

УДК 543.544

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИКАПИЛЛЯРНЫХ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ КОЛОНОК С КАПИЛЛЯРАМИ 25 МКМ

© 2022 г. И. И. Науменко<sup>а, \*</sup>, А. П. Ефименко<sup>б</sup>, В. М. Грузнов<sup>а, с, д</sup>

<sup>а</sup>Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука  
Сибирского отделения Российской академии наук  
просп. Академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>б</sup>ООО “Мультхром”  
ул. Арбузова, 4а, к. 1, Новосибирск, 630117 Россия

<sup>с</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет  
ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>д</sup>Новосибирский государственный технический университет  
просп. К. Маркса, 2, Новосибирск, 630073 Россия

\*e-mail: mail@mcc-chrom.com

Поступила в редакцию 22.02.2022 г.

После доработки 17.03.2022 г.

Принята к публикации 20.04.2022 г.

Прямые поликапиллярные колонки (ПКК) с капиллярами 40 мкм применяют в портативных газоанализаторах. С целью повышения эффективности и скорости газохроматографического разделения изготовлены прямые ПКК с диаметром капилляров 25 мкм длиной 200–250 мм с неподвижной фазой OV-5 (толщина пленки 0.1–0.2 мкм) и определены их основные хроматографические характеристики. Показано, что максимальная удельная эффективность ПКК составила 25600 теоретических тарелок (т.т.)/м, а скорость разделения достигла величины 630 т.т./с., что существенно превышает соответствующие значения для ПКК 40 мкм. Исследуемые ПКК сохраняют высокую эффективность разделения в широком диапазоне потоков газа-носителя: для аргона и азота при потоках 30–170 см<sup>3</sup>/мин, а для гелия при 120–420 см<sup>3</sup>/мин. Однако для обеспечения одинакового потока газа-носителя через ПКК 25 мкм требуется примерно в два раза более высокое давление в сравнении с колонками 40 мкм. Уменьшение диаметра каналов ПКК с 40 до 25 мкм позволяет при сохранении эффективности колонки уменьшить ее длину примерно на 1/3.

**Ключевые слова:** поликапиллярные колонки 25 мкм, эффективность колонки, скорость газа-носителя, давление газа-носителя.

**DOI:** 10.31857/S0044450222120118

Короткие прямые поликапиллярные колонки (ПКК) длиной до 250 мм с диаметром отдельных капилляров 40 мкм в основном применяются в портативных газовых хроматографах (ГХ), а также в составе специализированных переносных и стационарных газоанализаторов с различными типами детектирующих устройств. Самым первым портативным ГХ с ПКК стал прибор ЭХО-М, разработанный еще в 1988 г. и предназначенный для поиска взрывчатых веществ (ВВ) [1]. В настоящее время семейство приборов типа ЭХО (ИНГГ СО РАН, Новосибирск) с различными типами детекторов используют для обнаружения следов взрывчатых веществ в антитеррористическом контроле [2], при определении ароматических углеводородов при поиске залежей нефти и газа [3], в медицинской диагностике [4] и для решения других аналитических задач. Поликапил-

лярный портативный ГХ ГХС-02П для определения следов ВВ и наркотических веществ выпускает ООО “Сибел” (Новосибирск) [5], а хроматограф Шпинат М1 [6] (СПО “Аналитприбор”, Смоленск) предназначен для определения следовых количеств органических веществ, в том числе и взрывчатых.

Показано успешное применение ПКК совместно со спектрометром приращения ионной подвижности для определения следовых количеств ВВ и наркотиков [7]. В серии работ [8–13] исследована возможность использования ПКК со спектрометром ионной подвижности (СИП) в качестве детектора и представлены портативные ГХ на их основе, отличающиеся компактностью, экспрессностью разделения и высокой селективностью как за счет хроматографической колонки, так и благодаря селекции ионов на СИП. Иссле-

дована возможность применения таких инструментов для определения легколетучих веществ в выдыхаемом воздухе для ранней диагностики больных раком легких, гортани, рта и пищевода. Кроме того, ПКК совместно с СИП использованы для определения качества продуктов питания [14, 15], загрязнений окружающей среды [16, 17], в том числе ароматическими углеводородами [17].

Используемые в портативных газоанализаторах прямые ПКК длиной 200–250 мм имеют эффективность 2500–4200 т.т., что достаточно для решения многих мониторинговых задач. Время разделения на этих ПКК в зависимости от аналита составляет от 10 с до нескольких минут. В настоящее время колонки с капиллярами 40 мкм, в основном благодаря усилиям ООО “Мультихром” (Новосибирск), стали коммерчески доступными [18].

Известно, что эффективность капиллярных колонок повышается с уменьшением диаметра капилляра [19], поэтому с целью повышения эффективности и скорости ГХ-разделения была рассмотрена возможность приготовления ПКК с меньшим диаметром капилляров (25 мкм) по сравнению с применяемыми ПКК с капиллярами 40 мкм.

Целью данной работы является определение основных хроматографических характеристик приготовленных ПКК с диаметром капилляров 25 мкм, в том числе максимальной эффективности (в т.т.), оптимальной линейной скорости газа-носителя для различных газов, скорости разделения и ряда других.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы и реагенты.** В качестве исходного материала для изготовления ПКК использовали многоканальные трубки (МКТ) с диаметром капилляров  $25 \pm 1$  мкм из электровакуумного стекла марки С89-1, количество капилляров в пучке составляло 3967, диаметр МКТ 2.2 мм (по апофеме). Отбор МКТ из партии проводили на стенде “Метан” [20], считая годными поликапилляры с относительным среднеквадратичным отклонением диаметров менее 0.75%. Начальная длина МКТ была 0.28–0.3 м, после каждой технологической операции их обрезали с обеих сторон на 2–3 мм, конечная длина ПКК составляла 240–250 мм. В работе использовали следующие газы в баллонах: азот ос. ч., аргон высокой чистоты и гелий марки А.

**Приготовление поликапиллярных колонок.** Перед нанесением неподвижной фазы (НФ) МКТ подвергали обработке минеральной кислотой, затем промывали 40 мл дистиллированной воды под давлением аргона, помещали в термостат хроматографа и высушивали в потоке аргона (40–

60 см<sup>3</sup>/мин) в режиме программирования температуры от 40 до 260°C и выдерживали при конечной температуре 1 ч. Нанесение пленки НФ OV-5 на МКТ и последующее кондиционирование ПКК проводили по технологии, применяемой для МКТ 40 мкм [21], степень заполнения МКТ раствором НФ составляла 91–95%. При этом испарение растворителя при нанесении пленки НФ занимало примерно 1 ч. Максимальная температура кондиционирования колонок составляла 250°C. Качество приготовленных ПКК определяли хроматографированием теста Гроба при 100°C.

**Приборы и оборудование.** Для определения относительного среднеквадратичного отклонения диаметров МКТ использовали стенд “Метан”, управляемый программой “Изида” (ООО “Мультихром”, Новосибирск). В работе использовали два модернизированных хроматографа Цвет-500М. Один из них был снабжен серийным пламенно-ионизационным детектором, оригинальным устройством быстрого ввода пробы, разработанным нами ранее [22], и оригинальным электрометрическим усилителем с постоянной времени 5 мс. Время ввода пробы составляло 5–50 мс в зависимости от аналита и потока газа-носителя через ПКК. Управление вводом пробы, запись и обработку хроматограмм на персональном компьютере осуществляли с помощью программы “Хромкод” (ООО “Мультихром”). На этом хроматографе провели все газохроматографические исследования.

Разделение смеси ВВ выполняли на втором хроматографе, который содержал устройство ввода пробы с делением потока, оригинальный детектор электронного захвата (ДЭЗ) с внутренним объемом 0.5 см<sup>3</sup> и электрометр с постоянной времени 0.1 с. Управление анализом и обработку хроматограмм на персональном компьютере осуществляли с помощью программы “Хром” (ООО “Сибел”, Новосибирск). Присоединение ПКК к испарителю и детектору обоих хроматографов осуществляли с помощью гибких кварцевых капилляров с миниатюрными фитингами, герметизирующими колонку к капилляру.

При исследовании зависимости потока газа-носителя от давления на входе в ПКК величину давления задавали регулятором РД10м-1 (завод “Хроматограф”, Москва) и контролировали образцовым манометром, модель 1227. Потoki газов измеряли расходомером ADM1000 (J&W, США).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

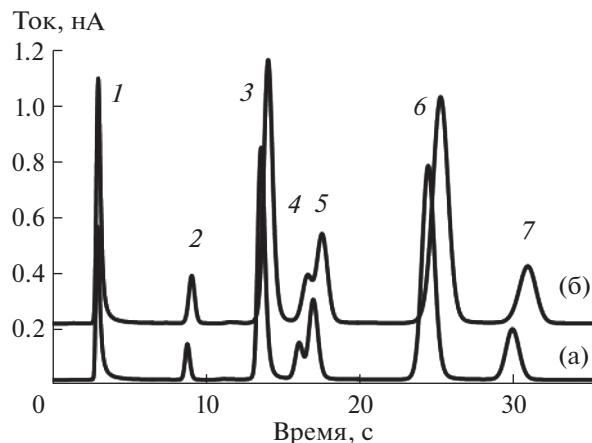
Образцы ПКК 25 мкм с НФ OV-5 с толщиной пленки 0.1–0.2 мкм изготовили по модифицированному статическому методу нанесения НФ на МКТ [23] путем экспериментального подбора параметров техпроцессов. Суть метода заключается в следующем: в многоканальную трубку закачи-

вают раствор НФ в режиме вязкого течения не на полную длину поликапилляра с последующим испарением растворителя. Экспериментально определяли следующие параметры технологии: скорость заполнения МКТ раствором НФ, температуру и время испарения растворителя НФ и условия кондиционирования пленки НФ.

Вследствие разницы скоростей закачки НФ в капилляры с различным сечением, в более широких капиллярах формируется более длинный участок с НФ. Очевидно, такие колонки являются несимметричными, так как один из концов колонки имеет капилляры с непокрытыми НФ участками (“коррелированный конец”). Несимметричность подтвердили экспериментально. При присоединении непокрытого пленкой НФ конца колонки к устройству ввода эффективность ПКК при газохроматографическом тестировании была выше примерно в 1.5 раза, чем при присоединении наоборот. Кроме того, факторы удерживания при этом также заметно различались, в первом случае они были меньше. На рис. 1 приведены хроматограммы теста Гроба на одной из ПКК в одних и тех же условиях при различных способах присоединения. Видна заметная разница ширины пиков и времени удерживания одних и тех же веществ. При присоединении “коррелированным концом” к устройству ввода эффективность по *n*-додекану составляла 5133 т.т. с фактором удерживания пика 23.6, при обратном присоединении указанные величины составляли 3387 т.т. и 24.3 соответственно.

Такая зависимость характеристик колонки от направления движения потока газа-носителя не отмечена для коротких прямых ПКК с капиллярами диаметром 40 мкм, но наблюдается для спиральных ПКК длиной 1 м и теоретически обоснована в работе [24]. Разница характеристик ПКК в зависимости от способа присоединения к аналитическому тракту тем больше, чем больше перепад давления на колонке, выше вязкость газа-носителя и меньше длина заполнения раствором МКТ НФ при ее нанесении [24].

Отличительной особенностью ПКК является сильная зависимость эффективности колонки от фактора удерживания вещества-аналита [24, 25], связанная с коррелированным нанесением НФ. Нами экспериментально исследована зависимость эффективности *N* от фактора удерживания *k* веществ гомологического ряда углеводородов для ПКК с капиллярами 25 мкм. Результаты исследований представлены в табл. 1, из которой следует, что с ростом фактора удерживания примерно до 10–15 эффективность ПКК быстро нарастает, а затем медленно увеличивается с дальнейшим ростом *k*. Поэтому при оптимизации разделений необходимо учитывать, что эффек-



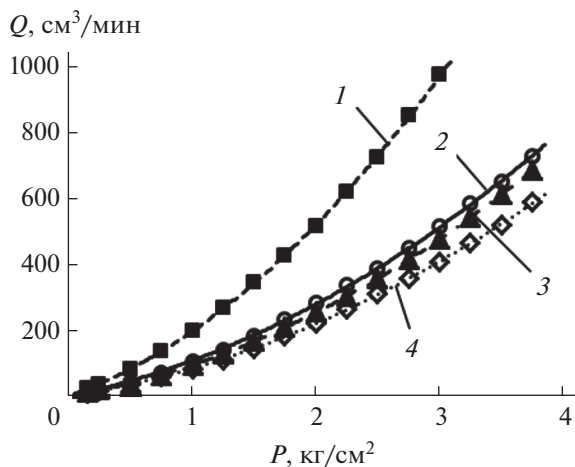
**Рис. 1.** Хроматограммы теста Гроба при 100°C на поликапиллярной колонке длиной 220 мм с НФ OV-5 (0.1 мкм) при присоединении к испарителю “коррелированным участком” (а) и наоборот (б). Газ-носитель – аргон (35 см<sup>3</sup>/мин), время ввода пробы 16 мс. Цифрами обозначены: 1 – 2,3-бутандиол, 2 – *n*-декан, 3 – 1-октанол, 4 – 2,6-диметилфенол, 5 – *n*-ундекан, 6 – 2,6-диметиланилин, 7 – *n*-додекан.

тивность колонки по веществам с *k* < 10 будет понижена.

Важной эксплуатационной характеристикой хроматографической колонки является давление газа-носителя на входе в колонку, необходимое для создания требуемого потока. Источником давления газа-носителя в портативных полевых хроматографах являются либо встроенный газовый баллон, либо компрессор с системой очистки атмосферного воздуха [26, 27]. В любом случае желательно применение более низкого входного давления для уменьшения неизбежных утечек в аналитическом тракте, а также для снижения энергопотребления компрессора. С целью оценки величины давления, необходимого для создания требуемого потока газа-носителя через ПКК

**Таблица 1.** Зависимость эффективности *N* по *n*-углеводородам от фактора удерживания *k* для поликапиллярной колонки с неподвижной фазой OV-5 (0.1 мкм) длиной 220 мм при 100°C (расход газа-носителя аргона 46 см<sup>3</sup>/мин)

Компонент	<i>k</i>	<i>N</i> , т.т.
Гексан	0.38	497
Октан	1.73	1520
Нонан	3.44	2600
Декан	6.71	3430
Ундекан	12.85	4320
Додекан	24.62	5060
Тридекан	46.65	5370
Тетрадекан	87.94	5440



**Рис. 2.** Зависимость расхода газа-носителя через многоканальные трубки длиной 220 мм от давления газа на входе в поликапилляр с капиллярами 40 мкм для аргона (1) и с капиллярами 25 мкм для азота (2), гелия (3) и аргона (4).

с капиллярами 25 мкм, исследовали зависимость потока газа-носителя  $Q$  через МКТ 25 мкм от давления на входе  $P$  для трех различных газов: гелия, азота и аргона. Работу выполняли с МКТ длиной 220 мм при 20°C. Результаты измерений в графическом виде представлены на рис. 2. Для сравнения приведена также аналогичная зависимость для МКТ 40 мкм длиной 220 мм (количество капилляров 1387) с использованием аргона.

Из рис. 2 видно, что для создания одинаковых потоков газов через МКТ 25 и 40 мкм в первом случае требуется примерно в два раза большее избыточное давление (на примере аргона). Повышенное давление на входе в колонку не является препятствием для применения ПКК в составе стационарных хроматографов, однако для полевых приборов применение давления более 1 кг/см<sup>2</sup> нежелательно из экономических и ресурсных соображений. Характерная величина потока газа через исследуемые МКТ 25 мкм при избыточном давлении 1 кг/см<sup>2</sup> равна 80–100 см<sup>3</sup>/мин в зависимости от используемого газа. При одном и том же давлении на входе в МКТ величина потока газа убывает в ряду азот–гелий–аргон, что объясняется увеличением вязкости газов в этом ряду. При температуре колонки, отличной от комнатной, поток газа-носителя легко пересчитать из вязкости газа-носителя при данной температуре (справочная величина).

Основным отличием ПКК от колонок других типов является сохранение высокой эффективности в широком диапазоне линейных скоростей газа-носителя. Зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ), от средней линейной скорости газа-носителя (кривая Ван-

Деемтера) для ПКК с капиллярами 40 мкм изучена в ряде работ. Так, Кук [28] показал, что на спиральной ПКК длиной 1 м с НФ SE-54 минимальная ВЭТТ остается практически неизменной в диапазоне линейных скоростей газа-носителя ~80–210 см/с. На аналогичной ПКК с НФ SE-30 величина ВЭТТ по органометаллическим веществам также почти не изменялась при линейных скоростях в диапазоне 80–280 см/с [29, 30], а для спиральной ПКК с НФ SE-54 – в пределах 70–240 см/с [31]. Все эти результаты получены при использовании в качестве газа-носителя гелия. При применении для этих целей азота на прямой ПКК длиной 160 мм показано, что на кривой Ван-Деемтера наблюдается широкий минимум при средней линейной скорости 12–70 см/с или потоке газа-носителя 10–60 см<sup>3</sup>/мин соответственно [8]. Таким образом, во всех работах продемонстрировано сохранение минимальной ВЭТТ ПКК в широком интервале скоростей газа-носителя, что позволяет эксплуатировать ПКК при высоких расходах газа-носителя без потери их эффективности и проводить при этом быстрые хроматографические разделения.

С целью оценки скоростных характеристик ПКК с капиллярами 25 мкм экспериментально получили зависимость ВЭТТ ( $H$ ) от линейной скорости газа-носителя  $U$ . Исследования выполняли на прямой ПКК с НФ OV-5 (0.1 мкм) длиной 234 мм, хроматографирование проводили при 100°C, анализ – *n*-додекан. В качестве газа-носителя в данной работе использовали гелий и азот, а также аргон, обычно применяемый при работе с ДЭЗ.

Среднюю линейную скорость газа-носителя  $U_i$  при каждом измерении рассчитывали по уравнению:  $U_i = L/t_{0i}$ , где  $L$  – длина колонки,  $t_{0i}$  – время удерживания несорбирующегося вещества, в качестве которого использовали метан. Полученные в результате зависимости ВЭТТ по *n*-додекану от линейной скорости газа-носителя  $U$  представлены на рис. 3. Как видно, для гелия минимальная ВЭТТ составляет около 0.05 мм, и при этом она незначительно изменяется в диапазоне линейных скоростей газа-носителя от 50 до 105 см/с, что соответствует диапазону потоков газа-носителя 120–420 см<sup>3</sup>/мин. Минимальная ВЭТТ для азота и аргона составляет около 0.04 мм при скоростях газа-носителя 30 и 25 см/с соответственно и постепенно повышается до 0.09 и 0.12 мм соответственно при линейных скоростях более 60 см/с. При этом в интервале линейных скоростей газа-носителя 20–60 см/с или соответственно потоков 28–170 см<sup>3</sup>/мин для аргона и 30–200 см<sup>3</sup>/мин для азота ВЭТТ не превышает 0.05 мм, т.е. меняется незначительно, поэтому указанные интервалы расхода газов-носителей могут быть рекомендованы к использованию. Таким образом, показа-

но, что для ПКК 25 мкм, как и для ПКК 40 мкм высокая эффективность колонок сохраняется в достаточно широком для практики диапазоне потоков газа-носителя.

Объяснить полученные результаты для различных газов можно следующим образом. Если пренебречь внеколоночным размыванием хроматографического пика, то ВЭТТ ПКК  $H$  можно представить в виде суммы  $H = H_{mc} + H_1$ , где  $H_{mc}$  – ВЭТТ пучка капилляров, отражающая различие капилляров в пучке,  $H_1$  – ВЭТТ отдельного капилляра [24]. Из расчетов по уравнениям, приведенным в работе [24], следует, что  $H_{mc}$  плавно уменьшается с ростом отношения давлений на входе и выходе ПКК и, соответственно, с ростом скорости потока газа. Поэтому в зависимость ВЭТТ ПКК от скорости газа-носителя вносит вклад в основном ВЭТТ единичного капилляра. Действительно, видно, что экспериментально полученные нами 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  $H_1$  достигается при значительно больших значениях линейной скорости газа-носителя, чем для более плотных газов (воздух), и при дальнейшем повышении линейной скорости газа-носителя характер роста ВЭТТ для них является более пологим.

Известно, что при высоких скоростях газа-носителя повышение перепада давления на капиллярной колонке будет приводить к росту ВЭТТ [19]. Возможно, по этой причине мы наблюдали относительно быстрое увеличение ВЭТТ ПКК с ростом линейной скорости в области выше 60 см/с для аргона ввиду того, что создание необходимого потока самого вязкого из применяемых газов-носителей требует установки на входе в колонку более высокого давления как за счет гидродинамического сопротивления самой колонки, так и соединительных кварцевых капилляров.

Достигнутая в этих экспериментах максимальная эффективность колонки по *n*-додекану при оптимальной скорости газа-носителя (аргон) составила ~6000 т.т., что соответствует удельной эффективности ~25600 т.т./м. Эта величина на 25–30% превышает аналогичное значение для ПКК 40 мкм [25]. На основании полученных экспериментальных данных построили также зависимость скорости разделения на ПКК от средней линейной скорости газа носителя. Скорость разделения  $V$  (т.т./с) вычисляли по уравнению:  $V_i = N_i/t_i$ , где  $N_i$  и  $t_i$  соответственно число т.т. и время удерживания для пика *n*-додекана при каждой линейной скорости  $U_i$ . Полученные зависимости скорости разделения от линейной скорости газа носителя  $U$  приведены на рис. 4. Как видно, при

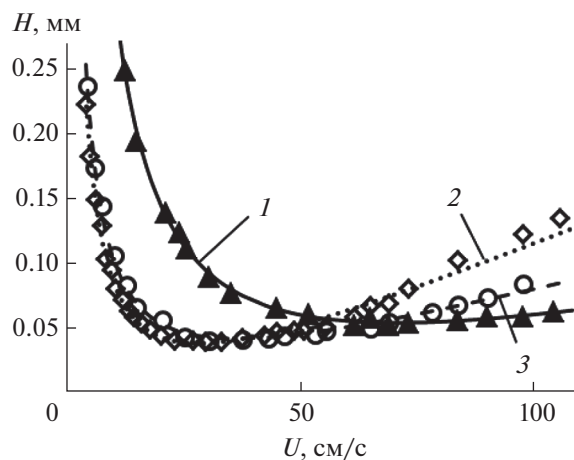
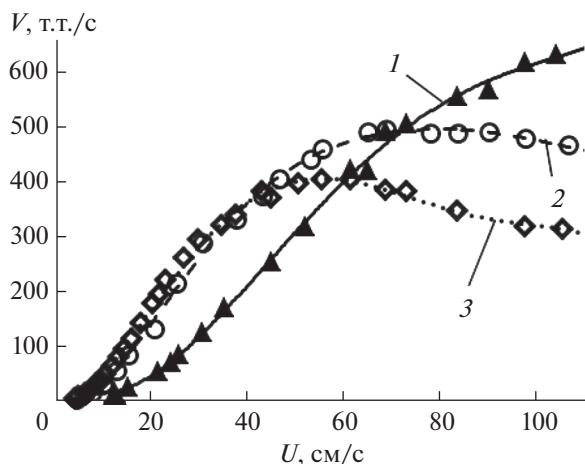


Рис. 3. Зависимость ВЭТТ ( $H$ ) от линейной скорости газа-носителя ( $U$ ) для поликапиллярной колонки с капиллярами 25 мкм с неподвижной фазой OV-5 (0.1 мкм) по *n*-додекану для гелия (1), аргона (2) и азота (3).

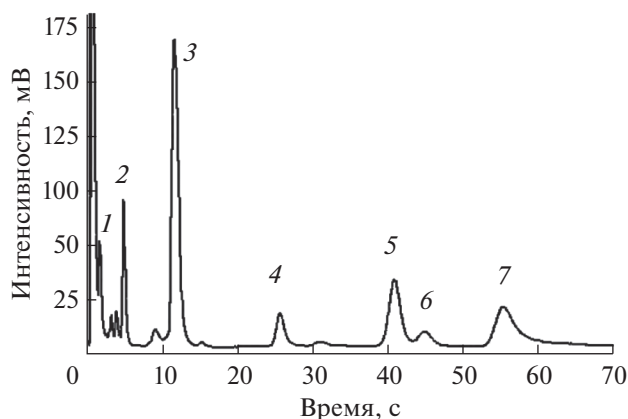
использовании аргона или азота зависимости  $V$  от  $U$  имеют выраженные максимумы, в которых значения  $V$  равны 406 и 497 т.т./с соответственно, при линейных скоростях, равных примерно 56 и 69 см/с, или потоке примерно 170 и 220 см<sup>3</sup>/мин соответственно. Для гелия зависимость имеет вид плавно нарастающей кривой, при этом максимально возможное значение скорости разделения  $V$ , по-видимому, лежит в области более высоких линейных скоростей газа-носителя, чем удалось создать в данной работе. Таким образом, максимальная скорость разделения при использовании гелия, достигнутая в данном исследовании, составляет величину 630 т.т./с, но, по-видимому, может быть увеличена за счет применения более высокой линейной скорости газа-носителя (более 105 см/с). Необходимо подчеркнуть, что среднюю линейную скорость газа-носителя, при которой наблюдается максимальная величина параметра  $V$ , автор работы [32] определяет как *максимальную практическую линейную скорость* газа-носителя. Экспериментальные значения этого параметра для ПКК 25 мкм для азота и аргона приведены выше.

Следует отметить некоторые особенности ПКК 25 мкм, которые необходимо учитывать при работе с ними. Поскольку измеренное в работе минимальное значение ВЭТТ для них очень мало (~0.04 мм), процесс хроматографирования на этих ПКК критичен к объему и времени ввода пробы ввиду того, что необходимо сформировать очень узкую ширину зоны пробы в потоке газа-носителя. Эффективность колонок будет зависеть также от наличия мертвых объемов в аналитическом тракте, быстродействия детектора и регистрирующей системы. Ввиду меньшего диаметра





**Рис. 4.** Зависимость скорости разделения ( $V$ ) от линейной скорости газа-носителя ( $U$ ) для поликапиллярной колонки с капиллярами 25 мкм с неподвижной фазой OV-5 (0.1 мкм) по  $n$ -додекану для гелия (1), азота (2) и аргона (3).



**Рис. 5.** Хроматограмма смеси взрывчатых веществ на поликапиллярной колонке 25 мкм длиной 150 мм с неподвижной фазой OV-5 (0.125 мкм) при 140°C. Расход аргона около 100 см<sup>3</sup>/мин. Цифрами обозначены: 1 – трипероксид ацетона, 2 – нитроглицерин, 3 – 2,4-динитротолуол, 4 – 2,4,6-тринитротолуол, 5 – тетрапентаэритрит (ТЭН), 6 – примесь ТЭН, 7 – гексоген.

капилляров исследуемых ПКК по сравнению с ПКК 40 мкм для обеспечения одинакового расхода газа-носителя для них требуется существенно большее давление на входе в колонку. Для создания минимального расхода газа-носителя ~30 см<sup>3</sup>/мин для азота и аргона, необходимого для обеспечения высокой эффективности ПКК, требуется давление газа-носителя около 0.4–0.5 кг/см<sup>2</sup>, а для гелия такой минимальный расход равен ~120 см<sup>3</sup>/мин, что соответствует давлению гелия на входе 1.2 кг/см<sup>2</sup> (для этих газов для ПКК 40 мкм достаточно избыточного давления 0.2–0.25 кг/см<sup>2</sup>).

Для использования ПКК 25 мкм в составе портативных хроматографов, учитывая их высокую эффективность, имеет смысл уменьшить их длину. Показано, что уменьшение длины одной из экспериментальных колонок до 150 мм привело к уменьшению ее эффективности (по  $n$ -додекану) до ~4000 т.т., что сравнимо с максимальным числом т.т. применяемых в портативных газовых хроматографах ПКК длиной 220 мм с 40-микронными капиллярами. При этом необходимое давление на входе в ПКК при потоке аргона 100 см<sup>3</sup>/мин уменьшается до приемлемых для портативных приборов значений, равных 0.7–0.75 кг/см<sup>2</sup>. В качестве примера возможностей укороченных ПКК с капиллярами 25 мкм на рис. 5 приведена хроматограмма разделения смеси наиболее распространенных ВВ, полученная на хроматографе с ДЭЗ. Видно, что пики ВВ отделяются друг от друга и симметричны (кроме гексогена). Время разделения смеси, содержащей как легколетучие, так и тяжелые компоненты (тетранитропентаэритрит (ТЭН) и гексоген), составляет около 1 мин.

\*\*\*

Таким образом, применение модифицированного статического метода нанесения НФ [23] обеспечивает приготовление высокоэффективных газохроматографических прямых ПКК с диаметром капилляров 25 мкм длиной 200–250 мм с НФ OV-5. Показано, что для таких ПКК характерны повышенные аналитические характеристики по сравнению с ПКК с капиллярами 40 мкм. На примере анализа смеси взрывчатых веществ показана их высокая селективность. С учетом приемлемых эксплуатационных характеристик эти ПКК пригодны для применения в портативных газовых хроматографах. Их использование обеспечит существенное совершенствование аналитических характеристик портативных газовых хроматографов, включая разрабатываемую нами серию приборов ЭХО широкого назначения [33].

*Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной программы фундаментальных исследований СО РАН (проекты № 0385-2018-0014, № 0331-2019-0029, № 0331-2018-0009).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грузнов В.М., Шишмарев А.Т., Филоненко В.Г., Балдин М.Н., Науменко И.И. Экспрессный анализ объектов окружающей среды с применением портативных газовых хроматографов и поликапиллярных колонок // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 9. С. 957. (Gruznov V.M., Shishmarev A.T., Filonenko V.G., Baldin M.N., Naumenko I.I. Rapid analysis of environmental samples using portable gas chromatographs and polycapillary columns // J. Anal. Chem. 1999. V. 54. № 9. P. 850.)

2. Балдин М.Н., Грузнов В.М. Портативный газовый хроматограф с воздухом в качестве газа-носителя для определения следов взрывчатых веществ // Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. № 11. С. 1117. (Baldin M.N., Gruznov V.M. A portable gas chromatograph with air carrier gas for the determination of explosive traces // J. Anal. Chem. 2013. V. 68. № 11. P. 1002.)  
<https://doi.org/10.7868/S0044450213110029>
3. Грузнов В.М., Балдин М.Н., Науменко И.И., Карташов Е.В., Прямов М.В. Портативная газовая хроматография с пассивными концентраторами для экспрессной геохимической съемки по ароматическим углеводородам / Химический анализ в геологии и геохимии / Под ред. Аношина Г.Н. Новосибирск: "Гео", 2016. С. 555.
4. Малышева А.О., Балдин М.Н., Грузнов В.М., Блинова Л.В. Внелабораторный экспрессный газохроматографический способ анализа выдыхаемого человеком воздуха с автоматизированной градуировкой // Аналитика и контроль. 2018. Т. 22. № 2. С. 177. (Malysheva A.O., Baldin M.N., Gruznov V.M., Blinova L.V. Non-laboratory express gas-chromatographic method of human breath analysis with automated graduation // Analitika i Kontrol. 2018. V. 22. № 2. P. 177.)  
<https://doi.org/10.15826/analitika.2018.22.2.007>
5. Переносной газовый хроматограф ГХС-02П. URL: <http://www.sibel.info/ru/gas-chromatographs/gcs-02f.html> (февраль 2022).
6. Изделие "Шпинат-М1". Руководство по эксплуатации. Смоленск: издательство ФГУП "СПО "Аналитприбор", 2006. 10 с.
7. Buryakov I.A. Express analysis of explosives, chemical warfare agents and drugs with multicapillary column gas chromatography and ion mobility increment spectrometry // J. Chromatogr. B. 2004. V. 800, P. 75.  
<https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2003.10.064>
8. 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. V. 66. № 4. P. 225.  
<https://doi.org/10.1080/03067319708028366>
9. 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.
10. 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. V. 1214. P. 143.  
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.10.050>
11. 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.  
<https://doi.org/10.1007/s00216-010-3798-1>
12. 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. V. 397. P. 2385.  
<https://doi.org/10.1007/s00216-010-3798-1>
13. Hauschild A.-C., Schneider T., Pauling J., Rupp K., Jang M., Baumbach J.I., Baumbach J. Computational methods for metabolomic data analysis of ion mobility spectrometry data – Reviewing the state of the art // Metabolites. 2012. V. 2. P. 733.  
<https://doi.org/10.3390/metabo2040733>
14. Garrido-Delgado R., Dobao-Prieto M. del Mar, Arce L., Valcarcel M. Determination of volatile compounds by GC-IMS to assign the quality of virgin olive oil // Food Chem. 2015. V. 187. P. 572.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.04.082>
15. Márquez-Silleroa I., Cárdenasa S., Sielemann St., Valcárcela M. On-line headspace-multicapillary column-ion mobility spectrometry hyphenation as a tool for the determination of off-flavours in foods // J. Chromatogr. A. 2014. V. 1333. P. 99.  
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.01.062>
16. Xie Z., Sielemann St., Schmidt H., Baumbach J.I. Ion mobility spectrometry coupled to multi capillary column // Int. J. Ion Mobility Spectrom. 2000. V. 4. № 1. P. 77.
17. Baumbach J.I., Sielemann St., Xie Z., Schmidt H. Detection of the gasoline components methyl tert-butyl ether, benzene, toluene, and m-xylene using ion mobility spectrometers with a radioactive and uv ionization source // Anal. Chem. 2003. V. 75. P. 1483.  
<https://doi.org/10.1021/ac020342i>
18. Range of Products. URL: <http://mcc-chrom.com/catalogue> (февраль 2022)
19. Sacks R.D. High-speed gas chromatography / Modern Practice of Gas Chromatography. 4th Ed. / Eds. Grob R.L., Barry E.F. Wiley & Sons, 2004. P. 229.
20. Науменко И.И., Ефименко А.П. Измерение относительной дисперсии диаметров капилляров многоканальных трубок хроматографическим методом // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 4. С. 73.
21. Науменко И.И., Соболева В.К. Приготовление поликапиллярных колонок с полиметилфенилсилоксановыми неподвижными фазами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 5. С. 591.
22. Науменко И.И., Ефименко А.П., Балдин М.Н., Грузнов В.М. Система ускоренного ввода пробы в хроматографическую колонку // Датчики и системы. 2013. № 11. С. 51.
23. Солдатов В.П., Ефименко А.П., Науменко И.И., Чертилина Л.Н. Способ нанесения неподвижной фазы на внутреннюю поверхность капиллярной колонки А.с. СССР № 1659838. Заявка 4156673/25 от 04.12.1986, опубл. 30.06.1991.
24. Ефименко А.П., Науменко И.И., Соболева В.К. Эффективность поликапиллярных колонок // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 3. С. 1. (Efimenko A.P., Naumenko I.I., Soboleva V.K. Efficiency of multicapillary columns // Russ. J. Phys. Chem. 2007. V. 81. P. 410.)  
<https://doi.org/10.1134/S003602440703020X>

25. *Сидельников В.Н., Патрушев Ю.В.* Поликапиллярная хроматография // Рос. хим. журн. 2003. Т. XLVII. № 1. С. 23.
26. *Яшин Я.И., Яшин А.А.* Миниатюризация газохроматографических приборов // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 9. С. 794.
27. *Балдин М.Н., Горохов А.Ф., Киле А.Н., Рыболовлев В.Г.* Фильтр для очистки газа. Патент РФ № 2207563 Заявка 2001121951/28 от 03.08.2001, опубл. 27.06.2003.
28. *Cooke W.S.* Multicapillary columns: An idea whose time has come // Today Chemist At Work. 1996. V. 5. № 1. P. 16.
29. *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. <https://doi.org/10.1021/ac970410e>
30. *Lobinski R., Sidelnikov V., Patrushev Y., Rodriguez I., Wasik A.* Multicapillary column gas chromatography with element-selective detection // Trends Anal. Chem. 1999. V. 18. № 7. P. 449. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(99\)00119-3](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(99)00119-3)
31. *Rosenkranz B., Bettmer J.* Rapid separation of elemental species by multicapillary GC // Anal. Bioanal. Chem. 2002. V. 373. P. 461. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1331-x>
32. *Hinshaw J.V.* Practical gas chromatography // LC GC Asia Pac. 2013. V. 16. № 4. P. 22. [https://www.researchgate.net/publication/286655912\\_Practical\\_Gas\\_Chromatography](https://www.researchgate.net/publication/286655912_Practical_Gas_Chromatography)
33. *Грузнов В.М., Балдин М.Н., Макасы А.Л., Титов Б.Г.* Развитие в России методов обнаружения взрывчатых веществ // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 11. С. 1236. (*Gruznov V.M., Baldin M.N., Makas A.L., Titov B.G.* Progress in methods for the identification of explosives in Russia // J. Anal. Chem. 2011. V. 66. № 11. P. 1121.) <https://doi.org/10.1134/S1061934811110074>