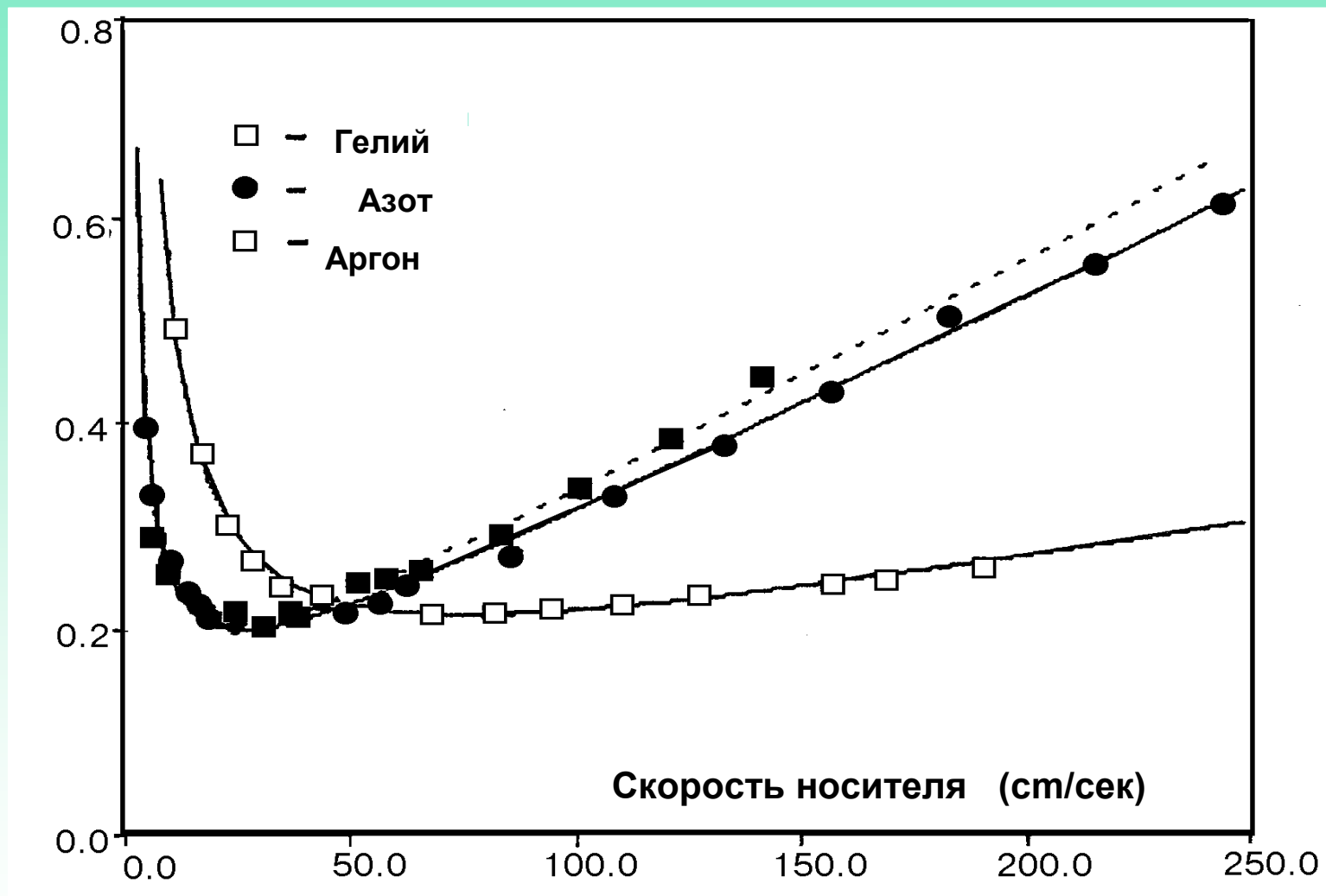
Детектор – пламенно-ионизационный

1 – Растворитель (Толуол)

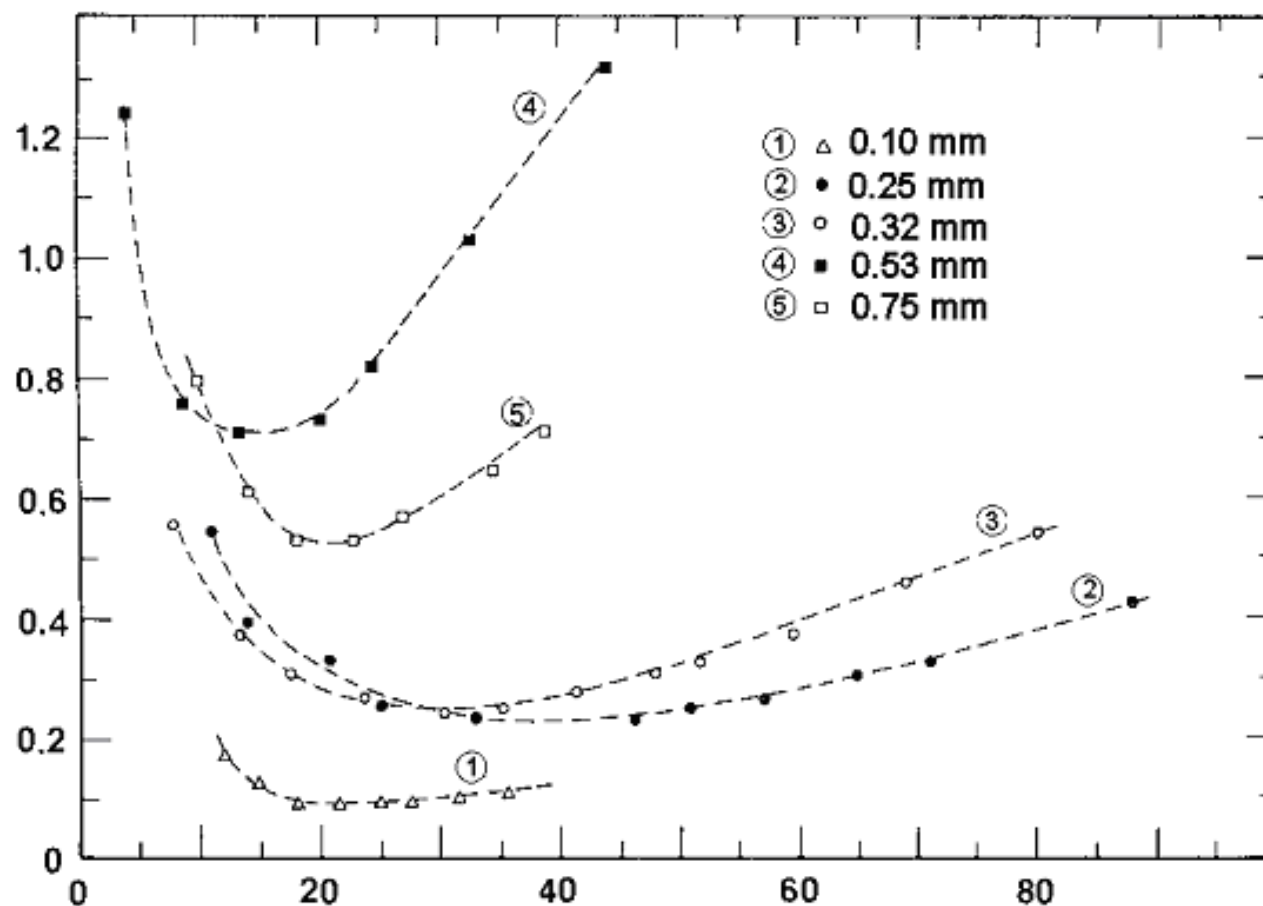
2 – 2,4-Динитротолуол

3- 2,4,6-Тринитротолуол

# ЗАВИСИМОСТЬ ВЭТТ ДЛЯ ПКК ОТ ЛИНЕЙНОЙ СКОРОСТИ ГАЗА НОСИТЕЛЯ



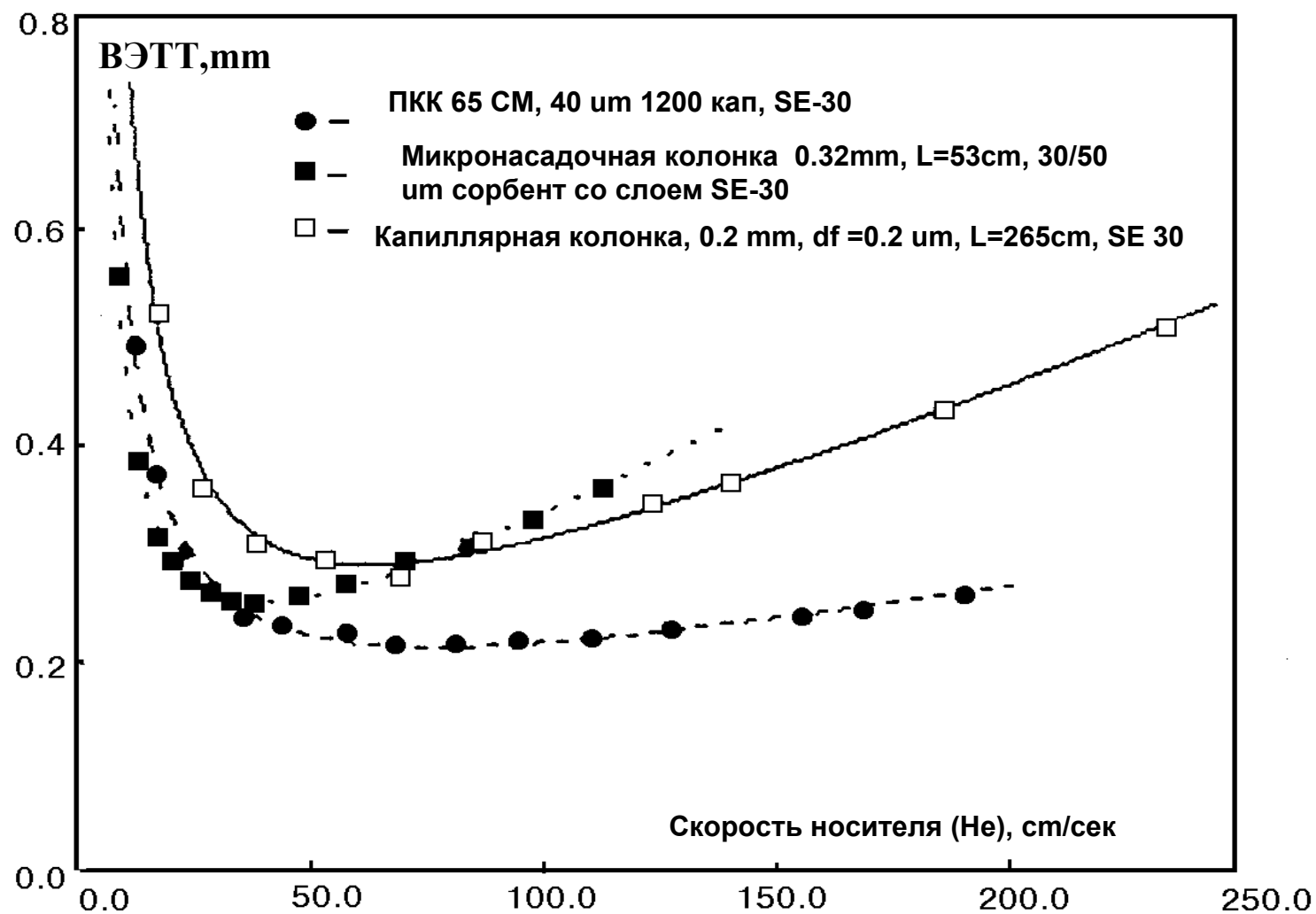
## ЗАВИСИМОСТЬ ВЭТТ ОТ СКОРОСТИ ПОТОКА ГАЗА НОСИТЕЛЯ ДЛЯ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК РАЗЛИЧНОГО ДИАМЕТРА



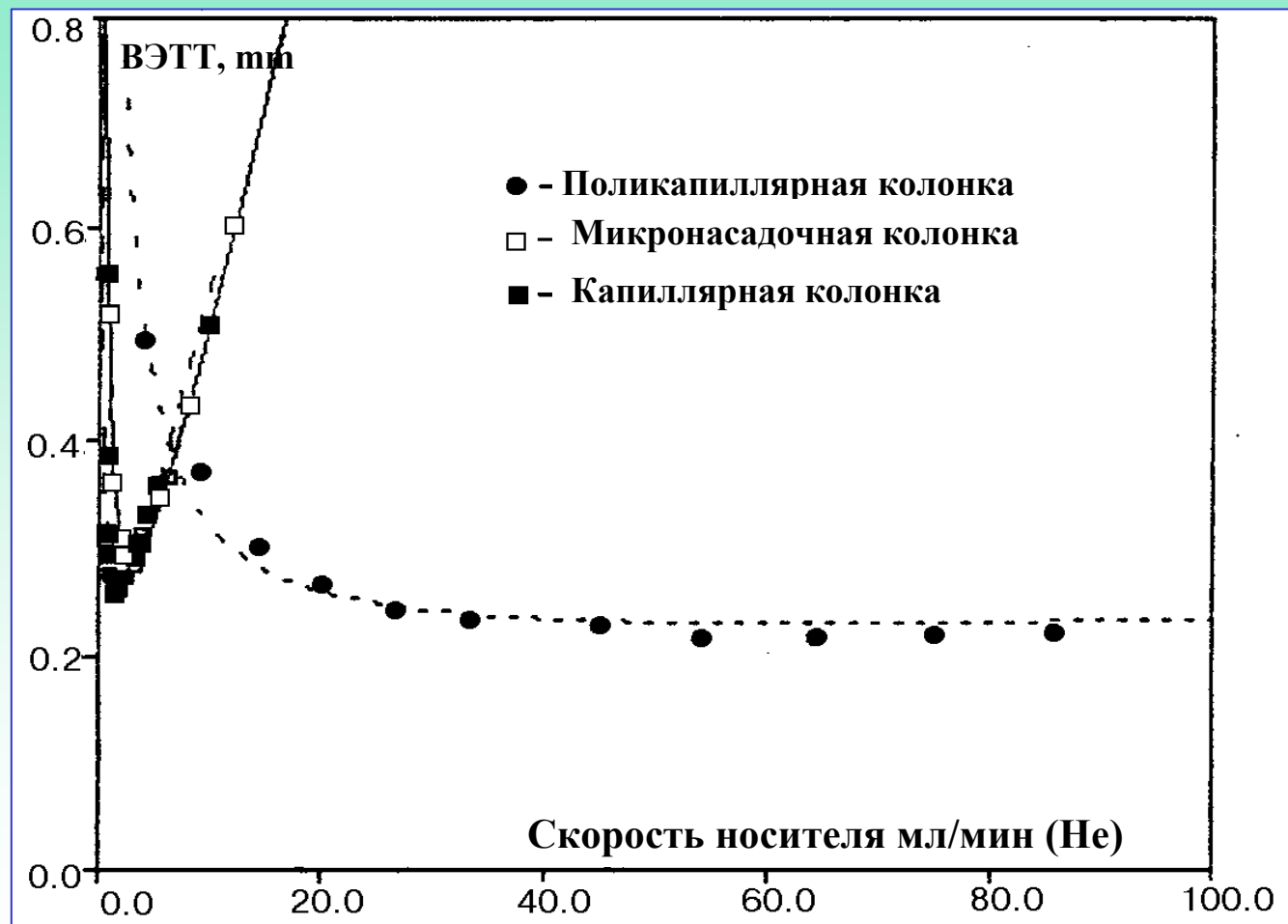
W. Seferovic, J.V. Hinshaw, Jr. and L.S. Ettre. // J. Chromatogr. Sci. – 1986. - Vol.24. - P.374-382.

Газ носитель He, n-C11 взят для определения ВЭТТ при 110°C

# ЗАВИСИМОСТЬ ВЭТТ ОТ ЛИНЕЙНОЙ СКОРОСТИ ГАЗА НОСИТЕЛЯ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ КОЛОНОК



# ЗАВИСИМОСТЬ ВЭТТ ОТ ОБЪЕМНОЙ СКОРОСТИ ГАЗА НОСИТЕЛЯ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ КОЛОНОК



# ЗАВИСИМОСТЬ ВЭТТ ОТ ФАКТОРА ЕМКОСТИ ДЛЯ КАПИЛЛЯРНОЙ И ПОЛИКАПИЛЛЯРНОЙ КОЛОНОК

Капиллярная колонка

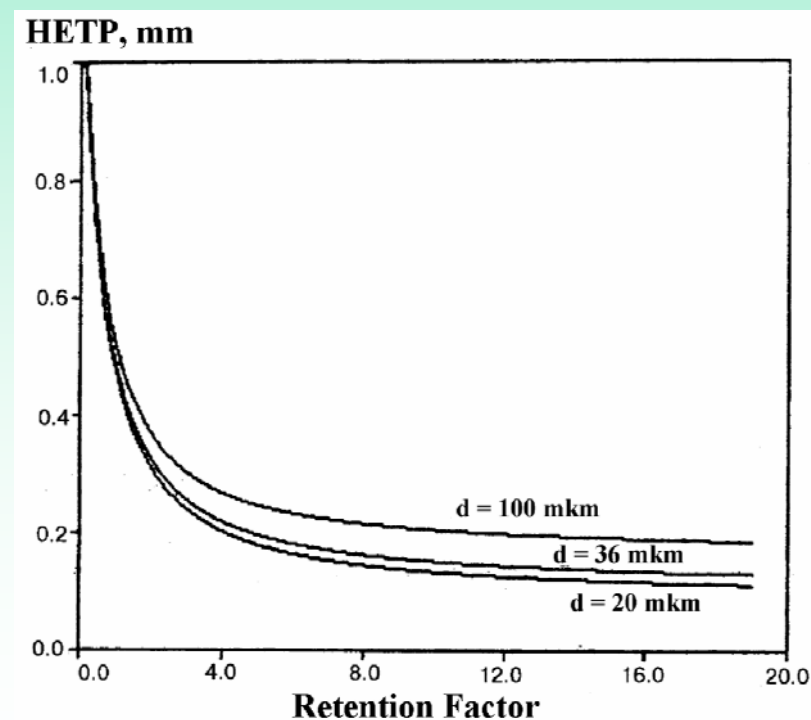
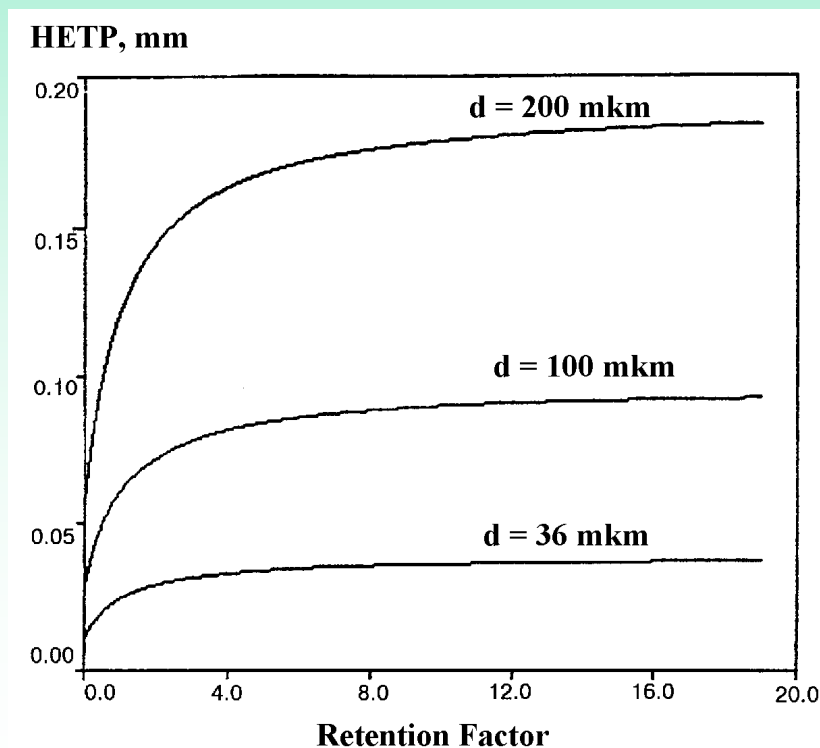
$$H_{\min} = r \sqrt{\frac{1 + 6K + 11K^2}{3(1+K)^2}}$$

$K$  – фактор емкости,

Поликапиллярная колонка

$$H_{\min} = r_0 \sqrt{\frac{1 + 6K + 11K^2}{3(1+K)^2} + \Delta_s^2 L \left( \frac{4(1+K)^2}{[2 + (3 - \alpha)K]^2} \right)^{-1}}$$

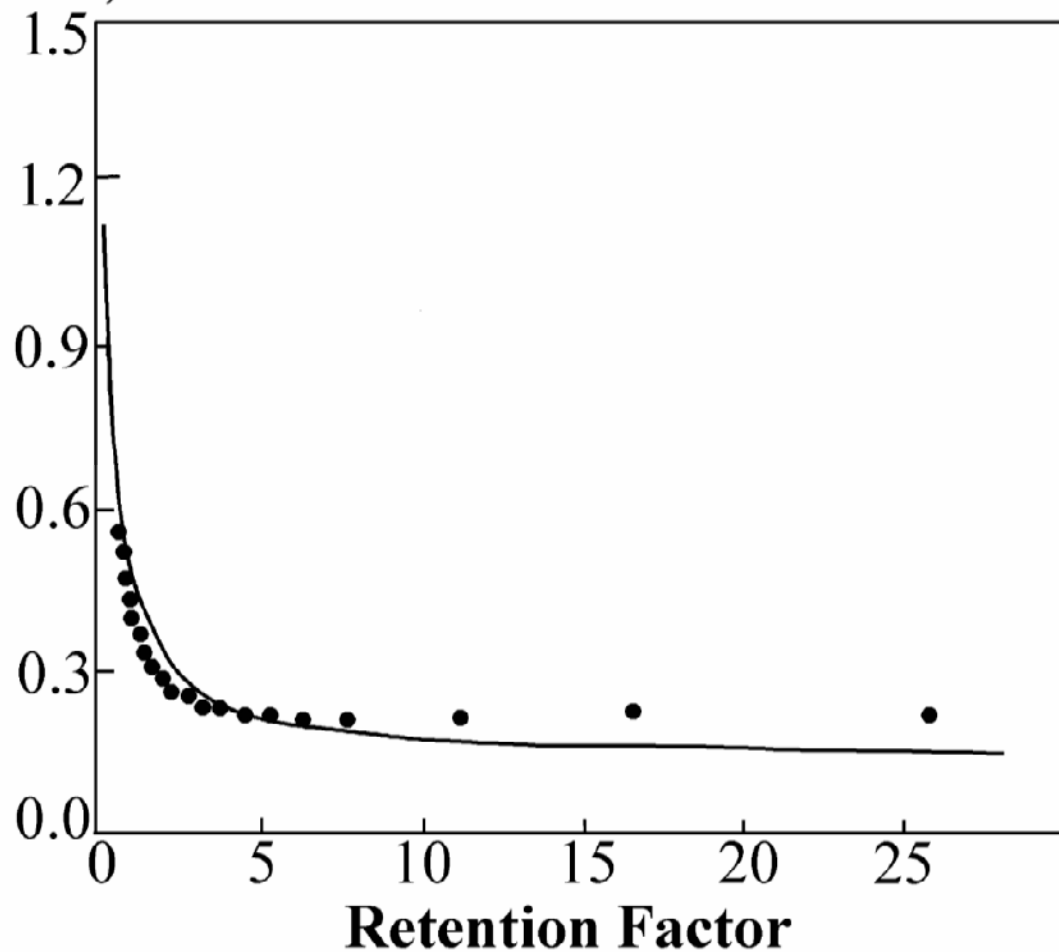
$r$  – радиус капилляра





# ЗАВИСИМОСТЬ ВЭТТ ОТ ФАКТОРА ЕМКОСТИ ДЛЯ ПКК

НЕТР, mm



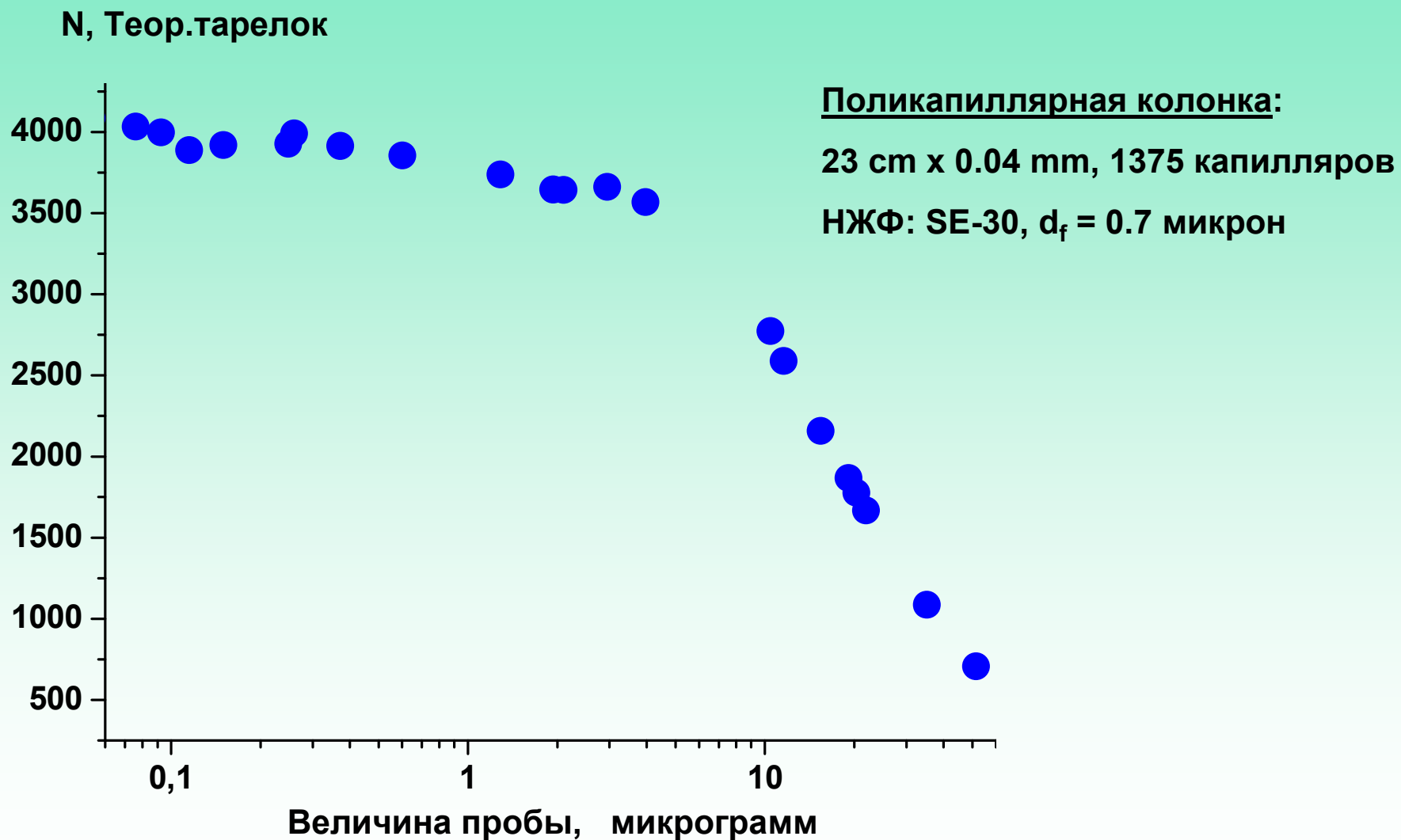
Линия: теория

Точки: эксперимент

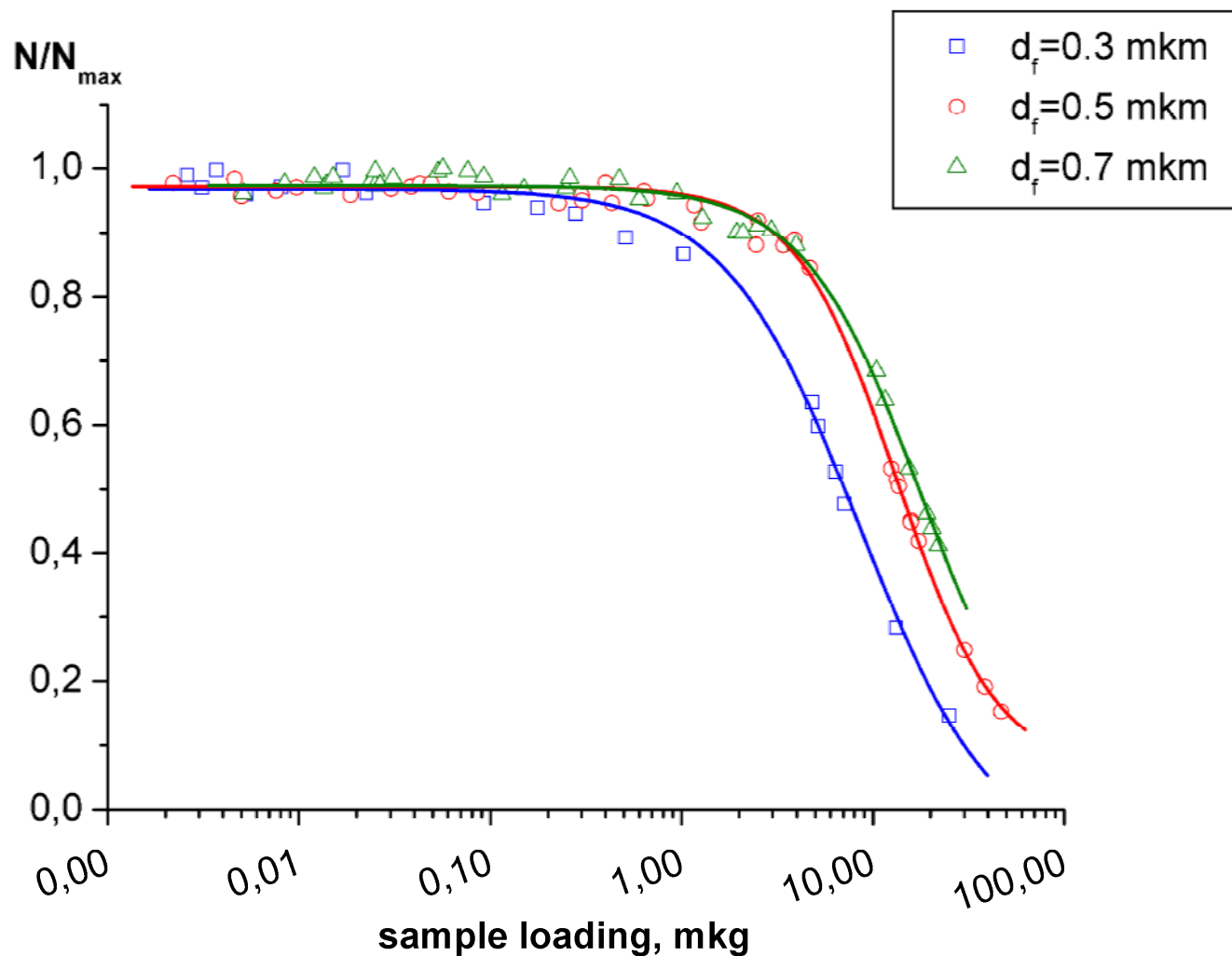
$$\alpha = 2.5$$

$$\Delta_s = 0.02$$

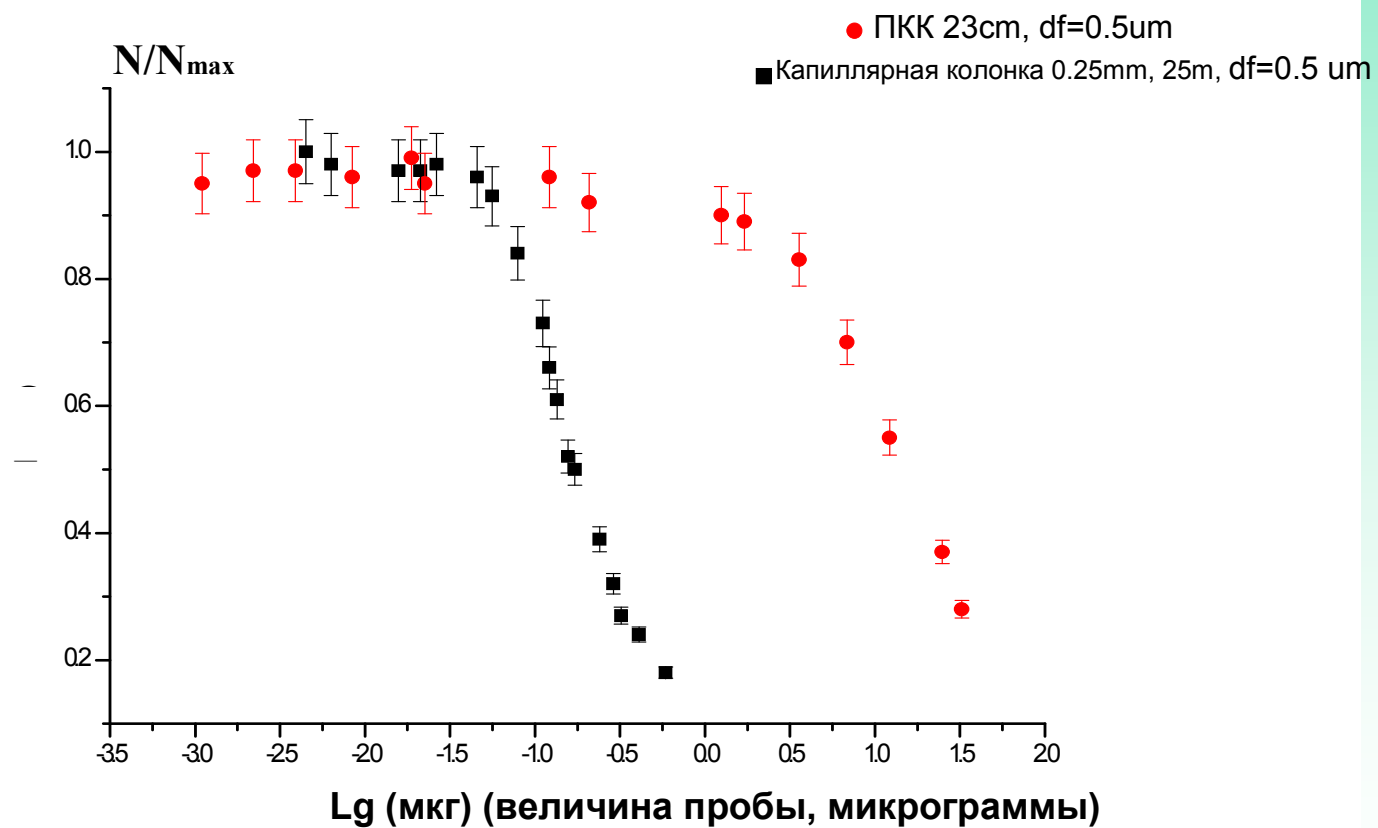
# ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ПРОБЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПОЛИКАПИЛЛЯРНОЙ КОЛОНКИ



# ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ПРОБЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ КОЛОНКИ ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНЕ ПЛЕНКИ НЖФ (SE-30)



# СРАВНЕНИЕ ЗПГРУЗОЧНЫХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ КАПИЛЛЯРНОЙ И ПОЛИКАПИЛЛЯРНОЙ КОЛОНОК



# ПОЛИКАПИЛЛЯРНЫЕ КОЛОНКИ ДЛЯ ГЖХ и ГАХ

**ПО ТИПУ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА КОЛОНКИ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЕЛЯТСЯ НА**

**КОЛОНКИ ДЛЯ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

- **Не все задачи разделения можно решить методами ГЖХ**
- **Наилучшее качество разделения легких углеводородов C1-C4, а так же летучих оксидов можно достичь при использовании колонок с сорбентами, то есть методом ГАХ**

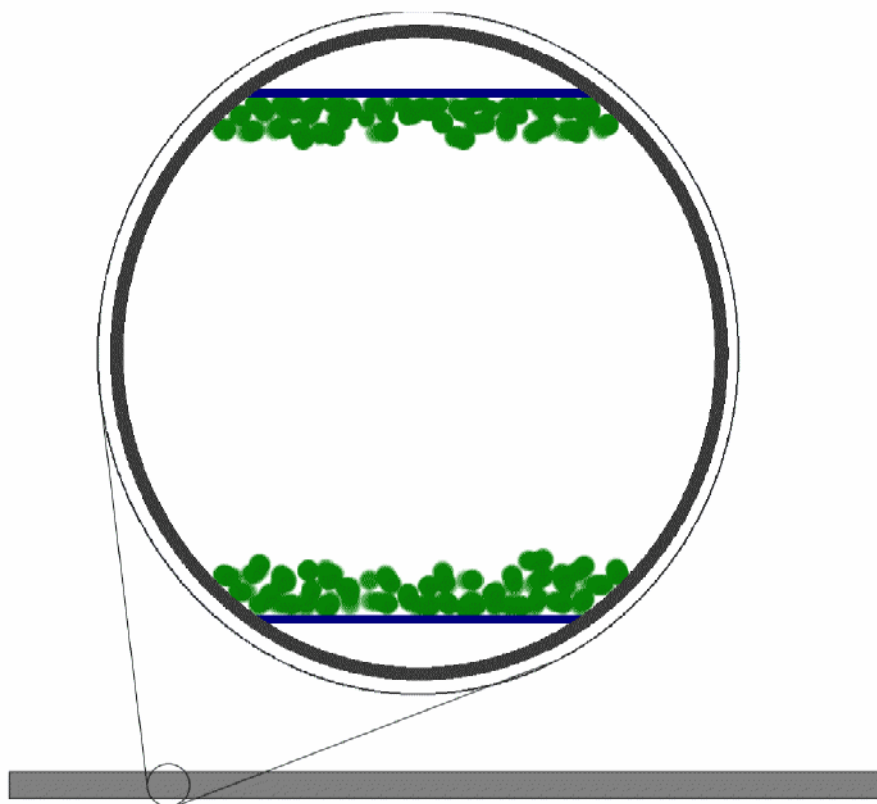
**КОЛОНКИ ДЛЯ ГАЗОАДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

**Как получить ПКК с пористым слоем сорбента?**

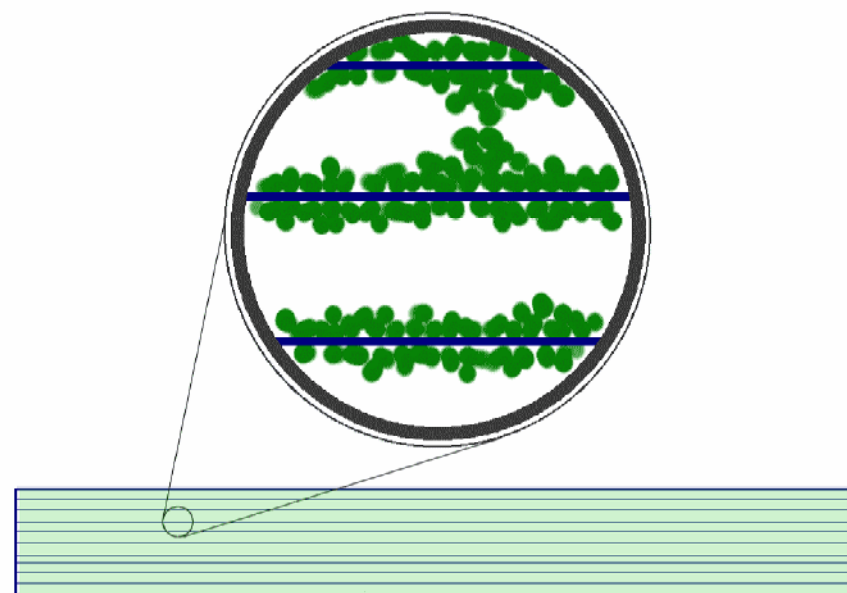
**Есть два подхода: 1. локализовать уже готовый адсорбент на стенке капилляра. (СУСПЕНЗИОННЫЙ МЕТОД)**

**2. Синтезировать адсорбент внутри колонки (ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ)**

# ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПОРИСТОГО СЛОЯ СУСПЕНЗИОННЫМ МЕТОДОМ



Капиллярная колонка  
Диаметр капилляра ~200 мкм

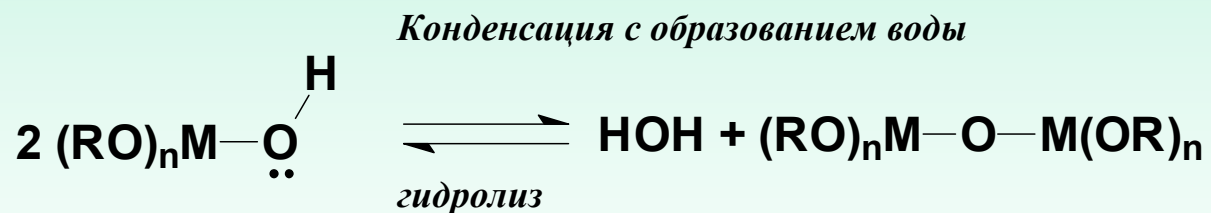
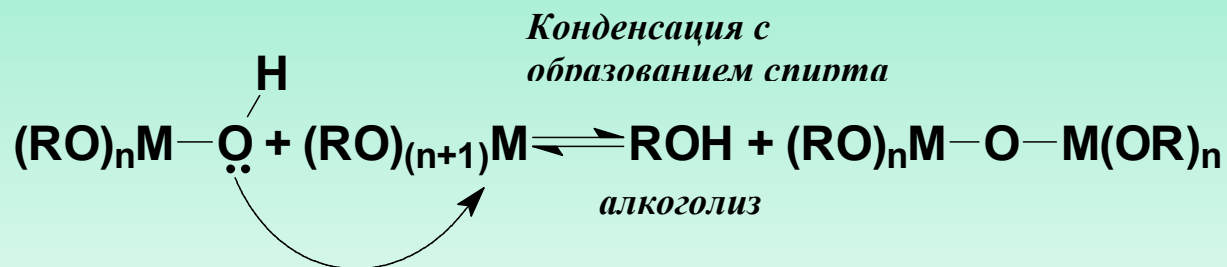
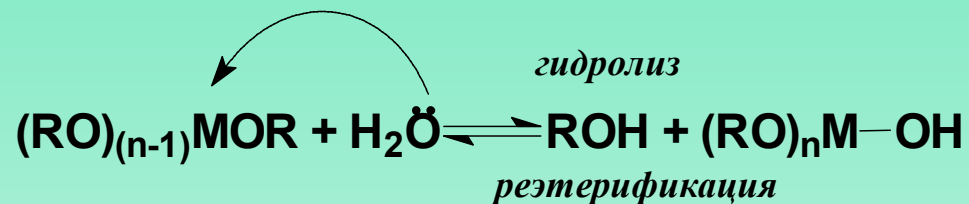


Поликапиллярная колонка  
Диаметр капилляра ~40 мкм

# **ЗОЛЬ - ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОГО СЛОЯ ВНУТРИ КАПИЛЛЯРОВ ПКК**

- **Приготовления колонок в одну стадию**
- **Образование непрерывного слоя вдоль капилляра**
- **Использование тех же методов нанесения, что для жидкой фазы**
- **Приготовление пористого материала с требуемыми свойствами**

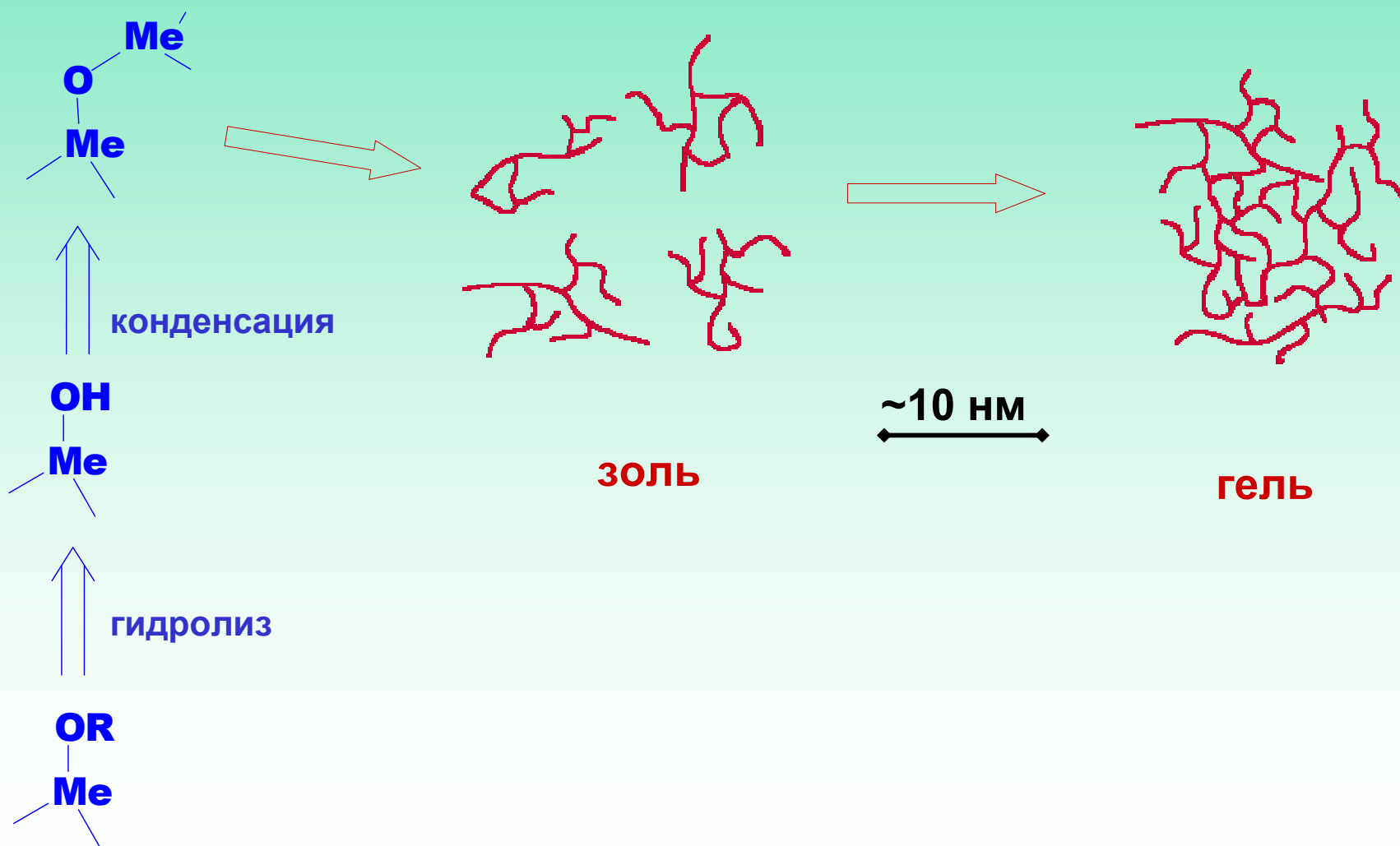
# ЗОЛЬ-ГЕЛЬ РЕАКЦИИ



M = элемент, образующий предшественник реакции (например, Al, Si, Ti)



# ОБЩАЯ СХЕМА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ РЕАКЦИЙ

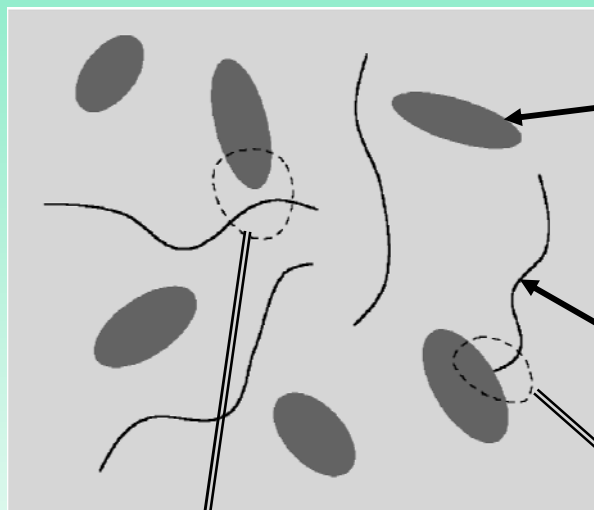


# ОБРАЗОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ГИБРИДА

Стадия поликонденсации

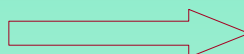
Гелирование

Пленка гибрида

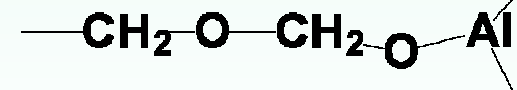
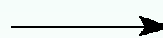
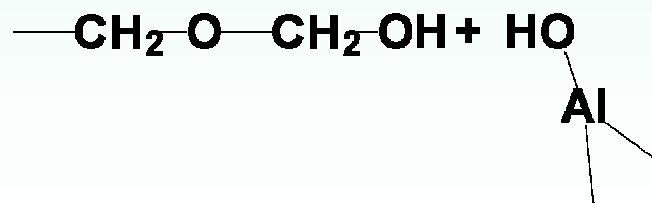
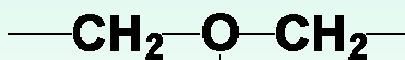


Частицы золя

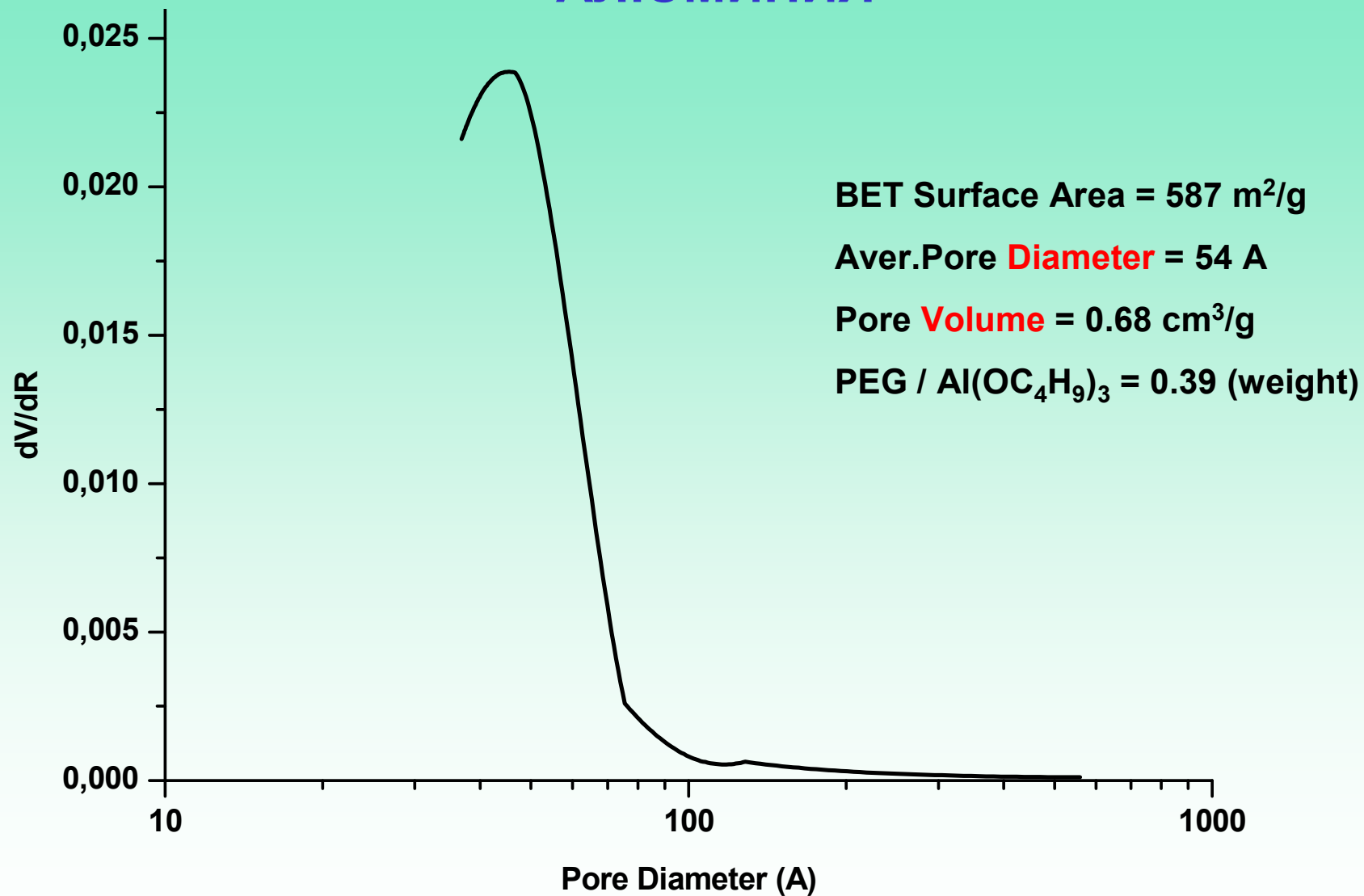
Полиэфир



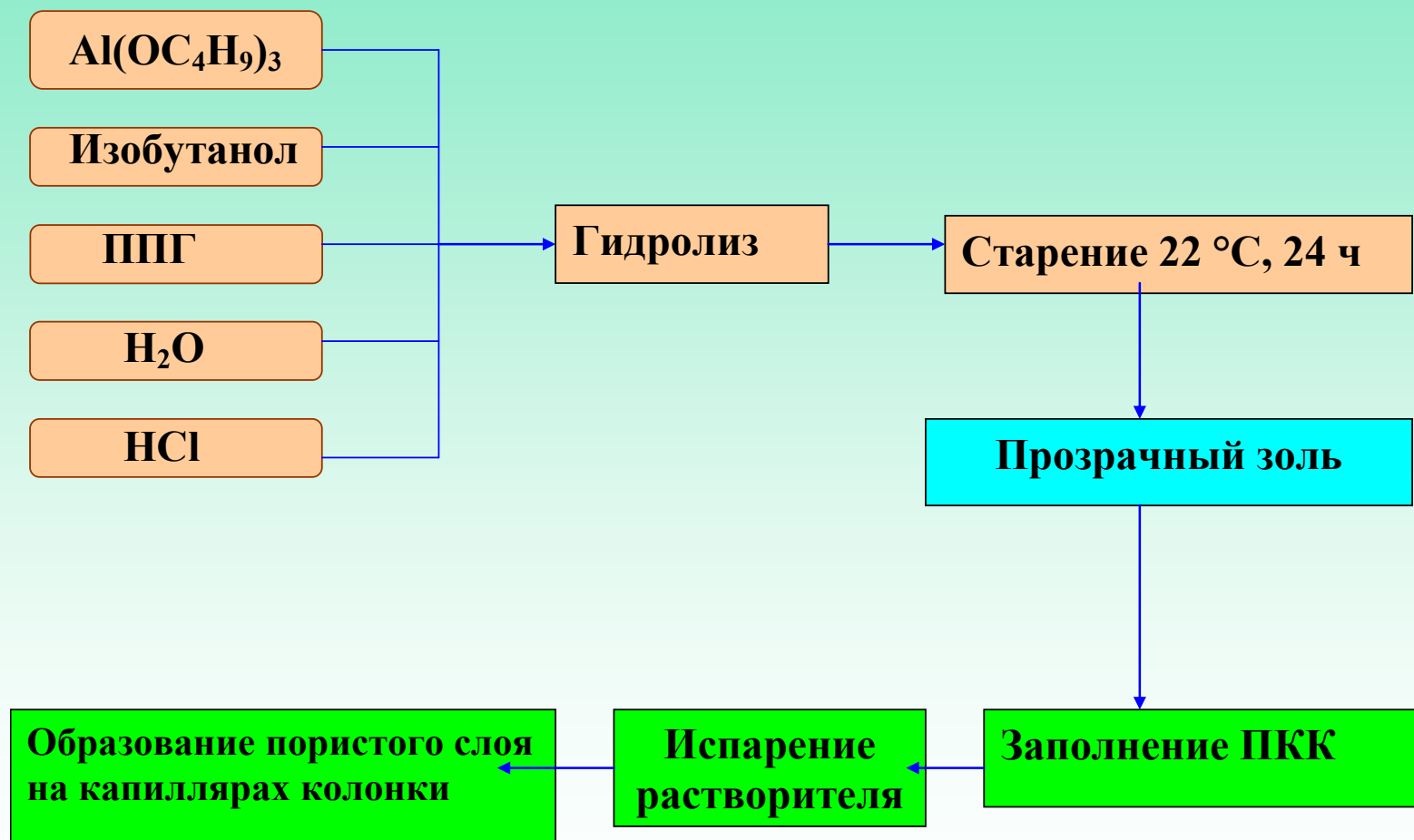
Поры



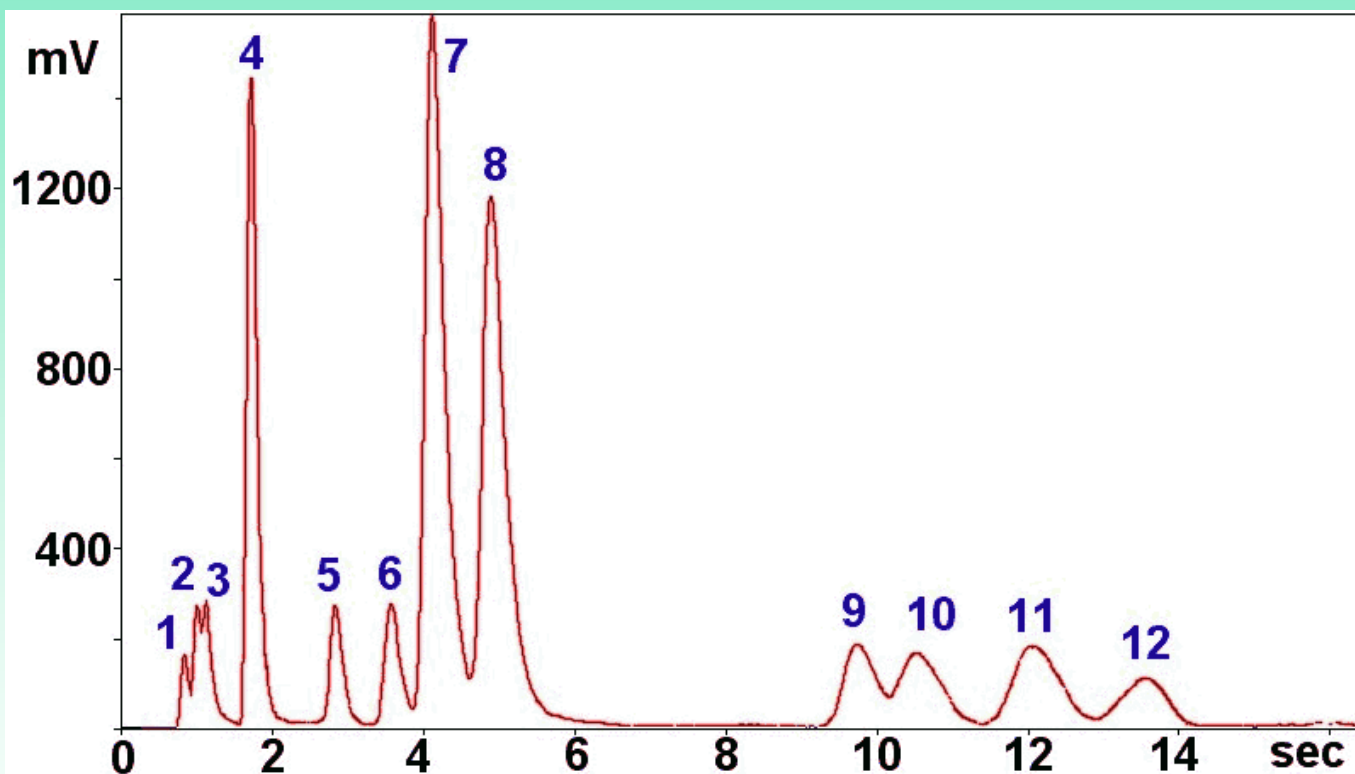
# СВОЙСТВА ПОРИСТОГО СЛОЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ



# ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЗОЛЯ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И ЕГО НАНЕСЕНИЕ НА КАПИЛЛЯРЫ ПКК



# РАЗДЕЛЕНИЕ НА ПОРИСТОСЛОЙНОЙ ПКК



Проба: легкие углеводороды  
Колонка: длина 30 см,  
Фаза: пористый алюминий, 60°С

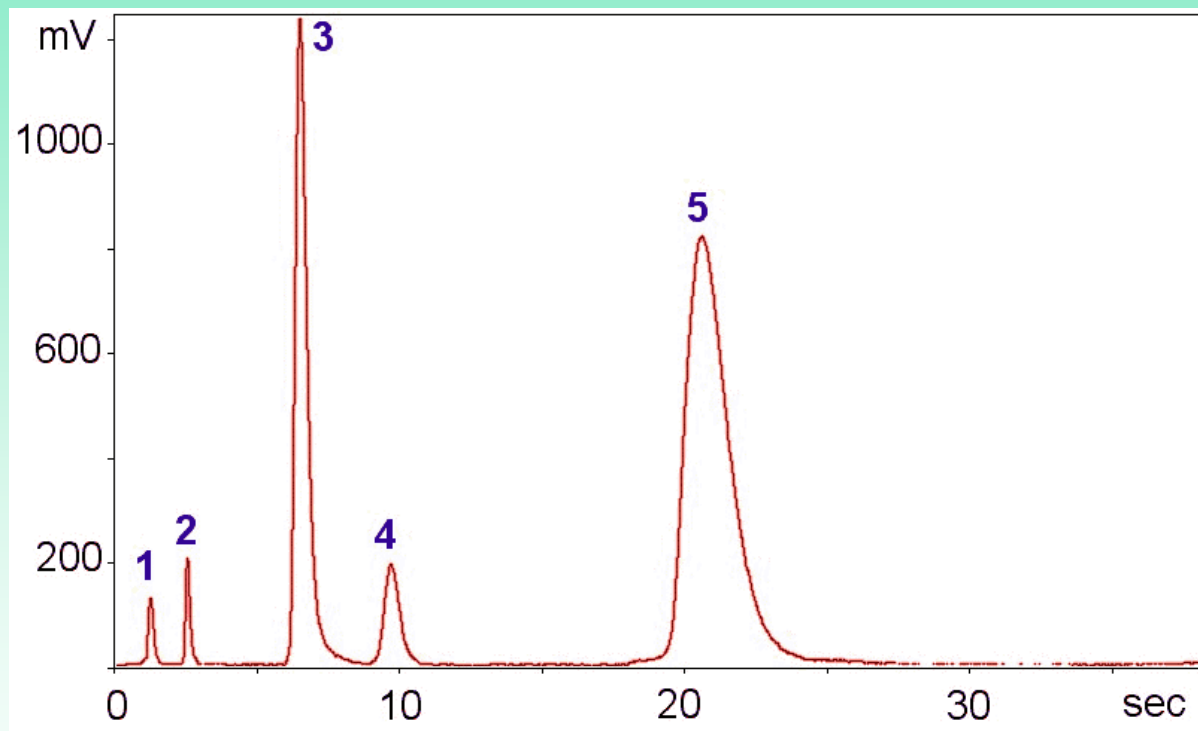
#	Вещество	$t_{abs}, s$
1	Метан	0.84
2	Этан	1.00
3	Этилен	1.14
4	Пропан	1.77
5	Ацетилен	2.86
6	Пропилен	3.60
7	Изобутан	4.18
8	Бутан	4.97
9	Транс-бутан	9.79
10	1-Бутен	10.58
11	Изобутен	12.16
12	Цис-бутен	13.59

Усилитель: Постоянная времени  $10^{-3}$  сек

АЦП: 1000 точек/сек.

Ввод пробы: Пневматический инжектор, 50 мсек.

# РАЗДЕЛЕНИЕ НА ПОРИСТОСЛОЙНОЙ ПКК

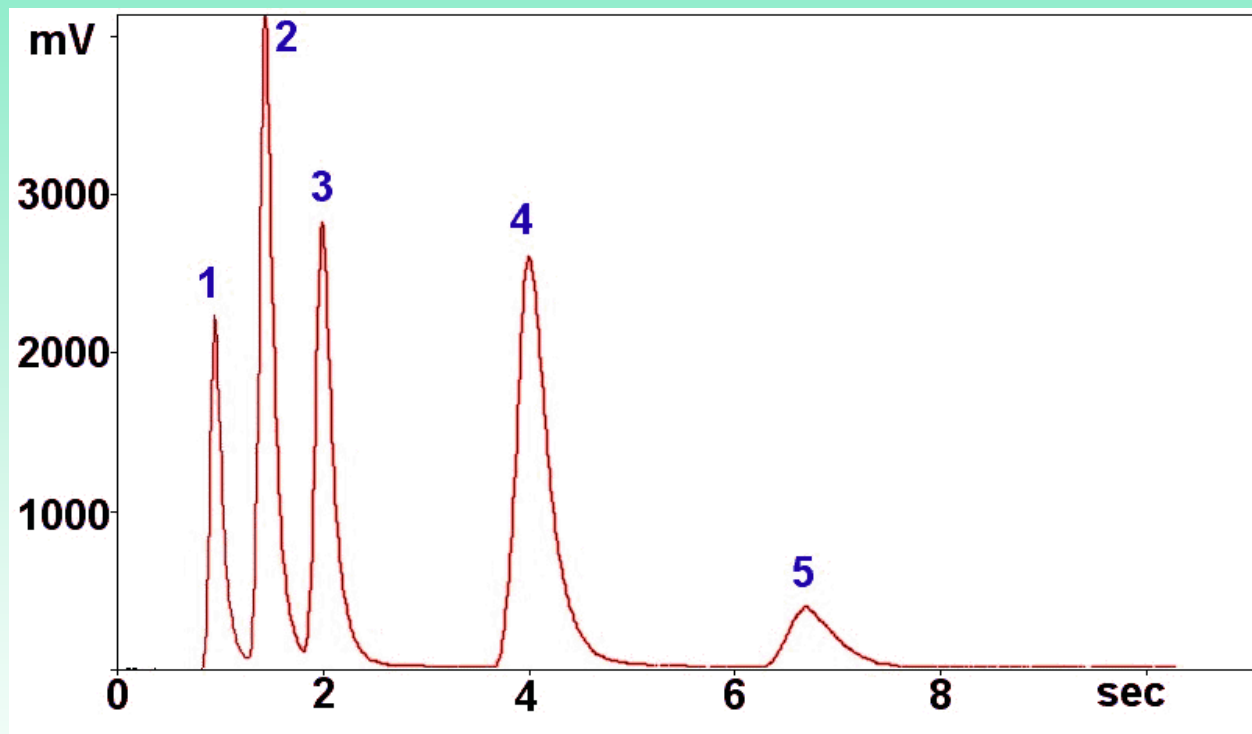


Усилитель: постоянная времен  $10^{-3}$  сек  
Система обработки: 1000 точек/сек.  
Ввод пробы: Пневматический инжектор, 50 мсек.

Проба: Углеводороды  $C_6-C_9$   
Колонка: длина 30 см, ФАЗА:  
Пористый оксид алюминия, 142 °C

#	Вещества	$t_{abs}$ , S
1	Метан	1.29
2	Гексан	2.60
3	2,2,4-Триметилпентан	6.60
4	Октан	9.76
5	Нонан	20.94

# РАЗДЕЛЕНИЕ НА ПОРИСТОСЛОЙНОЙ ПКК



Образец: Углеводороды C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>  
Колонка: длина 30 см, ФАЗА:  
Пористый алюминий, 38 °C

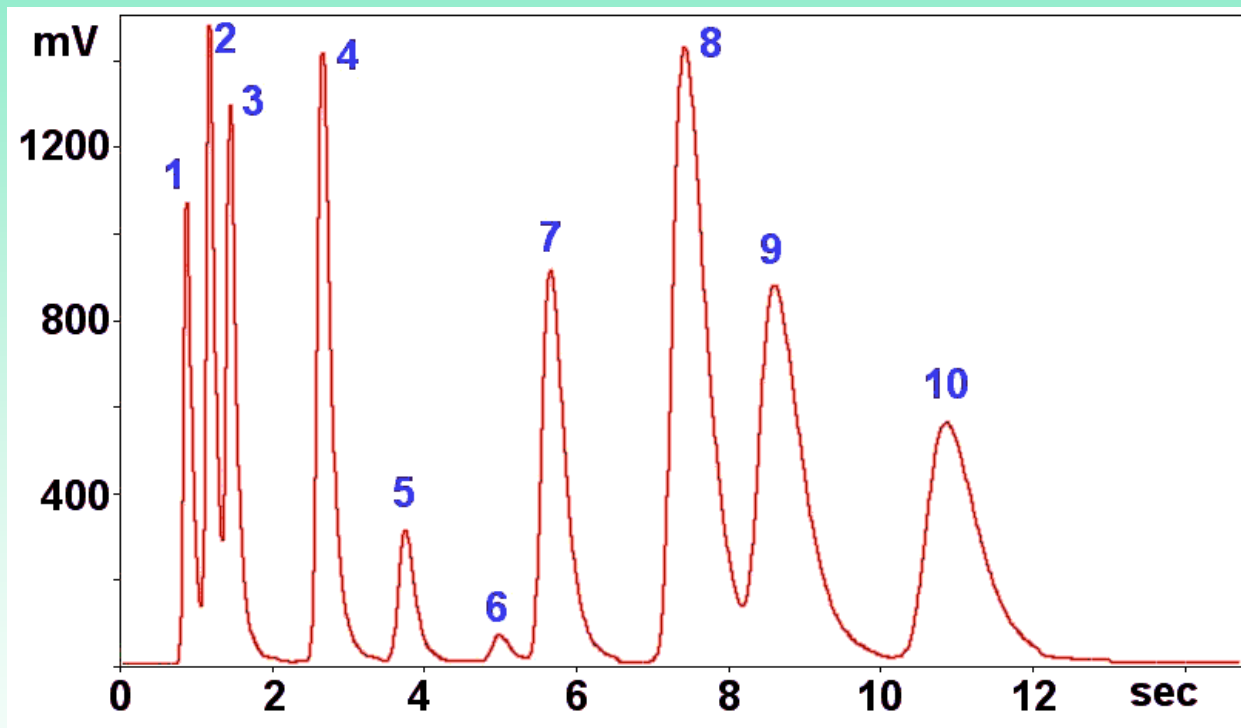
#	Вещества	t <sub>abs</sub> , S
1	Метан	0.98
2	Этан	1.47
3	Этилен	2.04
4	Пропан	4.08
5	Ацетилен	6.80

Усилитель: постоянная времени 10<sup>-3</sup> сек

Система обработки: 1000 точек/сек.

Ввод пробы : Пневматический инжектор, 50 мсек.

# РАЗДЕЛЕНИЕ НА ПОРИСТОСЛОЙНОЙ ПКК



Проба: углеводороды C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>  
Колонка: длина 30 см,  
ФАЗА: пористый оксид  
алюминия, 45 °С

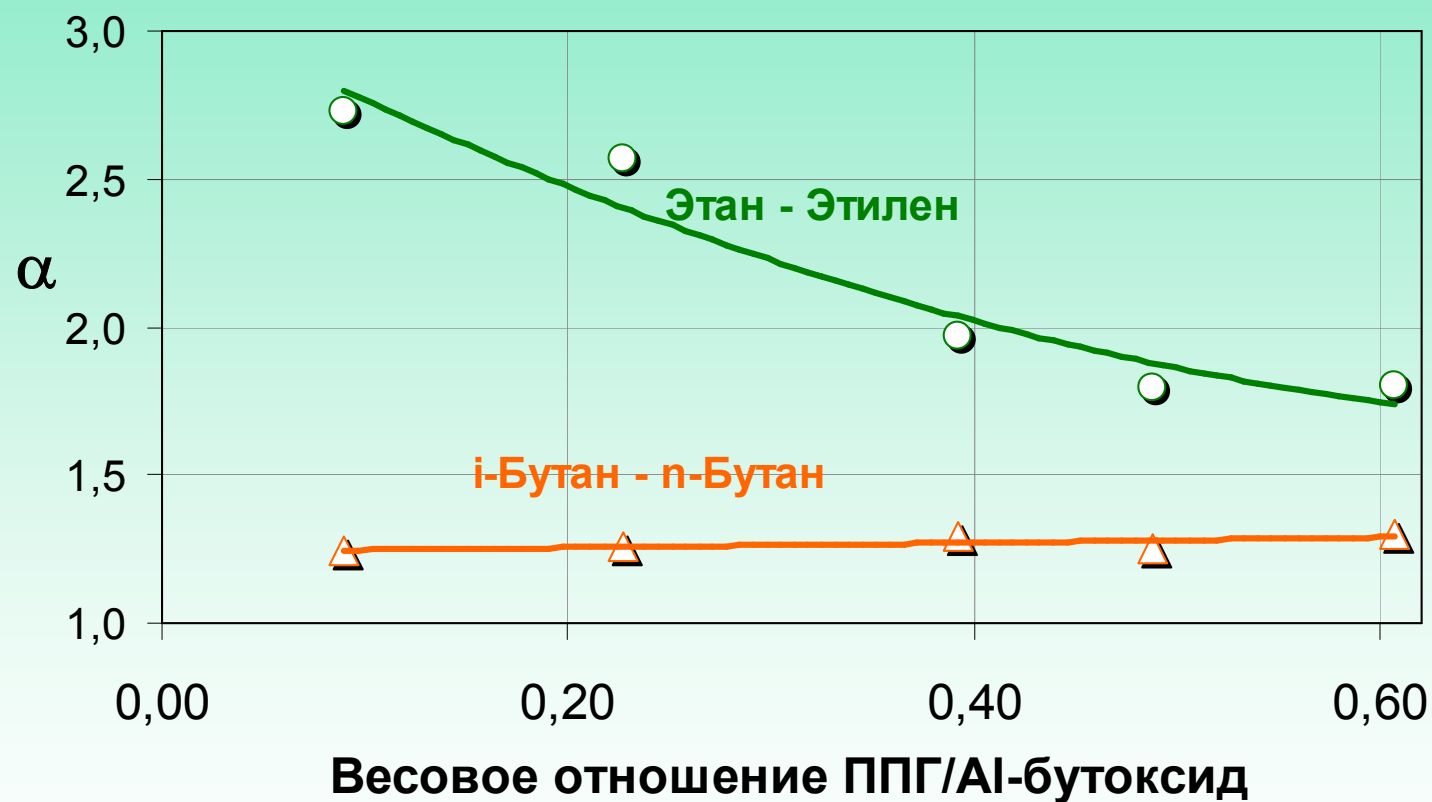
#	Вещества	t <sub>abs</sub> , s
1	Метан	0.90
2	Этан	1.20
3	Этилен	1.49
4	Пропан	2.71
5	Ацетилен	3.79
6	Неидент	5.02
7	Пропилен	5.74
8	Пропадиен	7.54
9	Изобутан	8.77
10	Бутан	11.05

, Усилитель: постоянная времен  $10^{-3}$  сек  
Система обработки: 1000 точек/сек.  
Ввод пробы: Пневматический инжектор, 50 мсек.



# СВОЙСТВА ПОРИСТОСЛОЙНЫХ КОЛОНОК

## ЗАВИСИМОСТЬ СЕЛЕКТИВНОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ В ИСХОДНОМ ЗОЛЕ

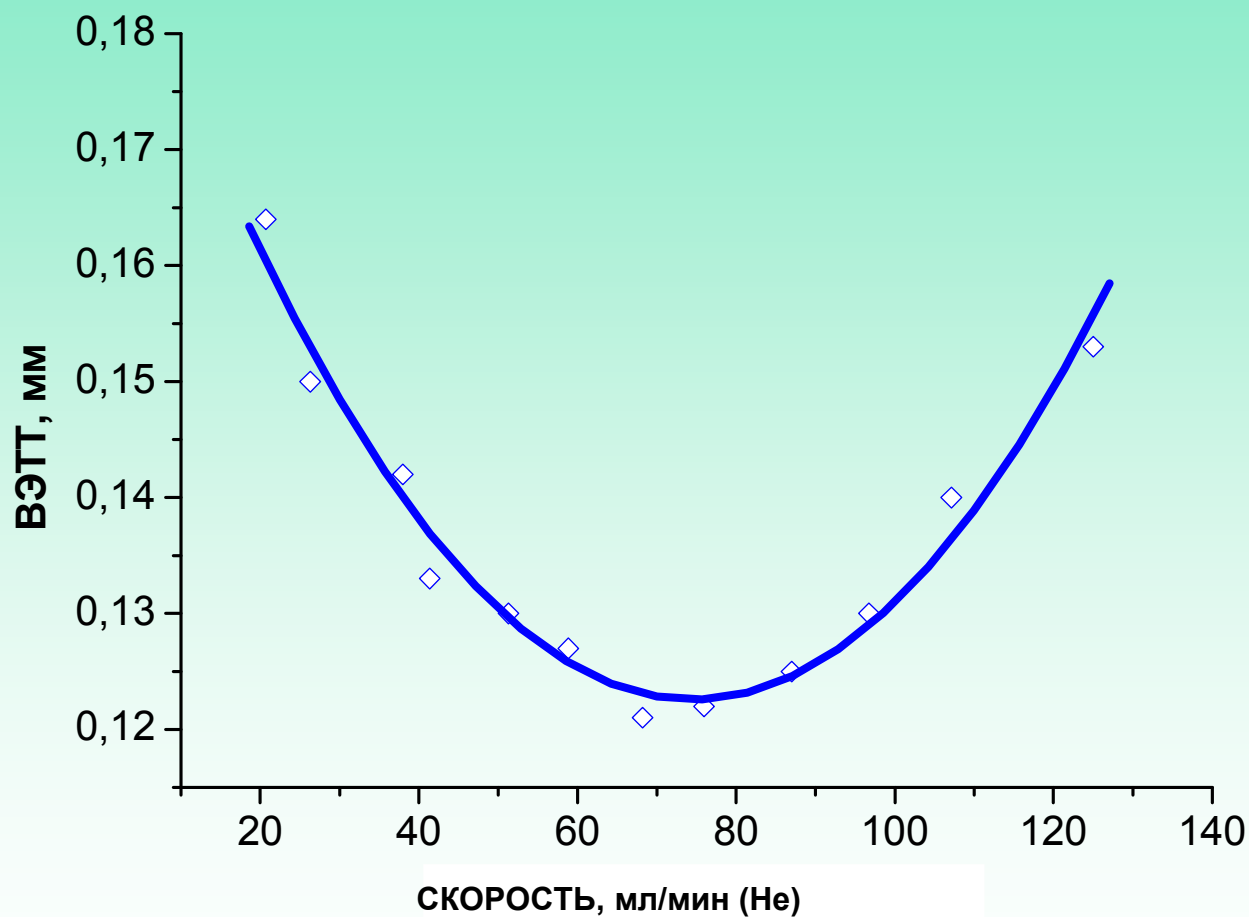


$\alpha$  - Фактор селективности

$$\alpha = (t_2 - t_m) / (t_1 - t_m), \quad t_2 > t_1$$

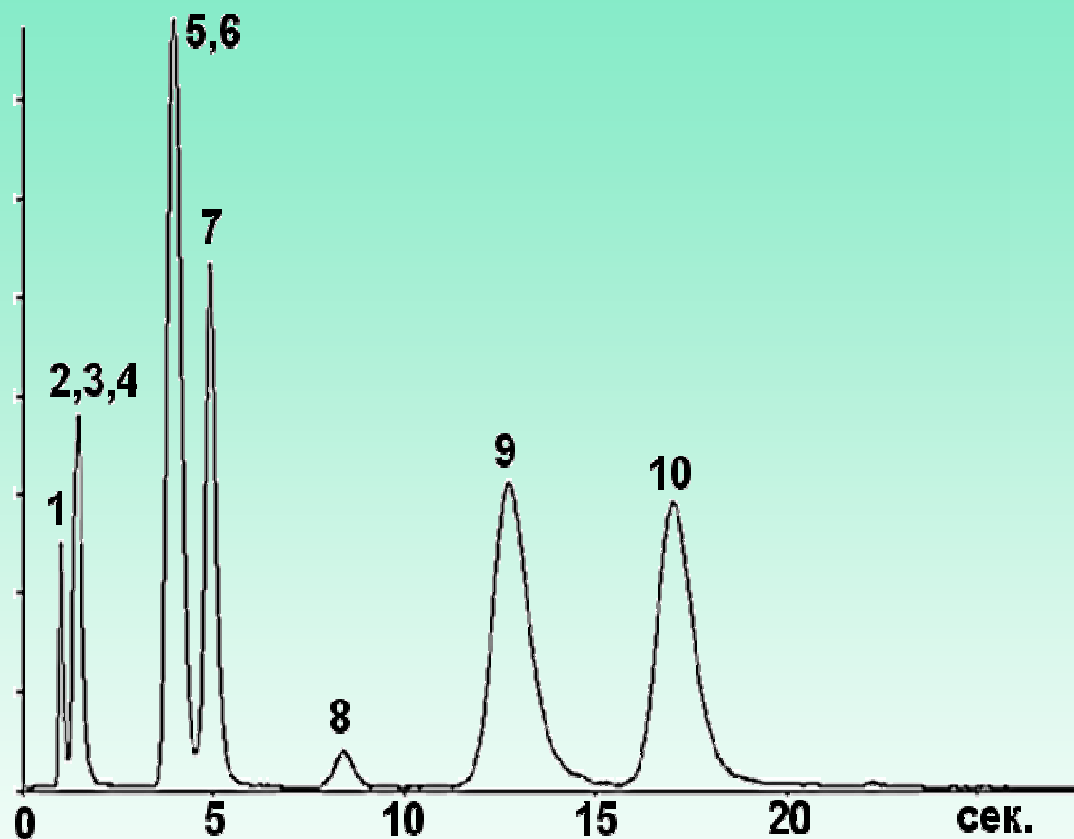
# СВОЙСТВА ПОРИСТОСЛОЙНОЙ ПКК

## ЗАВИСИМОСТЬ ВЭТТ ОТ ОБЪЕМНОЙ СКОРОСТИ ГАЗА НОСИТЕЛЯ



ПКК 30см Пористый слой оксида алюминия. PEG / Al(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> = 0.39

# ПОРИСТОСЛОЙНАЯ ПОЛИКАПИЛЛЯРНАЯ КОЛОНКА

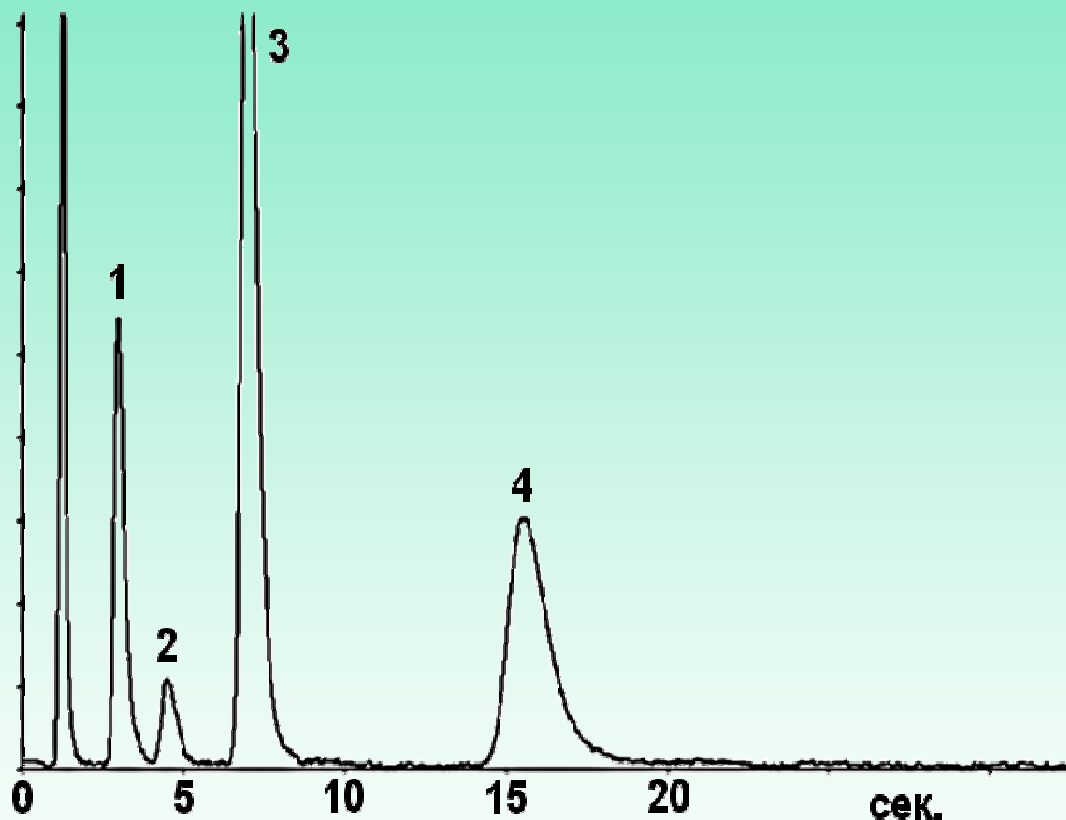


Проба: углеводороды C1-C4  
Колонка: Длина 30 см,  
Фаза: гибрид на основе оксида  
кремния, T=45°C

- 1 - Метан
- 2 - Этан
- 3 - Этилен
- 4 - Ацетилен
- 5 - Пропан
- 6 - Пропилен
- 7 - Пропадиен
- 8 - Пропин
- 9 - Изобутан
- 10 - Бутан

Электрометрический усилитель:  
постоянная времени  $10^{-3}$  сек.  
Скорость оцифровки: 1 кГц.  
Ввод пробы: 50 миллисекунд.

# ПОРИСТОСЛОЙНАЯ ПОЛИКАПИЛЛЯРНАЯ КОЛОНКА РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

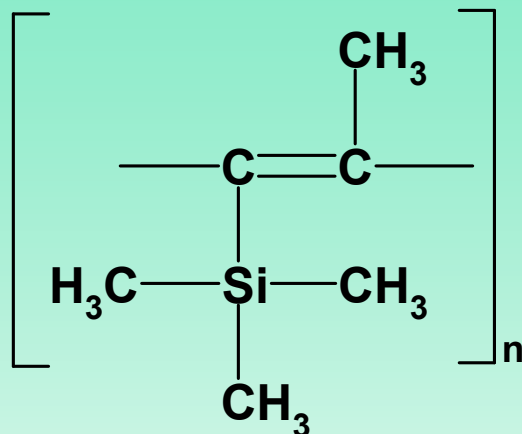


Проба: галогенсодержащие углеводороды  
Колонка: Длина 30 см,  
Фаза: гибрид на основе оксида кремния,  $T=95^{\circ}\text{C}$

- 1 - фреон-114
- 2 - фреон-21
- 3 - хлористый метилен
- 4 - хлороформ

Электрометрический усилитель:  
постоянная времени  $10^{-3}$  сек.  
Скорость оцифровки: 1 кГц.  
Ввод пробы: 50 миллисекунд.

# ОРГАНИЧЕСКИЙ СОРБЕНТ ПОЛИ (1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)-1-ПРОПИН (ПТМСР)

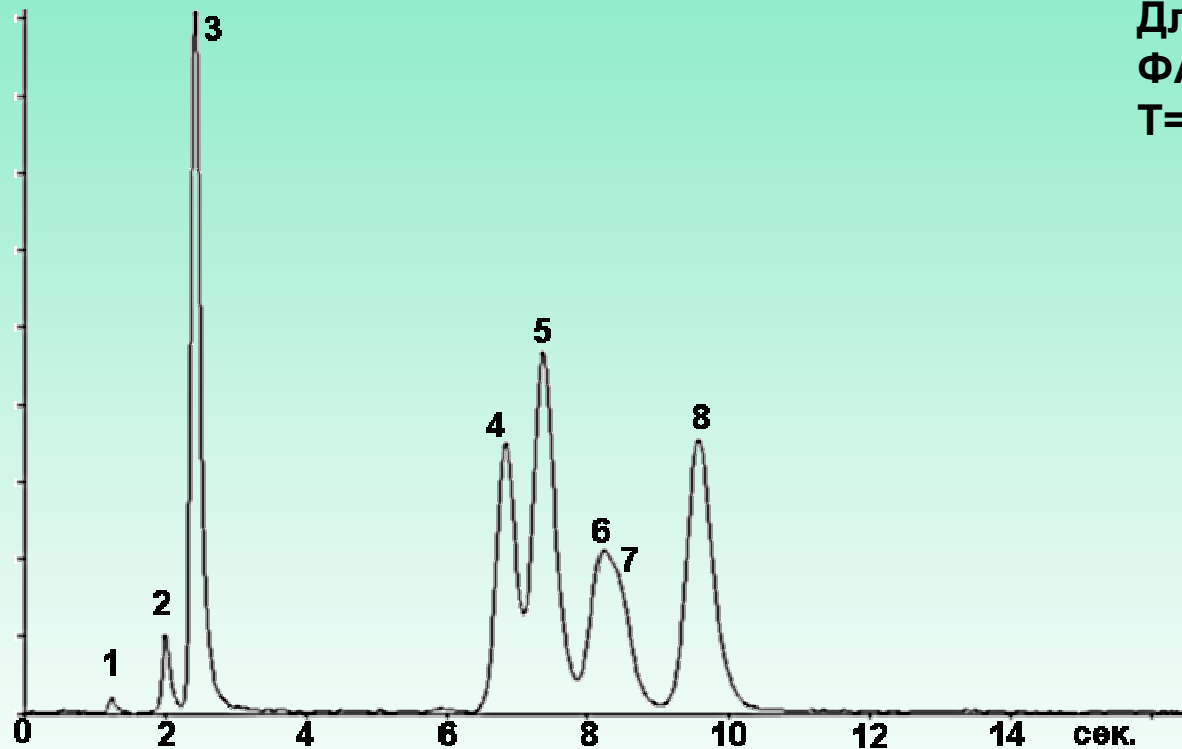


Стеклообразный растворимый полимер

- Исключительно высокая проницаемость газов
  - Высокая растворимость газов
- 
- Свободный объем внутри полимера 25%
  - Бимодальное распределение пор в областях 3-5 А и 10-15 А
  - Хорошая растворимость в органических растворителях

# РАЗДЕЛЕНИЕ НА ПКК С ПТМСП

Проба: углеводороды C2-C4  
Длина колонки: 30 см,  
ФАЗА: ПТМСП,  
T=40°C



- 1 – этан
- 2 – пропилен
- 3 - пропан
- 4 – бутан
- 5 – n-бутан
- 6,7 - бутены
- 8 – изобутан

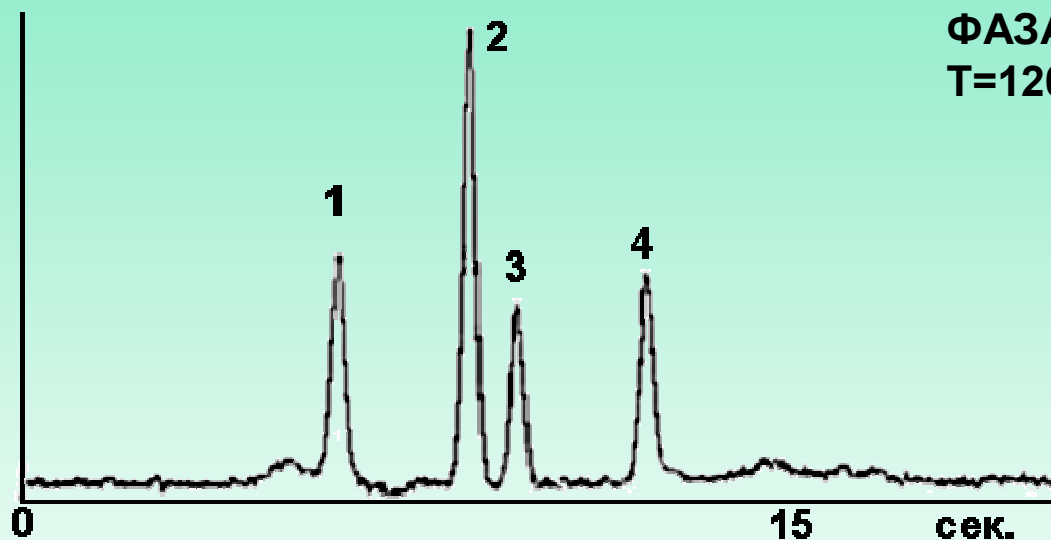
Усилитель: постоянная времени 10-3 сек

Скорость оцифровки: 1 кГц.

Ввод пробы: 50 миллисекунд.

## РАЗДЕЛЕНИЕ НА ПКК С ПТМСП

Проба: ароматические соединения  
Длина колонки: 30 см,  
ФАЗА: ПТМСП,  
T=120°C



- 1 – этилбензол
- 2 – m-ксилол
- 3 – p-ксилол
- 4 -- o-ксилол

Усилитель: постоянная времени 10-3 сек.

Скорость оцифровки: 1 кГц.

Ввод пробы: 50 миллисекунд.

# ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПОЛИКАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК

Тип колонки	Длина, см	Эффективность, Теор.тарелок	Эффективность / метр	примечания
Кольцевые ГЖХ*	100	12000-16000	12000-16000	
Прямые ГЖХ	22	4000-4500	18000-20000	
U-образные ГЖХ	22-30	3800-4200	14000-19000	
Прямые ГАХ* Оксид алюминия	22	1700-2000	7700-9000	Колонки теряют стабильность в течение 1 года при хранении на воздухе
Прямые ГАХ* ПТМСП	22	3500-4000	16000-18000	

**Все колонки содержат 1400 капилляров по 40 мкм диаметром**

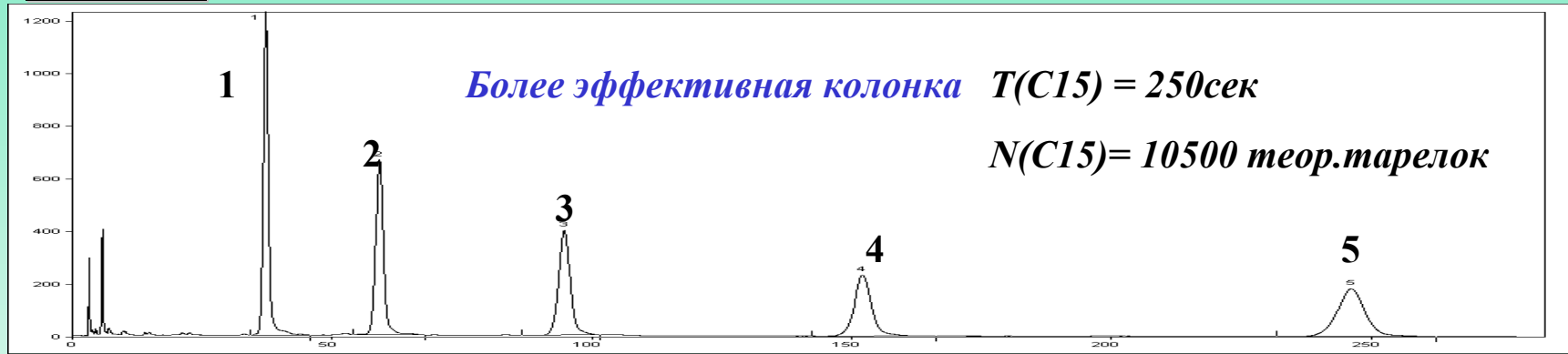
\*ГЖХ – Газожидкостная хроматография

\*ГАХ – Газоадсорбционная хроматография

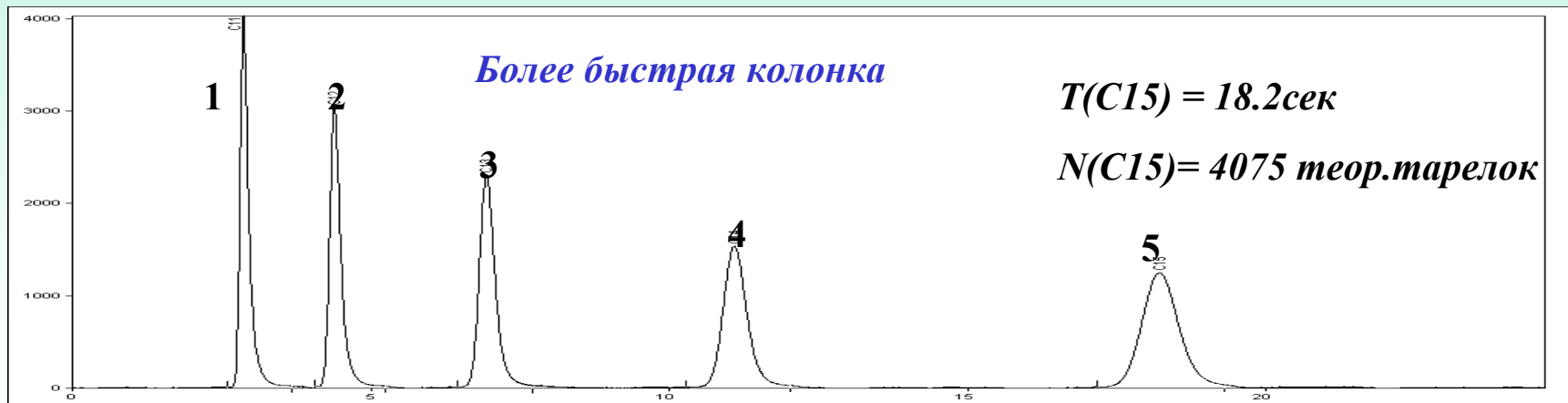


# Сравнение времени разделения на ПЭК различной длины

**$L=100\text{cm}$ ,  $T=150\text{C}$ , носитель Ar, 50 ml/min; 1-C11, 2-C12, 3-C13, 4-C14, 5- C15 углеводороды**



**$L=23\text{cm}$ ,  $T=140\text{C}$ , Носитель Ar, 52 ml/min; 1-C11, 2-C12, 3-C13, 4-C14, 5- C15 углеводороды**

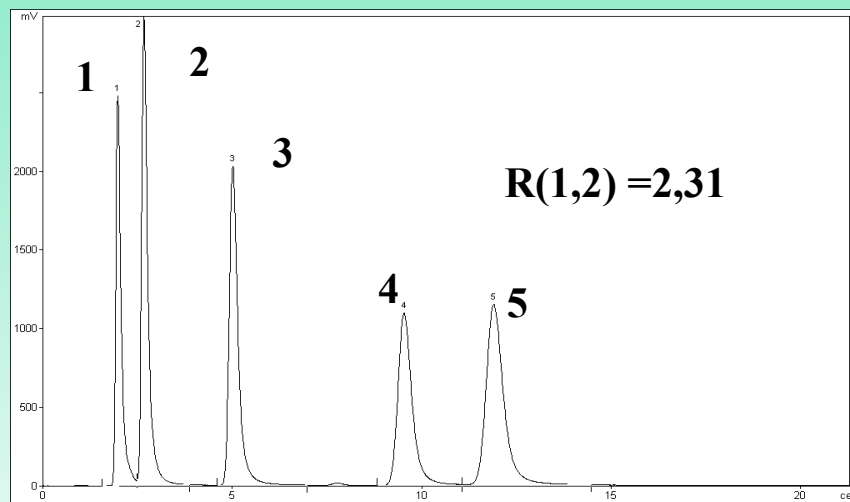


***Какая колонка больше подходит для нас ?***

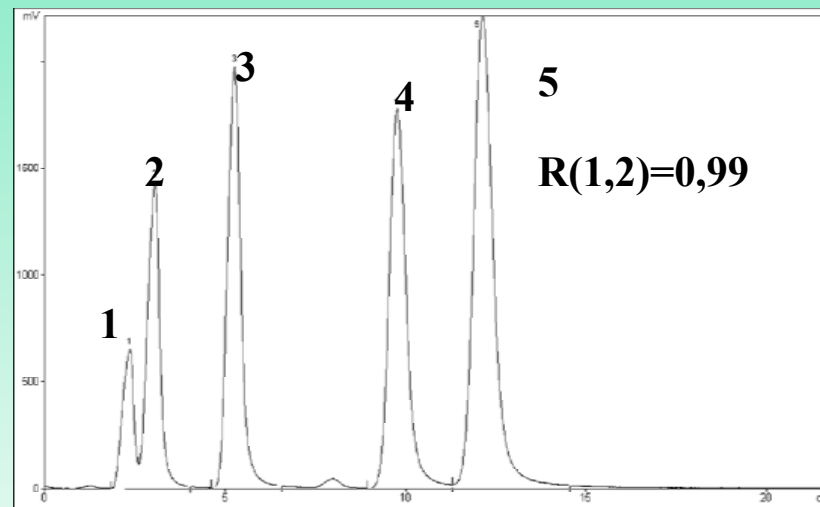
## **ТРЕБОВАНИЯ К ОБОРУДОВАНИЮ ДЛЯ РАБОТЫ С ЭКСПРЕССНЫМИ ПОЛИКАПИЛЛЯРНЫМИ КОЛОНКАМИ**

- **Инжектор: Для колонки 20 см требуется время ввода 20-50 мсек**
- **Постоянная времени детектора не должна влиять на наблюдаемую эффективность. Лучше всего подходят ионизационные детекторы**
- **Для электрометрического усилителя – постоянная времени порядка 1 мсек**
- **Скорость оцифровки АЦП должна составлять 200-1000 измерений в секунду**

## ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ВВОДА ПРОБЫ НА НАБЛЮДАЕМУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ КОЛОНКИ



Время ввода пробы 20 мсек



Время ввода пробы 300 мсек

Поликапиллярная колонка 22 см, 40 мкм капилляры, фаза OV-1, T=70C, детектор-ПИД,

Постоянная времени усилителя 10 мсек, АЦП 1000 измерений в секунду

1 – Гексан, 2- Бензол, 3- Толуол, 4-Этилбензол, 5- о-Ксилол

## **ИНЖЕКТОРЫ ДЛЯ ВВОДА ПРОБЫ В ПКК**

- **6 ходовой поворотный кран инжектор фирмы Valco оснащенный пневматическим приводом. Время ввода пробы~ 10 - 30 мсек**
- **Пневматический инжектор, основанный на переключении газовых потоков с быстродействующим газовым триггером. Время ввода пробы~ 20 мсек**

## ПОЛИКАПИЛЛЯРНЫЕ КОЛОНКИ - ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

- В тех случаях, где в настоящее время при необходимости экспрессного анализа все таки применяют насадочные колонки
- В качестве высокоскоростных предколонок
- В скоростных полевых анализаторах
- При анализе термически нестабильных соединений
- В полупрепаративных устройствах

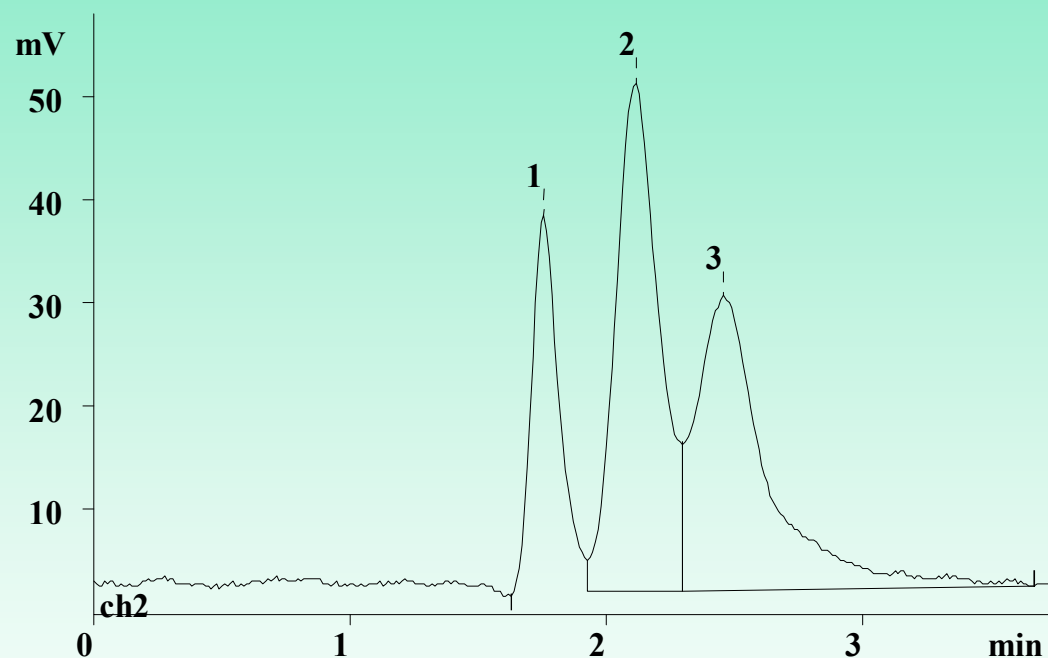
# А ЧТО ЖЕ ДАЛЕЕ ?

## КОНЕЧНО, ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

- Уменьшение диаметра капилляров
- Создание новых методик внесения хроматографических материалов в капилляры
- Создание новых модификаций ПКК для жидкостной хроматографии

# ПКК ДЛЯ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

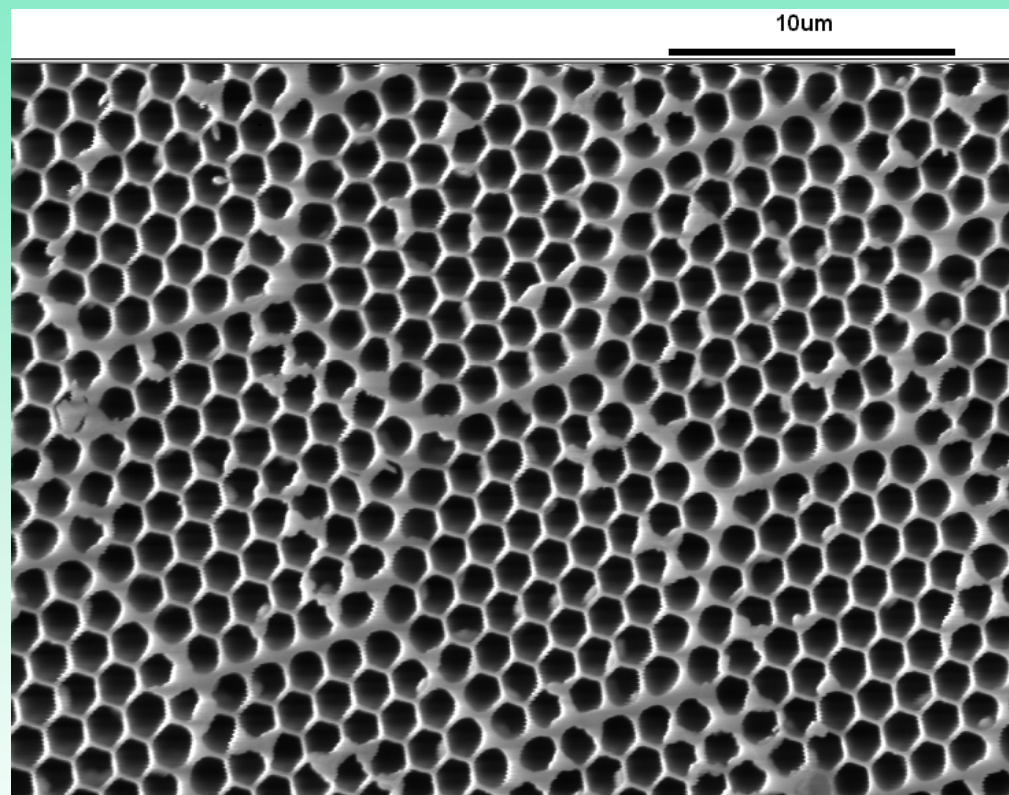
ПКК 2000 капилляров диаметром 20 $\mu$ m, 25 см длины. С-18 пришитый к поверхности, подвижная фаза: 20% ацетонитрила. Скорость потока 0.3 мл/мин. T= 25 °C.  
Детектор: UV-254nm.



(1) урацил, (2) флуорен, (3) фенантрин

Y.P.Belov, M.M.Ulyanova, V.N.Sidelnikov. Multicapillary columns for chromatography. Amer.Lab. v.37, N6 (2005), p.42-46.

# ПОЛИКАПИЛЛЯРНАЯ КОЛОНКА ДЛЯ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ



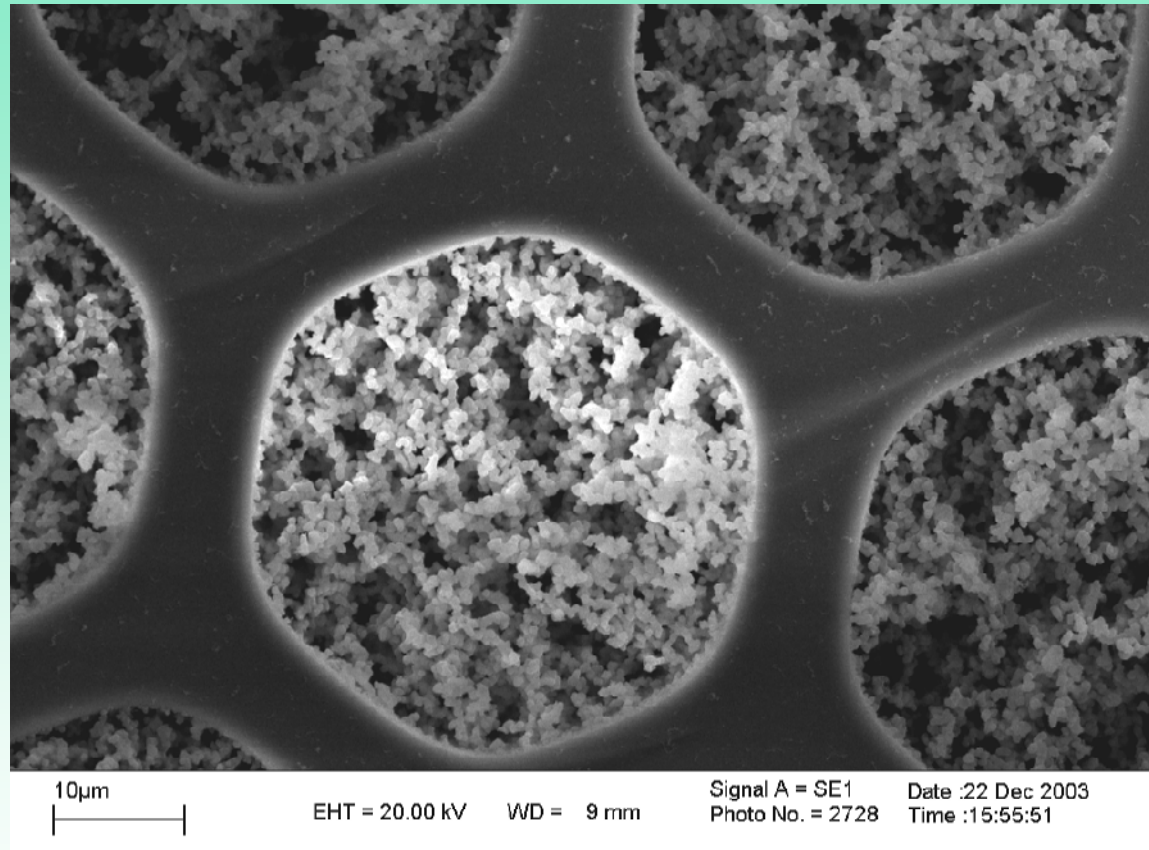
**Фрагмент сечения поликапиллярной колонки с диаметром капилляров порядка 1 мкм**

**ПКК для жидкостной хроматографии Сидельников В.Н., Пармон В.Н.**

**Патент РФ 2190846 от 19.04.01г.**



# ПОЛИКАПИЛЛЯРНАЯ КОЛОНКА С МОНОЛИТНЫМ ПОРИСТЫМ СОРБЕНТОМ



**Поперечное сечение поликапиллярной колонки с монолитным пористым сорбентом на основе оксида кремния**

## Литература по поликапиллярным колонкам

- V.P.Zhdanov, V.N.Sidelnikov, A.A.Vlasov, Dependence of the efficiency of a multicapillary column on the liquid phase loading method. J .of Chromatography A, V.928, (2001) p 201-207.
- V.N.Sidelnikov, Y.V.Patrushev, V.N.Parmon. Ultrafast gas chromatography. In: Principles and method for accelerated catalyst design and testing. NATO Science Series. Kluwer Academic Publishers. Mathematics, Physics and Chemistry-Vol. 69, pp.257-275, (2002)
- В.Н.Сидельников, Ю.В.Патрушев. Поликапиллярная хроматография. Росс. Хим. Журнал, том XLVII, № 1 (2003), стр. 23-34.
- В.Г.Березкин, В.Н.Сидельников, Ю.В.Патрушев, В.С.Хотимский. Газоадсорбционная поликапиллярная колонка и ее применение для разделения легких углеводородов. ЖФХ, (2004), том 78, №3, стр. 520-524.
- Y.P.Belov, M.M.Ulyanova, V.N.Sidelnikov. Multicapillary columns for chromatography. Amer.Lab. v.37, N6 (2005), p.42-46.
- V. N. Sidelnikov, Y.V. Patrushev, Y.P. Belov. Sol-Gel Multicapillary Columns for Gas-Solid Chromatography. J. Chromatography, A, V.1101, (2006). p.315-318.
- Ю.В.Патрушев, Ю.В.Вервекин, В.Н.Сидельников. Поликапиллярная газохроматографическая колонка с золь-гель сорбентом на основе оксида алюминия. ЖФХ, т.81, № 3, 2007, с.1-4.
- А.П.Ефименко, И.И.Науменко, В.К.Соболева. Спиральные поликапиллярные колонки. ЖФХ, т.82, №8, 2008, с.1560-1565.