

## Подбор параметров поликапиллярной колонки для портативных газоанализаторов по индексам Ковача

\*А.П. Ефименко<sup>1</sup>, И.И. Науменко<sup>2</sup>, Е.В. Кириллова<sup>3</sup>, А.А. Шорохов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ООО «Мультихром», Российская Федерация, 630117, г. Новосибирск, ул. Арбузова, 4а, корп. 1

<sup>2</sup>Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 3

<sup>3</sup>ФГУП «СПО «Аналитприбор», Российская Федерация, 214031, г. Смоленск, ул. Бабушкина, 3

\*Адрес для переписки: Ефименко Александр Павлович, E-mail: mail@mcc-chrom.com

Поступила в редакцию 13 сентября 2021 г., после исправления – 11 ноября 2021 г.

Короткие прямые поликапиллярные колонки (ПКК) позволяют проводить быстрые газохроматографические разделения, однако их ограниченная эффективность требует тщательного подбора ПКК при анализе многокомпонентных смесей. Поэтому при решении конкретной аналитической задачи актуально предварительно оценить возможность разделения целевых веществ, опираясь на доступные сведения об их характеристиках, в частности, на индексы удерживания ( $RI$ ). В настоящей работе приведен пример подбора ПКК и условий хроматографирования для разделения смесей взрывчатых веществ (ВВ) на неподвижных фазах (НФ) OV-5 и SE-54, выбранных нами из-за того, что известные индексы удерживания ВВ в основном определены на НФ подобного состава. Для нахождения соответствия индексов удерживания целевых веществ с их фактором удерживания  $k$  на исследуемых ПКК экспериментально были определены времена удерживания  $n$ -алканов  $C_{10}$ – $C_{19}$  при различных температурах колонок, после чего построены зависимости рассчитанных  $\ln k$  от числа атомов углерода  $m$  в  $n$ -алканах  $C_m H_{2m+2}$  и аппроксимацией линейной функцией  $\ln k = a + bm$  для каждой температуры найдены коэффициенты аппроксимации  $a$  и  $b$ . Откуда легко можно было вычислить факторы удерживания целевых веществ по их  $RI$ , считая, что  $RI = m \cdot 100$ , а также оценить эффективность ПКК, достаточную для разделения соседних пиков целевых веществ с необходимой степенью разделения. На основании полученных уравнений рассчитаны факторы удерживания ВВ для ПКК при разных температурах и оценена необходимая эффективность для разделения соседних пиков. Экспериментально определенные для некоторых ВВ факторы удерживания на ПКК с исследуемыми НФ при 140 °С оказались достаточно близки к теоретически рассчитанным. В дальнейшем подобный подход может быть использован для прогноза возможности газохроматографического разделения смесей опасных веществ или соединений, обращение с которыми имеет законодательные ограничения.

**Ключевые слова:** экспрессная газовая хроматография, поликапиллярные колонки, подбор хроматографических колонок, индексы удерживания, взрывчатые вещества.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2022, vol. 26, no. 1, pp. 49-56

DOI: 10.15826/analitika.2022.26.1.003

## Selection of the parameters of a multicapillary column for portable gas analyzers by Kovach indices

\*A.P. Efimenko<sup>1</sup>, I.I. Naumenko<sup>2</sup>, E.V. Kirillova<sup>3</sup>, A.A. Shorokhov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Multichrom Ltd., Arbusova str. 4a, b. 1, Novosibirsk, 630117, Russian Federation

<sup>2</sup>Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Koptyga 3, Novosibirsk, 630090, Russian Federation

<sup>3</sup>«SPO «Analitpribor», Babushkina str. 3, Smolensk, 214031, Russian Federation

\*Corresponding author: Aleksander P. Efimenko, E-mail: mail@mcc-chrom.com

Submitted 13 September 2021, received in revised form 11 November 2021

Short straight multicapillary columns (**MCC**) allow for fast gas chromatographic separation. However, their limited efficiency makes it difficult to use them for the analysis of multicomponent mixtures. Therefore, it is important to preliminarily evaluate the possibility of separation of target substances, based on the available information about their characteristics, in particular, by retention indices (*R<sub>I</sub>*). The paper provides an example of the choice of MCC and chromatographic conditions for the separation of explosives in stationary phases OV-5 and SE-54. To find the correspondence of the retention indices of the target substances with their retention factors *k* on the studied MCCs, the retention times of C<sub>10</sub>–C<sub>19</sub> n-alkanes were experimentally determined at different column temperatures. Then the dependences of the calculated  $\ln k$  on the quantity of carbon atoms *m* in n-alkanes C<sub>*m*</sub>H<sub>2*m*+2</sub> were plotted and approximated by linear functions  $\ln k = a + bm$  and their coefficients *a* and *b* were found for each temperature. From where, it was easy to calculate the retention factors of the target substances by their *R<sub>I</sub>*, assuming that  $R_I = m \cdot 100$ , as well as to estimate the MCC efficiency required to separate neighboring peaks to obtain the desired level of separation. Based on the obtained equations, the explosives retention factors for MCCs at different temperatures were calculated and their required efficiency for separating adjacent peaks was estimated. The retention factors experimentally determined for some explosives on the MCCs at 140 °C turned out to be quite close to the theoretically calculated ones. In the future, the similar approach can be used to predict the possibility of gas chromatographic separation of mixtures of dangerous substances such as narcotic drugs.

**Key words:** fast gas chromatography, multicapillary column, chromatographic column selection, retention indices, explosives.

## ВВЕДЕНИЕ

В портативных поликапиллярных газовых хроматографах (**ГХ**) серии «ЭХО» (ИНГГ СО РАН) [1, 2], ГХС-02П (ООО «Сибел», г. Новосибирск) [3] и «Шпинат М1» [4] (СПО «Аналитприбор», г. Смоленск) для определения следовых количеств органических веществ, в том числе и взрывчатых веществ (**ВВ**), в качестве разделительного элемента использована короткая прямая поликапиллярная колонка (**ПКК**), которая обеспечивает быстрое разделение пробы в течение нескольких десятков секунд. Применяемые ПКК длиной 20–25 см имеют эффективность, ограниченную 2500–4200 теоретическими тарелками (т.т.), что не достаточно для разделения сложных смесей, поэтому использование коротких ПКК наиболее перспективно в составе газовых хроматографов совместно с селективными детекторами [2, 5, 6].

Расширение перечня целевых веществ, определяемых портативными ГХ, возможно при тщательном подборе ПКК ввиду вышеупомянутой ограниченной эффективности. При этом целесообразно при выборе ГХ колонки для решения какой-либо аналитической задачи первоначально использовать доступные сведения о разделении целевых веществ. Такой информацией, в частности, являются индексы удерживания Ковача *R<sub>I</sub>*.

Известно, что индексы удерживания *R<sub>I</sub>* являются важными хроматографическими параметрами с достаточно хорошей межлабораторной воспроизводимостью [7]. В настоящее время значения *R<sub>I</sub>* на стандартных неподвижных фазах определены для более 70000 органических соединений [8]. Обычно индексы удерживания используют для идентификации неизвестных веществ, в настоящей статье они применены для подбора колонок. Аналогичный подход для подбора колонок использован в работе [9] для насадочных колонок и в [10] для насадочных и капиллярных колонок при разделении сравнительно простых смесей, и авторами получены оригинальные уравнения для условий выбора.

Следует отметить, что ПКК имеют особенности, которые несвойственны обычным капиллярным и насадочным колонкам, например, зависимость эффективности и фактора удерживания от направления потока газа-носителя и перепада давления на колонке [11]. ПКК являются сравнительно новым типом колонок и их свойства недостаточно изучены. Статья посвящена расчетному подбору типа ПКК для разделения смесей ВВ, опираясь на известные индексы удерживания и сопоставлению результатов расчета с экспериментальными данными.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Прямые ПКК длиной 220 мм с неподвижными фазами (НФ) SE-54 (5%-фенил-1%-винил-94%-метилполисилоксан) (Supelco) и OV-5 (5%-фенил-95%-метилполисилоксан) (OHIO Valley) с толщиной пленки 0.2 мкм предоставлены ООО «Мультихром», диаметр отдельных капилляров составлял около 40 мкм, количество капилляров – 1261. Хроматографические измерения выполнены на двух модернизированных хроматографах Цвет-500М. Один из них был снабжен серийным пламенно-ионизационным детектором, оригинальным устройством быстрого ввода пробы, описанным ранее [12], и оригинальным электрометрическим усилителем с постоянной времени 5 мс. На нем проводили хроматографические измерения, связанные с н-алканами, и определение факторов удерживания ВВ при 140 °С. Управление вводом пробы, запись и обработку хроматограмм на персональном компьютере осуществляли с помощью программы «Хромкод» (ООО «Мультихром», г. Новосибирск). На втором хроматографе, снабженном устройством ввода пробы с делением потока, оригинальным детектором электронного захвата (**ДЭЗ**), работающим в режиме постоянного тока с автоматическим управлением частотой анодных импульсов, и электрометром с постоянной времени 0.1 с, управляемым программой Хром (ООО Сибел, г. Новосибирск), проводили хроматографирование смесей ВВ.

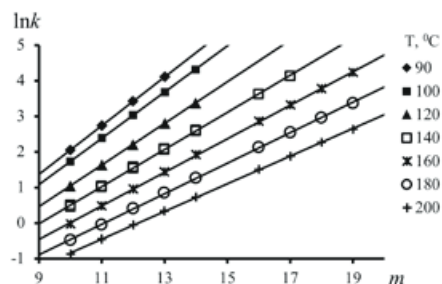
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Списки наиболее используемых в настоящее время ВВ, в том числе при организации терактов, приведены в ряде монографий [13, 14]. Следует отметить, что значительная часть ГХ исследований ВВ выполнена на капиллярных и наполненных колонках с силиконовыми неполярными фазами (НФ), представляющими собой 5%-фенил-95%-метилполисилоксан, например с НФ с торговыми названиями DB-5 и RTx-5 [15]. Поэтому экспериментальные исследования в данной работе проводили на ПКК с НФ OV-5, имеющей аналогичный состав, и на колонке с НФ SE-54 с близким химическим составом. В табл. 1 представлен список наиболее распространенных ВВ, подлежащих разделению, их некоторые физико-химические характеристики и индексы удерживания на НФ данного состава [8], на который и будем ориентироваться в дальнейшем.

Для нахождения соответствия индексов удерживания целевых веществ, приведенных в табл. 1, с их фактором удерживания на конкретных ПКК с НФ OV-5 и SE-54 были проведены измерения времени удерживания  $t$   $n$ -алканов (от  $n$ -декана до  $n$ -нанодекана) при различных температурах колонки. Мертвое время ( $t_0$ ) считали равным времени выхода пика метана на этих колонках в условиях эксперимента. Факторы удерживания ( $k$ ) вычисляли по уравнению:

$$k = \frac{t}{t_0} - 1. \quad (1)$$

После этого строили зависимость  $\ln k$  от числа атомов углерода  $m$  в  $n$ -алканах  $C_m H_{2m+2}$  для каждой температуры. Хорошо известно, что для равновесной хроматографии характерна линейная зависимость



**Рис. 1.** Экспериментальные зависимости логарифма фактора удерживания  $n$ -алканов от числа атомов углерода  $m$  при различных температурах для ПКК с НФ SE-54 (0.2 мкм).

**Fig. 1.** Experimental dependences of the logarithm of the retention factor of  $n$ -alkanes on the quantity of carbon atoms  $m$  at different temperatures for MCC with SE-54 (0.2  $\mu$ m).

между этими параметрами [16, 17]. Полученные экспериментальные зависимости  $\ln k$  от  $m$  для ПКК с НФ SE-54 приведены на рис. 1. Аппроксимацией линейной функцией при каждой температуре ( $T, ^\circ C$ ) находили коэффициенты аппроксимации  $a$  и  $b$ :

$$\ln k = a + bm. \quad (2)$$

Аналогичные зависимости получены при тех же температурах и для ПКК с НФ OV-5. В табл. 2 приведены рассчитанные по уравнению коэффициенты  $a$  и  $b$  для ПКК с обеими НФ при разных температурах. Для сравнения в таблице также представлены значения коэффициента  $b$ , рассчитанные на основании данных из работы [18], полученных при хроматографировании углеводородов на капиллярной колонке с НФ SE-54.

**Таблица 1**

Физико-химические характеристики основных ВВ и их индексы удерживания на хроматографических колонках с НФ DB-5 и RTx-5.

**Table 1**

Characteristics of the basic explosives and their retention indices on chromatographic columns with stationary phases DB-5 or RTx-5.

Вещество	Молекулярная масса, у.е./ температура кипения, $^\circ C$	$R_I$	Условия хроматографирования
Этиленгликольдинитрат (ЭГДН)	152/197*	1034 ÷ 1051	изотерма, 140 $^\circ C$
Триперекись ацетона (ТАТП, ТАТР)	222/>150	1105 ÷ 1128	программирование
Диэтиленгликольдинитрат (ДЭГДН)	196/244*	1351 ÷ 1357 1332 ÷ 1344	изотерма, 140 $^\circ C$ программирование
Нитроглицерин (НГ, NG)	227/>50*	1365 ÷ 1373	изотерма, 140 $^\circ C$
2,4-Динитротолуол (2,4-ДНТ; 2,4-DNT)	182/300*	1549 ÷ 1550	изотерма, 140 $^\circ C$
2,4,6-Тринитротолуол (2,4,6-ТНТ; 2,4,6-TNT)	227/>240*	1707 ÷ 1714	изотерма, 140 $^\circ C$
Тетранитропентаэритрит (ТЭН, PETN)	316/-**	1785 ÷ 1813	изотерма 140 $^\circ C$
Гексоген (RDX)	222/-**	1859 ÷ 1891	изотерма, 140 $^\circ C$
Тетрил (Tetryl)	287/-**	2100 ÷ 2113	программирование

**Примечание:** \* – с разложением; \*\* – разлагается до начала кипения.

**Таблица 2**

Рассчитанные коэффициенты  $a$  и  $b$  уравнения  $\ln k = a + bm$  для поликапиллярных колонок с 0.2 мкм НФ OV-5 и SE-54 при различных температурах и сравнительные значения параметра  $b$  для капиллярной колонки с НФ SE-54 [18].

**Table 2**

Calculated parameters  $a$  and  $b$  of the equation  $\ln k = a + bm$  for multicapillary columns with 0.2  $\mu\text{m}$  OV-5 or SE-54 at different temperatures and comparative values of the parameter  $b$  for a capillary column with SE-54 [18]

Температура, °C	OV-5		SE-54		$b$ (SE-54)[18]
	$a$	$b$	$a$	$b$	
90	-4.732	0.676	-4.793	0.685	0.594
100	-4.712	0.637	-4.775	0.65	0.569
120	-4.723	0.58	-4.804	0.585	0.522
140	-4.709	0.517	-4.726	0.523	0.479
160	-4.683	0.465	-4.705	0.472	0.440
180	-4.447	0.405	-4.76	0.429	0.409
200	-4.276	0.354	-4.727	0.339	0.373

Видно, что экспериментально определенные коэффициенты  $b$  для ПКК с НФ OV-5 и SE-54 достаточно близки между собой, но заметно отличаются от значений, полученных для стационарной фазы SE-54 на капиллярной колонке. Так как величина  $b$  отражает термодинамические характеристики взаимодействия сорбата с НФ [17], следует ожидать и различия в экспериментальных параметрах удерживания веществ на ПКК от аналогичных значений параметров, приводимых в публикациях при использовании капиллярных колонок.

Так как фактор удерживания пропорционален отношению объемов неподвижной и подвижной фаз легко показать, что отношение факторов удерживания для полых колонок с разными диаметрами капилляров и толщинами пленки НФ подчиняется уравнению

$$\frac{k(h_1, d_1)}{k(h_2, d_2)} = \frac{h_1 d_2}{h_2 d_1}, \quad (3)$$

где  $k(h_1, d_1)$  и  $k(h_2, d_2)$  – факторы удерживания,  $h_1$  и  $h_2$  – толщины пленки НФ,  $d_1$  и  $d_2$  – диаметры капилляров соответственно колонок 1 и 2.

Индекс удерживания Ковача определяемого вещества равен умноженному на 100 числу атомов углерода ( $m$  в уравнении (2)) гипотетического  $n$ -алкана, имеющего такое же время удерживания, что и определяемое вещество. Таким образом, экспериментально определив для ПКК с 40 мкм капиллярами и пленкой НФ толщиной 0.2 мкм параметры  $a$  и  $b$ , можно рассчитать фактор удерживания  $k$  на ПКК с диаметром капилляров  $d$  и толщиной пленки  $h$  для любого вещества, зная его индекс удерживания  $RI$  согласно уравнению

$$\ln k = \ln\left(\frac{h}{0.2} \frac{40}{d}\right) + a + b \frac{RI}{100}. \quad (4)$$

где  $h$  и  $d$  толщина пленки НФ и диаметр капилляров ПКК в мкм.

Вначале проведем оценку диапазона фактора удерживания веществ, анализируемых за ограниченное время в изотермическом режиме на прямой ПКК,

который можно назвать *рабочим диапазоном колонки*. Длина прямых ПКК, применяемых в портативных ГХ, не превышает 25 см, при обычных расходах газа-носителя (30-60 мл/мин) мертвое время ( $t_0$ ) на них составляет  $0.5 \pm 1$  с. Для максимального времени разделения, принятого нами за 60 с, максимально допустимый фактор удерживания при  $t_0 = 0.5$  с равен  $k_{max} = (60 - t_0)/t_0 \approx 120$ . Минимальный фактор удерживания примем равным 5, что соответствует (при принятом минимальном  $t_0 = 0.5$  с) времени выхода хроматографического пика равным  $\sim 3$  с, пики с меньшим временем выхода, как правило, накладываются на пик растворителя или пик кислорода из воздуха (в детекторе ДЭЗ) и с трудом поддаются обработке. Таким образом, принятый нами рабочий диапазон для фактора удерживания находится между 5 и 120 единицами. Еще одним ограничением для портативных приборов является температура термостата колонки, в нашем рассмотрении допустимы температуры от 50 до 200 °C. Температуру ниже 50 °C практически сложно поддерживать, а при температуре выше 200 °C значительно возрастает энергопотребление портативного прибора. Отметим, что применение режима программирования температуры колонки в портативных газовых хроматографах, оснащенных ПКК, не предусмотрено.

Рабочий диапазон индексов удерживания для ПКК можно определить из уравнений:

$$\begin{aligned} \ln k_{min} &= a + b m_{min} \text{ и} \\ \ln k_{max} &= a + b m_{max}. \end{aligned} \quad (5)$$

Откуда следует, что:

$$(m_{max} - m_{min}) = \frac{1}{b} \ln \frac{k_{max}}{k_{min}} \quad (6)$$

или, соответственно, для диапазона индексов удерживания  $\Delta RI$ :

$$\Delta RI = \frac{100}{b} \ln \frac{k_{max}}{k_{min}}. \quad (7)$$

Из уравнения (7) видно, что рабочий диапазон индексов удерживания разделяемых веществ растет с повышением температуры вследствие уменьшения параметра  $b$  с ростом температуры. Расчет по уравнению (7) показывает, что при максимальной температуре 200 °C величина  $\Delta RI$  для прямой ПКК с НФ OV-5 составляет 898. Так как разность  $RI$  целевых веществ, приведённых в табл. 1, составляет ~1080, очевидно, что при заданных ограничениях и в изотермическом режиме анализ всех веществ на одной такой колонке невозможен. Поэтому для разделения смесей этих веществ предлагается использовать две ПКК, работающих при разных температурах.

Графическое представление рабочих диапазонов  $k$  и  $RI$  для ПКК с 0.2 мкм НФ OV-5, полученное с помощью программы *Excel*, приведено на рис. 2. При расчетах использовали ранее определенные значения коэффициентов  $a$  и  $b$ . Рабочий диапазон логарифмов факторов удерживания ограничен пунктирными линиями. Рассматриваемую смесь можно разделить на двух ПКК с 0.2 мкм НФ OV-5 с температурами 100 °C для ВВ с  $RI$  от 992 до 1491 и 180 °C для ВВ с  $RI$  от 1495 до 2280. Отметим, что ПКК были выбраны с одинаковой толщиной пленки НФ чтобы упростить обслуживание газоанализаторов.

Теперь оценим эффективность колонки, необходимую для разделения целевых веществ на выбранных ПКК при температурах 100 и 180 °C. Степень разделения  $R$  двух хроматографических пиков гауссовской формы равна отношению расстояния между максимумами выбранных соседних пиков к полусумме их ширин у основания [19]:

$$R = \frac{t_2 - t_1}{(w_{b1} + w_{b2})/2}, \quad (8)$$

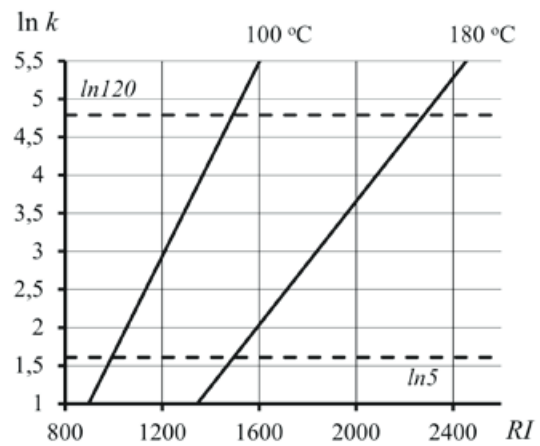
где  $t_1$  и  $t_2$  – времена удерживания, а  $w_{b1}$  и  $w_{b2}$  – ширины у основания первого и второго пика соответственно. Учитывая, что времена удерживая  $t_i = t_0(k_i + 1)$ , а эффективность ГХ колонки  $N_i = 16(t_i/w_{bi})^2$  [19] и, считая, что эффективность колонки  $N$  по соседним пикам одинакова, из выражения (8) легко получить:

$$N = 4R^2 \left( \frac{k_1 + k_2 + 2}{k_2 - k_1} \right)^2. \quad (9)$$

Зная факторы удерживания веществ  $k_1$  и  $k_2$ , по уравнению (9) можно оценить эффективность колонки, достаточную для разделения этой пары веществ с заданной степенью разделения  $R$ .

Факторы удерживания веществ  $k_i$  можно рассчитать из выражения (4) по их индексам удерживания  $RI_i$  по уравнению:

$$k_i = \exp\left(a + b \frac{RI_i}{100}\right), \quad (10)$$



**Рис. 2.** Зависимость логарифма фактора удерживания от  $RI$  для ПКК с НФ OV-5 (0.2 мкм) для температур колонки 100 и 180 °C.

**Fig. 2.** Dependence of the logarithm of the retention factor on  $RI$  for MCC with OV-5 (0.2 μm) for column temperatures of 100 and 180 °C.

где параметры  $a$  и  $b$  определены выше, первый член выражения (4) для исследуемых ПКК с 0.2 мкм пленкой НФ и 40 мкм капиллярами равен 0.

В расчетах по уравнению (10) использовали средние значения  $RI$  для ВВ, полученные из данных табл. 1, и считали их независимыми от температуры. В табл. 3 приведены полученные в результате расчетные факторы удерживания некоторых ВВ на ПКК с НФ OV-5 (0.2 мкм)  $k_{OV-5}$  и эффективности в т.т. ( $N$ ), необходимой для разделения соседних хроматографических пиков (данного пика со следующим) со степенью разделения  $R=1$ , вычисленные по формуле (9).

**Таблица 3**

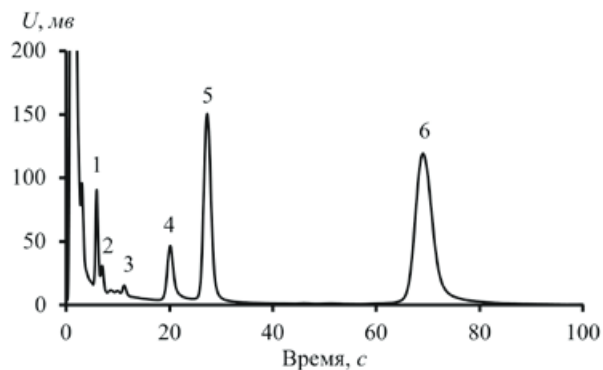
Усредненные значения индексов удерживания ВВ на НФ типа DB-5, вычисленные факторы удерживания этих ВВ на ПКК с 0.2 мкм OV-5 и эффективность ПКК, необходимая для разделения соседних хроматографических пиков

**Table 3**

Average values of retention indices of explosives on columns with a stationary phase of the DB-5 type, calculated retention factors of these explosives on a multicapillary column with 0.2 μm OV-5, and column efficiency required to separate adjacent chromatographic peaks

Вещество	$RI$ (среднее значение)	$k_{OV-5}$		$N$ , т.т.
		100 °C	180 °C	
ЭГДН	1041	6.8	–*	90
ТАТП	1116	11.0	–	11
ДЭГДН	1341	46.1	–	668
НГ	1366	54.0	–	15
2,4-ДНТ	1550	174.4	6.2	52
2,4,6-ТНТ	1710	–*	11.8	135
ТЭН	1799	–	17.1	189
Гексоген	1875	–	23.3	22
Тетрил	2106	–	59.3	

**Примечание:** \* – измерения в данных условиях не проводили.

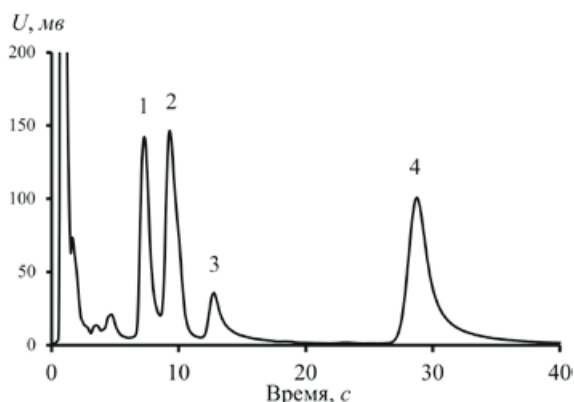


**Рис. 3.** Хроматограмма смеси ВВ на ПКК с OV-5 (0.2 мкм) при 100 °С, газ-носитель – аргон, детектор ДЭЗ. Пики: 1 – ТАТП (продукт распада), 2 – ТАТП, 3 – 4-нитротолуол, 4 – НГ (продукт распада), 5 – НГ, 6 – ДНТ.

**Fig. 3.** Chromatogram of an explosives on a MCC with OV-5 (0.2 μm) at 100 °C use electron capture detector. The carrier gas is argon. Peaks: 1 – TATP degradation product, 2 – TATP, 3 – NT, 4 – NG degradation product, 5 – NG, 6 – DNT.

Таким образом, для ГХ разделения приведенных в таблице 3 ВВ друг от друга со степенью разделения  $R = 1$  в выбранных условиях анализа достаточно эффективности хроматографической колонки менее 1000 т.т., что может обеспечить прямая ПКК если аппаратный вклад в дисперсию ГХ пиков не окажется слишком большим.

Экспериментальная проверка показала правомерность подобного подхода. На рис. 3 и 4 приведены хроматограммы разделения на этой ПКК смесей ВВ при двух выбранных температурах при использовании детектора электронного захвата. Следует отметить, что некоторые ВВ дают на хроматограммах несколько пиков вследствие термического распада основного вещества. Установлено, что



**Рис. 4.** Хроматограмма смеси ВВ на ПКК с OV-5 (0.2 мкм) при 180 °С, газ-носитель - аргон. Пики: 1 – ТНТ, 2 – ТЭН, 3 – гексоген, 4 – тетрил. Детектор ДЭЗ.

**Fig. 4.** Chromatogram of an explosives on a MCC with OV-5 (0.2 μm) at 180 °C use electron capture detector. The carrier gas is argon. Peaks: 1 – TNT, 2 – PETN, 3 – RDX, 4 – tetryl.

количество и амплитуды дополнительных пиков зависят от температуры испарителя хроматографа и термостата колонок. Видно, что в обоих случаях наблюдается полное разделение смесей ВВ. Однако, из приведенных экспериментальных данных нам не удалось рассчитать факторы удерживания компонент смесей, ввиду сложности определения на данном хроматографическом стенде величины мертвого времени (оцененного нами значением менее 0.7 с), из-за использования ручного запуска записи хроматограммы после ввода пробы в испаритель.

По этой причине экспериментальные факторы удерживания для некоторых ВВ были определены на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором и устройством быстрого ввода пробы [12] с высокой точностью времени дозирования пробы в колонку с автоматическим запуском записи хроматограммы в момент начала ввода газообразной пробы в колонку. Измерения выполнены для обеих исследуемых колонок с НФ OV-5 и SE-54 при температуре 140 °С, при которой определены большинство индексов Ковача для целевых веществ. Мертвое время для каждой колонки считали равным времени удерживания метана, измеренным в условиях хроматографирования. В табл. 4 приведены вычисленные из экспериментов факторы удерживания ВВ, а также факторы удерживания этих веществ, рассчитанные на основании средних индексов Ковача, приведенных в табл. 3. Видно, что для обеих ПКК экспериментально определенные значения факторов удерживания достаточно близки к рассчитанным по индексам удерживания, отличаясь в меньшую сторону в среднем на 12 и 3 % для НФ OV-5 и SE-54 соответственно. Это отличие возможно объяснить тем, что НФ в исследуемых ПКК менее полярны, чем НФ в капиллярных колонках, что подтверждается, например, тем, что пик 2,4,6-ТНТ выходит раньше пика гептадекана. Самую большую разницу значений фактора удерживания наблюдали для гексогена, вероятно, это вызвано тем, что пик гексогена состоит из наложенных и не разрешенных

**Таблица 4**

Рассчитанные факторы удерживания взрывчатых веществ  $k_{OV-5}$  и  $k_{SE-54}$  на ПКК с НФ OV-5 и SE-54 при 140 °С и соответствующие экспериментальные значения  $k_{exp}$ .

**Table 4**

The calculated retention factors for explosives  $k_{OV-5}$  and  $k_{SE-54}$  on the MCC with OV-5 and SE-54 at 140 °C and the corresponding experimental values of  $k_{exp}$

Вещество	OV-5		SE-54	
	$k_{OV-5}$	$k_{exp}$	$k_{SE-54}$	$k_{exp}$
ТАТП	2.89	2.76	2.92	2.89
НГ	10.5	9.78	10.7	10.4
2,4-ДНТ	27.2	24.7	27.9	27.6
2,4,6-ТНТ	62.3	55.6	64.2	62.7
ТЭН	98.7	96.2	102.0	97.9
Гексоген	146.2	117.6	151.6	145.6

пиков гексогена и продуктов его деградации. Для ПКК с НФ SE-54 расчетные и экспериментально полученные факторы удерживания значительно ближе друг другу. Различия между исследуемыми ПКК, прежде всего, связаны с различным химическим составом НФ, а также особенностями модификации поверхности капилляров ПКК при нанесении НФ и иммобилизации полученных пленок.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе предложен расчетный способ подбора газохроматографической поликапиллярной колонки или набора ПКК для разделения смесей веществ с известными индексами удерживания. Получено экспериментальное подтверждение правомерности подхода на примере разделения смеси ВВ, а именно: расчетные факторы удерживания целевых веществ оказались достаточно близки к экспериментально определенным. Помимо оценки эффективности колонки, достаточной для разделения с заданной степенью разделения компонент смеси друг от друга, как это сделано, например, в публикациях [9, 10] для капиллярных и насадочных колонок, развит метод определения необходимого количества колонок и условий хроматографирования (температуры колонки и толщины пленки НФ) для разделения смесей целевых веществ на ПКК при ограниченном времени анализа и в ограниченном интервале температур колонки. Подобный подход может быть полезен для предварительной оценки возможности ГХ анализа смесей малодоступных, особо опасных веществ или веществ, обращение с которыми имеет законодательные ограничения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Грузнов В.М., Филоненко В.Г., Балдин М.Н., Шишмарёв А.Т. Портативные экспрессные газоаналитические приборы для определения следовых количеств веществ // Российский химический журн. 2002. Т. 46, № 4. С. 100-108.
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. 1117-1122.
3. Переносной газовый хроматограф ГХС-02П [Электронный ресурс]: <http://www.sibel.info/ru/gas-chromatographs/gcs-02f.html> (дата обращения: 01.06. 2021).
4. Изделие «Шпинат-М1». Руководство по эксплуатации. Смоленск: издательство ФГУП «СПО «Аналитприбор», 2006. 10 с.
5. Sielemann S., Baumbach J.I., Schmidt H. IMS with non radioactive ionization sources suitable to detect chemical warfare agent simulation substances // *International J. for Ion Mobility Spectrometry*. 2002. V. 5, № 3. P. 143-148.
6. Hauschild A.-C., Schneider T., Pauling J., Rupp K., Jang M., Baumbach I.J., Baumbach J. Computational Methods for Metabolomic Data Analysis of Ion Mobility Spectrometry Data - Reviewing the State of the Art // *Metabolites*. 2012. V. 2. P. 733-755.
7. Эттре, Л.С. Система индексов удерживания Ковача — наиболее удобный способ выражения данных по удерживанию в газовой хроматографии // *Успехи химии*. 1966. Т. 35, № 10. С. 1883-1895.

8. NIST Chemistry WebBook [Электронный ресурс]: <http://webbook.nist.gov/chemistry> (дата обращения: 01.06. 2021).
9. West S.D., Hall R.C. The Prediction of Resolutions from Kovats Retention Indices as an Aid to Column Selection // *J. of Chromatographic Science*. 1976. V. 14, № 7. P. 339-343.
10. Berezkin V.G., Retunsky V.N. Retention indices as a tool for the prediction of chromatographic conditions for achieving the separation of mixtures of organic compounds // *J. of Chromatography A*. 1985. V. 330. P. 71-77.
11. Ефименко А.П., Науменко И.И., Соболева В.К. Эффективность поликапиллярных колонок // *Журн. физ. хим.* 2007. Т. 81, № 3. С. 1-5.
12. 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. 51-55.
13. Взрывчатые вещества / Большая российская энциклопедия: в 26 т. Т. 5. М.: БЗЭ, 2005. С. 246-247.
14. Поздняков, З.Г., Росси, Б.Д. Справочник по промышленным взрывчатым веществам и средствам взрывания. М. : Недра, 1977. 253 с.
15. Yinon J. Explosives. Handbook of Analytical Separation. vol. 2 / Edit. Bogusz M.J., Elsevier Publ., 2000. P. 603-616.
16. Руководство по газовой хроматографии в 2 т. Т.1 / под ред. Лейбница Э., Штруппе Х.Г. М. : Мир, 1988. С. 29, 53.
17. Руководство по газовой хроматографии в 2 т. Т.2 / под ред. Лейбница Э., Штруппе Х.Г. М.: Мир, 1988. С. 353.
18. Hawkes S.J. Prediction retention data using the slope of the logadjusted retention times vs. carbon number plot for n-alkanes // *Chromatographia*. 1988. V. 25, № 4. P. 313-318.
19. Хроматография. Основные понятия. Терминология / отв. ред. В.А. Даванков. Серия «Сборники научно нормативной терминологии». Выпуск 114. М.: Комитет научной технологии РАН, 1997. 47 с.

## REFERENCES

1. 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 [Journal of Russian Chemistry]*, 2002, vol. 46, no. 4, pp. 100-108 (in Russian).
2. Baldin M.N., Gruznov V.M. A portable gas chromatograph with air carrier gas for the determination of explosive traces. *Journal of analytical chemistry*, 2013, vol. 68, no 11, pp. 1002-1006. <https://doi.org/10.1134/S10619348131100263>.
3. Perenosnoi gazovii khromatograf GHS-02P [Portable gas chromatograph GCS-02F]: Available at: <http://www.sibel.info/ru/gas-chromatographs/gcs-02f.html> (accessed 1 June 2021) (in Russian).
4. *Izdelie «Shpinat-M1». Rukovodstvo po ekspluatatsii [Spinat-M1 device. Manual]*. Smolensk, FGUP «SPO «Analitpribor» Publ., 2006, 10 p. (in Russian).
5. Sielemann S., Baumbach J.I., Schmidt H. IMS with non radioactive ionization sources suitable to detect chemical warfare agent simulation substances. *International J. for Ion Mobility Spectrometry*, 2002, vol. 5, no 3, pp. 143-148.
6. Hauschild A.-C., Schneider T., Pauling J., Rupp K., Jang M., Baumbach I.J., Baumbach J. 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

7. Ettre L. S. The Kováts Retention Index System. *Anal. Chem.*, 1964, vol. 36, no 1, pp. 31A–41A. <https://doi.org/10.1021/ac60214a727>
8. *NIST Chemistry WebBook*. Available at: <http://webbook.nist.gov/chemistry> (accessed 1 June 2021).
9. West S.D., Hall R.C. The Prediction of Resolutions from Kováts Retention Indices as an Aid to Column Selection. *J. of Chromatographic Science*, 1976, vol. 14, no. 7, pp. 339–343. <https://doi.org/10.1093/chromsci/14.7.339>
10. Berezkin V.G., Retunsky V.N. Retention indices as a tool for the prediction of chromatographic conditions for achieving the separation of mixtures of organic compounds. *J. of Chromatography A*, 1985, vol. 330, pp. 71-77. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)81963-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)81963-4)
11. Efimenko, A.P., Naumenko, I.I. & Soboleva, V.K. Efficiency of multicapillary columns. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2007, vol. 81, pp. 410–414 (2007). <https://doi.org/10.1134/S003602440703020X>
12. 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).
13. *Bol'shaia rossiiskaia entsiklopediia. Kn.5: Vzryvchatye veshchestva*. [Great Russian Encyclopedia, vol. 5: Explosives]. Moscow, BSE Publ., 2005, pp. 246-247 (in Russian).
14. Pozdniakov Z.G., Rossi B.D. *Spravochnik po promyshlennym vzryvchatym veshchestvam i sredstvam vzryvaniia [Industrial explosives and explosives handbook]*. Moscow, Nedra Publ., 1977, 253 p. (in Russian).
15. Yinon J. *Explosives /Handbook of Analytical Separation. vol. 2*, Edit. Bogusz M.J., Elsevier Publ., 2000, pp. 603-616.
16. *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).
17. *Handbuch der Gaschromatographie*. Herausgegeben von E. Leibnitz, G. Struppe. Akad. Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1984, 828 S. (Russ. ed.: *Rukovodstvo po gazovoi khromatografii. Vol. 2*. Edit. E. Leibnitz, G. Struppe. Russ. edit. Berezkin V.G. Moscow, Mir Publ., 1988, p. 353 (in Russian).
18. Hawkes S.J. Prediction retention data using the slope of the logadjusted retention times vs. carbon number plot for n-alkanes. *Chromatographia*, 1988, vol. 25, no 4, pp. 313-318. <https://doi.org/10.1007/BF02324706>
19. *Khromatografiia. Osnovnye poniatiiia. Terminologija. Seriia «Sborniki nauchno normativnoi terminologii»*. Vypusk 114. [Chromatography. Basic concepts. Terminology. Series "Collections of Scientific Normative Terminology vol. 117 "]. Edit. V.A. Davankov. Moscow, Komitet nauchnoi tekhnologii RAN Publ., 1997. 47 p. (in Russian).