

ROZDZIAŁ 19

WIELOKAPILARNA CHROMATOGRAFIA GAZOWA

Andrzej Wasik

*Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, 80-952
Gdańsk, ul. G.Narutowicza 11/12*

STRESZCZENIE

Ze względu na fakt, iż etap rozdzielania analitów jest –obok etapu przygotowaniu próbki – tym krokiem procedury analitycznej, który ma decydujący wpływ na całkowity czas analizy, w przypadku analityki specyjalnej idealnym rozwiązaniem byłaby krótka kolumna chromatograficzna o wysokiej sprawności pracująca przy wysokich natężeniach przepływu strumienia gazu nośnego, umożliwiającą wprowadzenie dużej ilości próbki, na dodatek dająca zadawalające efekty rozdzielania analitów przy pracy w warunkach izotermicznych. Takie warunki spełnia wielokapilarna kolumna chromatograficzna, której budowę, charakterystykę i zastosowanie przedstawiono w tym rozdziale.

1. WPROWADZENIE

Etap rozdzielania analitów jest drugim, po przygotowaniu próbki, krokiem procedury analitycznej mającym największy wpływ na całkowity czas analizy. Generalnie, czas analizy chromatograficznej jest proporcjonalny do długości użytej kolumny, natomiast odwrotnie proporcjonalny do średniej liniowej prędkości przepływu gazu nośnego. Aby jednak uzyskać żądany stopień rozdzielania analitów, niezbędne jest użycie kolumny o małej średnicy wewnętrznej. Stąd też w przypadku szybkiej chromatografii gazowej korzysta się z krótkich (~1m), mikrokapilarnych ($\varnothing_{\text{wew.}} \leq 100 \mu\text{m}$) kolumn chromatograficznych. Co prawda pozwalają one na rozdzielanie skomplikowanych mieszanin na poszczególne indywidua w bardzo krótkim czasie, lecz ich zastosowanie w opisywanym analizatorze (jak również przy rutynowych analizach laboratoryjnych) było z kilku powodów problematyczne.

Po pierwsze uzyskanie wysokiej średniej liniowej prędkości przepływu strumienia gazu nośnego wymaga doprowadzenia gazu nośnego na czoło kolumny pod wysokim ciśnieniem, co związane jest z zastosowaniem specjalnych (czytaj drogich) regulatorów ciśnienia oraz właściwego rozwiązania problemu połączeń, tak aby uniknąć nieszczelności na jakie narażony jest układ pracujący pod zwiększonym ciśnieniem.

Po drugie, wykorzystanie standardowych detektorów chromatograficznych stoi pod znakiem zapytania ze względu na bardzo małe natężenia przepływu strumienia gazu nośnego występujące podczas pracy z kolumnami mikrokapilarnymi. Aby nie zniweczyć efektu rozdzielania uzyskanego dzięki użyciu takich kolumn, detektor musi charakteryzować się bardzo małą objętością martwą, o wiele mniejszą niż standardowe detektory.

Kolejny problem to ilość próbki jaką można wprowadzić do kolumny. Z teorii chromatografii gazowej wynika, że im mniejsza średnica wewnętrzna kolumny (ilość fazy stacjonarnej) tym mniejszą masę analitu można wprowadzić bez obawy o stopień rozdzielania analitów. Wynika z tego, że przed detektorami postawiono bardzo ostre wymagania, nie tylko muszą one mieć znikomą objętość martwą, lecz również powinny charakteryzować się wysoką czułością w związku z operowaniem niewielkimi ilościami analitów.

W przypadku analityki specjacyjnej pojawia się dodatkowe utrudnienie. Otóż najchętniej stosowane w tej dziedzinie analityki detektory, takie jak wspomniane już *ICP-MS*, *AED* czy *AAS*, pracują przy natężeniach przepływu gazów rzędu litrów a w najlepszym przypadku ułamków litra na minutę. Podczas łączenia takich detektorów z chromatografami gazowymi obserwujemy więc efekt rozcieńczenia eluentu wypływającego z kolumny przez strumień gazu pomocniczego, obniżający wypadkową czułość detektora. O ile efekt ten jest do zaakceptowania w przypadku klasycznych kolumn kapilarnych to przy zastosowaniu kolumn mikrokapilarnych spadek czułości jest już na tyle duży, że nie rekompensuje skrócenia czasu analizy.

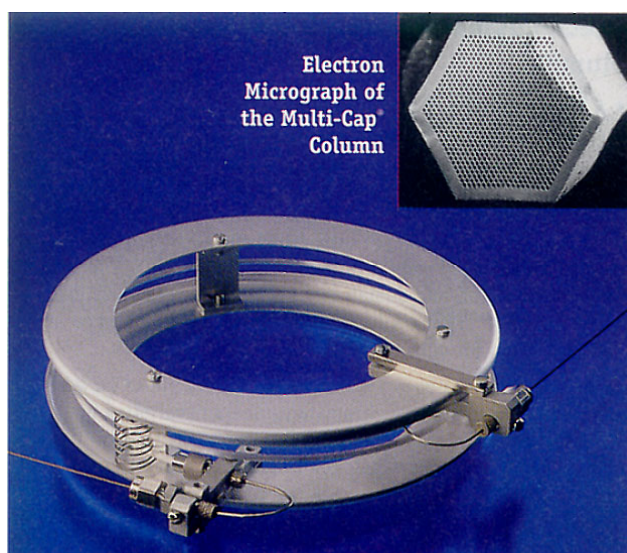
Poza zastosowaniem kolumn o małej średnicy wewnętrznej, skrócenie czasu rozdzielania analitów możliwe jest dzięki specjalnym systemom szybkiego programowania temperatury kolumny chromatograficznej [1]. Systemy takie zapewniają co prawda skrócenie czasu rozdzielania lecz ilość analiz możliwych do wykonania w jednostce czasu nie zwiększa się w tym samym stopniu z powodu dodatkowego czasu potrzebnego na schłodzenie kolumny do temperatury początkowej.

Jak wynika z powyższego opisu idealna dla celów analityki specjacyjnej byłaby krótka kolumna chromatograficzna o wysokiej sprawności pracująca przy wysokich natężeniach przepływu strumienia gazu nośnego, umożliwiającą wprowadzenie dużej ilości próbki, na dodatek dająca zadawalające efekty rozdzielania analitów przy pracy w warunkach izotermicznych.

2. BUDOWA WIELOKAPILARNEJ KOLUMNY CHROMATOGRAFICZNEJ

Urządzenie w wysokim stopniu spełniające powyższe wymagania stało się handlowo dostępne w roku 1996, kiedy to amerykańska firma Alltech, na konferencji w Pittsburgu [2] przedstawiła po raz pierwszy tzw. wielokapilarną kolumnę chromatograficzną (*multicapillary column*) - MC. Kolumna taka zbudowana jest z pęku około 900 zespolonych w jedną całość mikrokapilar, każda o długości 1 metra i średnicy wewnętrznej 40 μm . Rysunek 1, pochodzący z materiałów reklamowych firmy Alltech, przedstawia handlowo dostępną kolumnę tego typu oraz mikroskopowy obraz przekroju poprzecznego na którym wyraźnie widoczne są ujścia pojedynczych kapilar tworzących kolumnę.

Równie ciekawa jak budowa jest historia kolumn wielokapilarnych. Mimo, iż są one rozprowadzane i reklamowane przez amerykańską firmę Alltech, to nie jest to bynajmniej produkt amerykański, lecz ... rosyjski. Na dodatek kolumny takie powstały na zamówienie armii Związku Radzieckiego jako element urządzeń służących do wykrywania materiałów wybuchowych (w szczególności min) wytwarzane zaś są na Syberii, w Nowosybirsku. Informacje te pochodzą z samego źródła, gdyż Autor miał okazję spotkać się z V. Sidelnikovem, człowiekiem bezpośrednio zaangażowanym w produkcję takich kolumn. Ze zrozumiałych względów trudno określić kiedy kolumny takie po raz pierwszy wyprodukowano, wiadomo natomiast, że pierwszy rosyjski patent opisujący sposób wytwarzania i budowę wielokapilarnych kolumn chromatograficznych pochodzi z roku 1995 [3].



Rys. 1 Wygląd oraz przekrój poprzeczny handlowo dostępnej kolumny wielokapilarnej. Fotografia pochodzi z materiałów reklamowych firmy Alltech

Sam pomysł połączenia setek pojedynczych kapilar w jeden pęk, w celu przyspieszenia analizy chromatograficznej nie jest natomiast nowy, gdyż już w roku 1975, a następnie 1988, M.J.E. Golay sugerował taką możliwość. Pomysł ten nie doczekał się jednak realizacji gdyż był to okres (około roku 1975), w którym na rynku chromatograficznym przebojem stały się kapilarne kolumny chromatograficzne wykonane z topionego kwarcu (*fused silica*) zastępując uprzednio używane kolumny szklane, bardzo niewygodne w pracy z uwagi na wielką wrażliwość na uszkodzenia mechaniczne. Szkło jako tworzywo na kapilarne kolumny chromatograficzne zostało zapomniane, urzeczywistnienie zaś pomysłu wykonania kwarcowej kolumny wielokapilarnej było i jest do dnia dzisiejszego nierealne. Tymczasem Rosjanie zbudowali wielokapilarną kolumnę chromatograficzną ze szkła. Problem mechanicznej wrażliwości szkła ominięto przez umieszczenie kolumny w sztywnym metalowym stelażu i wykonanie doprowadzenia próbki oraz wylotu do detektora z kapilar kwarcowych zapewniając w ten sposób komfort pracy taki sam jak w przypadku kolumn kwarcowych.

Wszystkie handlowo dostępne kolumny wielokapilarne mają taką samą budowę, różnią się jedynie rodzajem fazy stacjonarnej. Do wyboru są trzy rodzaje faz stacjonarnych: 100 % polidimetylosiloksanu (MC-1), 95 % polidimetylosiloksanu + 5 % polidifenylosiloksanu (MC-5) oraz glikol polietylenowy (MC-WAX), grubość filmu fazy stacjonarnej równa jest 0,2 μm . Aluminiowy stelaż ma następujące wymiary: średnica zewnętrzna 135 mm, średnica wewnętrzna 90 mm, wysokość 35 mm. Kolumna zawieszona wewnątrz stelaża ma postać spirali o 3 zwojach, zwiniętej z pręta o przekroju sześciokątnym, grubości około 3 mm w najgrubszym miejscu. Końce kolumny zamocowane są do specjalnych łączników sztywno połączonych ze stelażem i umożliwiających podłączenie kolumny do chromatografu przy użyciu standardowych grafitowych stożków i odcinków kapilary kwarcowej (prekolumny).

Istnieją tak zespecjalne krótkie (220 mm) kolumny wielokapilarne MC-1. Mają one postać prostego, szklanego pręta o przekroju sześciokątnym i grubości około 3 mm, zaopatrzonego w złącza pozwalające na dołączenie kolumny do układu chromatograficznego. Istotna różnica, w stosunku do kolumn handlowych MC, polega na większej ilości kapilar składających się na kolumnę (1200) oraz ich mniejszej

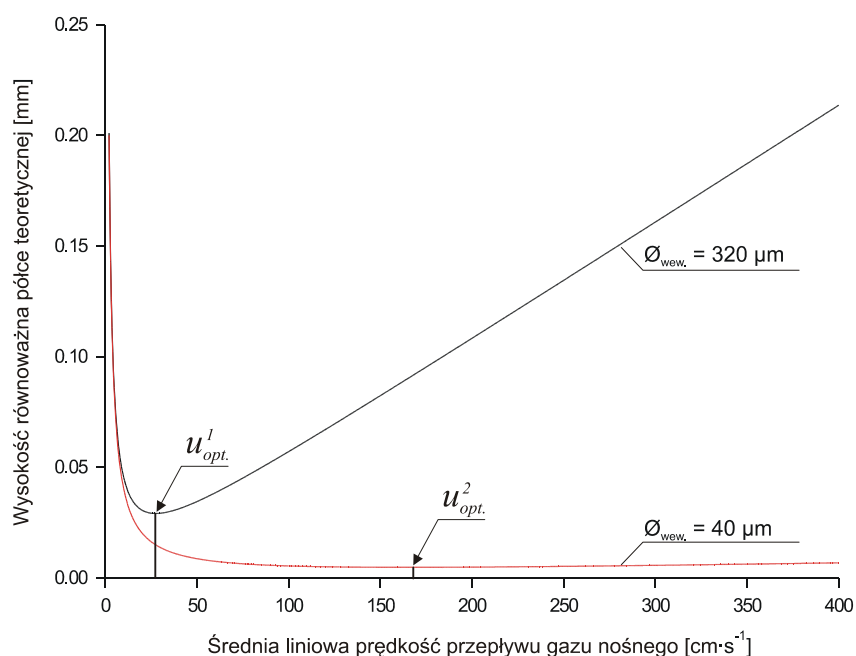
średnicy wewnętrznej ($30\ \mu\text{m}$). Kapilary pokryte były warstwą 100 % polidimetylosiloksanu o grubości $0,2\ \mu\text{m}$.

3. CHARAKTERYSTYKA KOLUMN WIELOKAPILARNYCH

Kolumny wielokapilarne posiadają pewne unikalne własności czyniące je idealnymi do zastosowania w szybkiej chromatografii. Poniżej zostaną one przedstawione bardziej szczegółowo.

3.1. Liniowa prędkość przepływu strumienia gazu nośnego.

W teorii chromatografii gazowej sprawność kolumny chromatograficznej opisuje się przy pomocy krzywych Van Deemter'a (Golay'a-Giddings'a w szczególnym przypadku kapilarnych kolumn otwartych z pokrytą ścianką). Krzywe te (Rysunek 2) przedstawiają zależność sprawności kolumny (długości odcinka kolumny równoważnej półce teoretycznej) od średniej liniowej prędkości przepływu strumienia gazu nośnego dla danej substancji.



Rys. 2 Komputerowa symulacja sprawności kolumny chromatograficznej sporządzona na podstawie równania Golay'a-Giddings'a [4].

Przebieg tych krzywych uzależniony jest od kilku czynników, t.j. temperatury kolumny, rodzaju gazu nośnego, grubości filmu fazy stacjonarnej i jej rodzaju oraz od średnicy wewnętrznej kolumny. W ustalonych warunkach, dana kolumna wykazuje początkowo wzrost sprawności wraz ze wzrostem średniej liniowej prędkości przepływu strumienia gazu nośnego (\bar{u}), następnie zaś po przekroczeniu pewnej optymalnej wartości \bar{u}_{opt} sprawność spada. Zakładając niezmiennosc wszystkich, oprócz średnicy kolumny, parametrów można stwierdzić, iż po pierwsze; im mniejsza średnica wewnętrzna kolumny, tym większa jej sprawność, po drugie natomiast; im mniejsza średnica wewnętrzna kolumny tym mniej gwałtowny jest spadek sprawności po przekroczeniu \bar{u}_{opt} . Wartość \bar{u} związana jest, w stałej temperaturze, z wartością objętościowego przepływu strumienia gazu nośnego przez kolumnę (V), następującą zależnością:

$$V = S \cdot \bar{u} \quad (1)$$

gdzie:

V - objętościowy przepływ strumienia gazu nośnego przez kolumnę [$\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]

S - pole przekroju poprzecznego kolumny [cm^2]

\bar{u} - średnia liniowa prędkość przepływu strumienia gazu nośnego przez kolumnę [$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$]
przy czym:

$$S = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \quad (2)$$

gdzie:

d - średnica wewnętrzna kolumny [cm]

Z równań (1) i (2) wynika, iż dwukrotne zmniejszenie średnicy kolumny spowoduje, przy zachowaniu stałej wartości \bar{u} , czterokrotny spadek V . Gwoli ścisłości należy dodać, że jeżeli weźmie się pod uwagę wartość \bar{u}_{opt} , to spadek ten będzie mniejszy, gdyż wraz ze zmniejszaniem średnicy kolumny \bar{u}_{opt} przesuwa się w stronę wyższych wartości.

Dla konkretnych przykładów powszechnie stosowanej kolumny kapilarnej o średnicy wewnętrznej 0,32 mm i kapilary wchodzącej w skład kolumny wielokapilarnej wartości V wyglądają następująco:

- standardowa kolumna kapilarna; $\varnothing_{wew.} = 0,032 \text{ cm}$, $\bar{u}_{opt} \approx 30 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $V_{opt.} \approx 1,45 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
- pojedyncza kapilara kolumny wielokapilarnej; $\varnothing_{wew.} = 0,004 \text{ cm}$, $\bar{u}_{opt} \approx 160 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $V_{opt.} \approx 0,12 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

Pamiętając jednak, że kolumnę wielokapilarną tworzy około 900 pojedynczych kapilar, otrzymuje się teoretyczną wartość $V_{opt.} \approx 110 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Jeżeli połączy się tą informację z przebiegiem krzywej Van Deemter'a dla kapilar o średnicach rzędu 40 μm , czyli takich jakie tworzą kolumnę wielokapilarną to można się spodziewać zachowania wysokiej sprawności takiej kolumny w zakresie przepływów od 50 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ do ponad 270 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Przewidywania teoretyczne znajdują pełne potwierdzenie w badaniach eksperymentalnych, których wyniki przedstawiono na rysunku 3.

Rysunek 3 przedstawia eksperymentalnie wyznaczone krzywe Van Deemter'a dla kilku ważnych z punktu widzenia analityki specjacyjnej związków metaloorganicznych. Dla porównania pokazano również analogiczne krzywe wyznaczone dla tych samych związków, lecz przy użyciu typowej kapilarnej kolumny chromatograficznej.

Wcześniejszy wywód oraz analiza rysunku 3 prowadzi do wniosku niezmiernie istotnego w aspekcie problemów łączenia chromatografii gazowej z detektorami spektrometrycznymi. Wynika z nich bowiem, że kolumny wielokapilarne mogą, przynajmniej teoretycznie, zapewnić nawet 200-krotne zwiększenie czułości oznaczenia, co związane jest niewielkim rozcieńczeniem eluatu wypływającego z kolumny przez gazy pomocnicze doprowadzane do detektora. Trudno powiedzieć, jaki w rzeczywistości zysk osiągamy, gdyż nie przeprowadzono w tym celu odpowiednich badań, jednakże porównując dane dotyczące specjacji rtęci [6] można stwierdzić, iż jest on około 5-krotny, przy czym absolutna granica wykrywalności stosowanych metodyk zbliżona była do granicy wykrywalności użytych detektorów.

3.2. Czas trwania analizy chromatograficznej.

Kolejną cechą wynikającą z dużych wartości \bar{u}_{opt} dla kolumn wielokapilarnych jest znaczna redukcja czasu trwania analizy chromatograficznej. W niektórych przypadkach możliwe jest skrócenie czasu rozdzielania analitów nawet o 90 %, przy czym należy podkreślić, iż krótki czas analizy nie jest osiągnięty kosztem jakości rozdzielania analitów. Kolumny wielokapilarne charakteryzują się największą, spośród znanych typów kolumn chromatograficznych, wartością parametru zwanego prędkością rozdzielania (tłum. autora, *ang. separation speed*), a definiowanego jako iloraz sprawności kolumny i czasu retencji dla danej substancji (3).

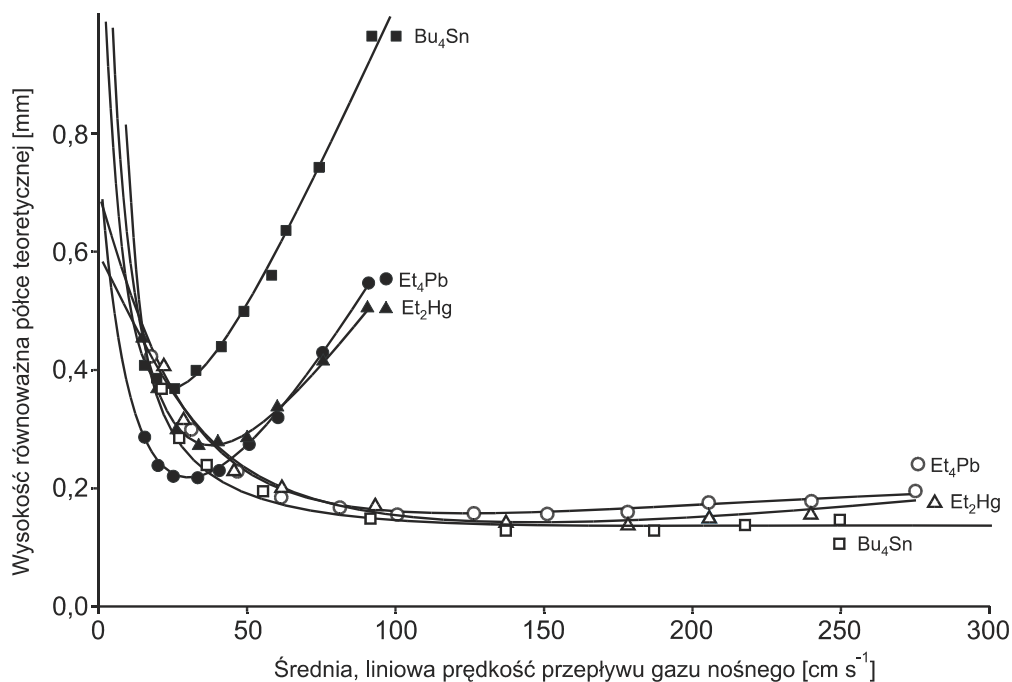
$$SS = \frac{N_i}{t_{R_i}} \quad (3)$$

gdzie:

SS - prędkość rozdzielania [s^{-1}]

N_i - sprawność kolumny dla substancji i [1]

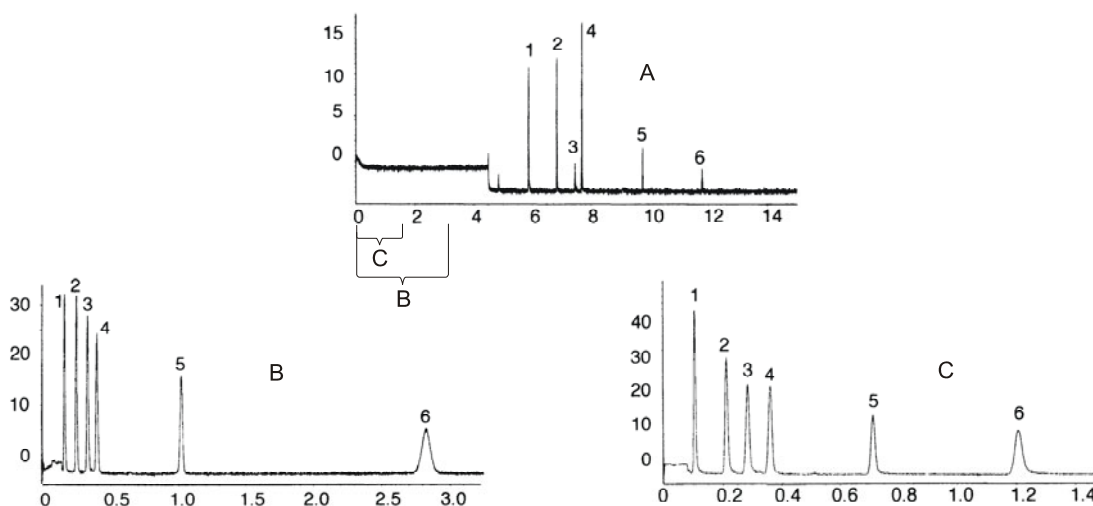
t_{R_i} - czas retencji substancji i [s]



Rys. 3. Eksperymentalne porównanie sprawności kolumny wielokapilarnej i standardowej kolumny kapilarnej dla wybranych pochodnych metaloorganicznych. Et_2Hg (t. wrz. = 159 °C, t. kol. = 70 °C), Et_4Pb (t. wrz. = 200 °C, t. kol. = 120 °C), Bu_4Sn (t. wrz. = 285 °C, t. kol. = 175 °C). Gaz nośny: hel, symbole wypełnione: standardowa kolumna kapilarna BP-5, symbole puste: kolumna wielokapilarna MC-1 [5].

Prędkość rozdzielania pozwala w prosty (zgrubny) sposób ocenić kolumnę pod kątem czasu analizy chromatograficznej, wartość tego parametru dla handlowo dostępnych kolumn wielokapilarnych wynosi nieco powyżej 250, podczas gdy np. dla standardowych kolumn kapilarnych $SS \approx 70$, a dla pakowanych tylko około 4.

Rozważając użycie kolumn wielokapilarnych należy pamiętać, iż są to kolumny zapewniające szybkie rozdzielanie mieszanin na poszczególne składniki i umożliwiające otrzymanie pików o bardzo małej szerokości (w skrajnych przypadkach nawet 0,001 min. w połowie wysokości), wymagające odpowiednio szybkiego systemu dozowania próbki, jak również detektora o krótkim czasie odpowiedzi (poniżej 0,1 s wg producenta kolumn) i odpowiednio szybkiego systemu zbierania danych. Dla przykładu, na rysunku 4 przedstawiono porównanie czasu rozdzielania mieszaniny organicznych pochodnych cyny przy użyciu różnych typów kolumn chromatograficznych.



Rys. 4 Porównanie czasu analizy chromatograficznej organicznych pochodnych cyny przy użyciu standardowej kapilarnej kolumny chromatograficznej (A), handlowej kolumny wielokapilarnej (B) oraz minikolumny wielokapilarnej (C). 1 - BuEt_3Sn , 2 - $\text{Bu}_2\text{Et}_2\text{Sn}$, 3 - PhEt_3Sn , 4 - Bu_3EtSn , 5 - $\text{Ph}_2\text{Et}_2\text{Sn}$, 6 - Ph_3EtSn . A - standardowa kolumna kapilarna BP-5 ($30 \text{ m} \times 0,32 \text{ mm} \times 0,25 \mu\text{m}$). Gaz nośny: hel ($1,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). Program temperaturowy: $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (1 min), $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, $280 \text{ }^\circ\text{C}$. B - kolumna wielokapilarna MC-1 ($1 \text{ m} \times 900 \times 0,04 \text{ mm} \times 0,2 \mu\text{m}$). Gaz nośny: hel ($65 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). Program temperaturowy: $175 \text{ }^\circ\text{C}$ (0,5 min), $100 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, $200 \text{ }^\circ\text{C}$. C - minikolumna wielokapilarna ($22 \text{ cm} \times 1200 \times 0,03 \text{ mm} \times 0,2 \mu\text{m}$). Gaz nośny: hel ($100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). Program temperaturowy: $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (0,1 min), $100 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.3. Obciążalność kolumny (ang. column loadability).

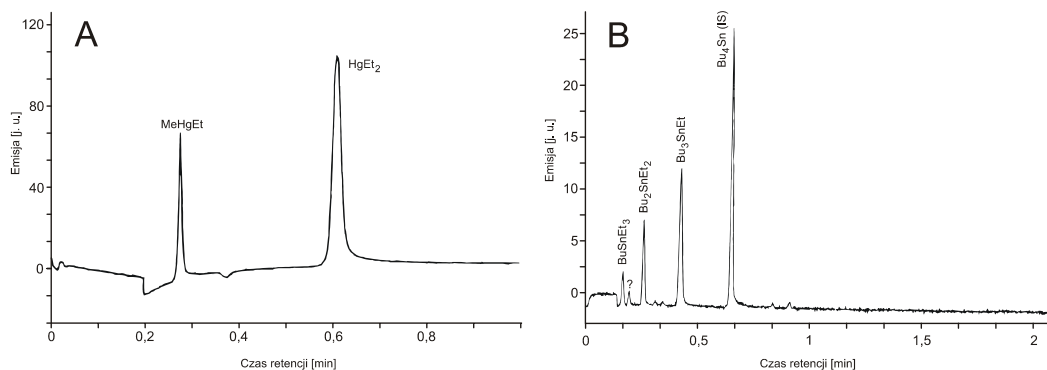
Parametr ten definiowany jest jako minimalna masa substancji, której wprowadzenie na kolumnę chromatograficzną powoduje wzrost szerokości pików tej substancji (w połowie jego wysokości) o 10 %. Zakłada się przy tym, że faza stacjonarna jest właściwie dobrana do rodzaju substancji. Innymi słowy parametr ten określa maksymalną ilość substancji jaką można zadozować na kolumnę, bez zbytniego pogorszenia jej sprawności. W wielu przypadkach obciążalność kolumny istotnie wpływa na ogólną czułość oznaczenia, szczególnie jeżeli analizie poddawane śladowe ilości analitów występujące obok innych substancji stanowiących główne składniki próbki, bądź też gdy istotne jest rozdzielanie składników mających temperatury wrzenia zbliżone do temperatury wrzenia użytego rozpuszczalnika. Wtedy bowiem, w przypadku przekroczenia obciążalności kolumny, może dojść do nakładania się pików sąsiadujących substancji.

Obciążalność kolumny zależy zarówno od jej średnicy wewnętrznej, jak i od grubości filmu fazy stacjonarnej. Im większa średnica wewnętrzna i grubość filmu fazy stacjonarnej tym większa obciążalność kolumny. Do standardowej kolumny kapilarnej z filmem fazy stacjonarnej o przeciętnej grubości ($\varnothing_{\text{wew.}} = 0,32 \text{ mm}$, $d_f = 1 \text{ }\mu\text{m}$) można, bez obawy o utratę sprawności, wprowadzić około 0,25 mg substancji, podczas gdy na kolumnę wielokapilarną 8-krotnie więcej [7,8], to jest około 2 mg.

3.4. Praca w warunkach izotermicznych.

W obecnej chwili trudno znaleźć przykłady analiz wykonywanych z wykorzystaniem technik chromatografii gazowej prowadzonych w warunkach stałej temperatury kolumny. Do nielicznych wyjątków należą analizy gazów trwałych, lotnych rozpuszczalników oraz mieszanin substancji o niewielkiej rozpiętości temperatur wrzenia. Programowanie temperatury pieca chromatografu gazowego jest obecnie czymś tak oczywistym, że niewiele osób zdaje sobie sprawę z jego kosztów. Podczas gdy utrzymanie stałej temperatury kolumny wymaga jedynie stosunkowo nieskomplikowanego i taniego regulatora temperatury, to realizacja programu temperaturowego pociąga za sobą konieczność wyposażenia pieca chromatograficznego, po pierwsze: w odpowiedni wentylator zapobiegający powstawaniu lokalnych gradientów temperatury (koszt, wymiary pieca), po drugie znacznie bardziej skomplikowane układy regulacji i śledzenia temperatury pieca (koszt). Warto również pamiętać, że po zakończeniu programu temperaturowego układ musi wrócić do temperatury początkowej i przez pewien czas podlegać stabilizacji, co dla analityka oznacza stracony czas bezproduktywnej pracy chromatografu.

Wielokapilarne kolumny chromatograficzne ze względu na swe unikalne cechy, tzn. dużą szybkość rozdzielania i możliwość pracy w zakresie dużych prędkości liniowych strumienia gazu nośnego, dają w wielu przypadkach możliwość uproszczenia i redukcji kosztów oprzyrządowania dzięki prowadzeniu analiz w trybie izotermicznym.



Rys. 5 Przykłady wykorzystania kolumny wielokapilarnej pracującej w warunkach izotermicznych do analizy próbek rzeczywistych. A - materiał referencyjny TORT-1 (*lobster hepatopancreas*), temperatura pieca: 70 °C. B - osad dennej (potencjalny materiał referencyjny), temperatura pieca: 175 °C

Na rysunku 5 przedstawiono dwa przykłady wyników uzyskanych w trakcie analiz próbek rzeczywistych przy użyciu kolumny wielokapilarnej pracującej w warunkach izotermicznych [9,10].

Warto zauważyć, że osiągnięto doskonałe rozdzielanie wszystkich pików przy zachowaniu krótkiego czasu analizy.

4. PODSUMOWANIE

Podsumowując, należy stwierdzić, iż wielokapilarne kolumny chromatograficzne są doskonałym narzędziem, szczególnie w analityce specjacyjnej [11-18]. Pamiętać należy, że nie są to kolumny idealne, lecz z punktu widzenia pewnych zastosowań (takich właśnie jak analityka specjacyjna) łączą w sobie cały szereg bardzo pożądaných cech, niespotykanych w przypadku innych rodzajów kolumn chromatograficznych. Tabela 1 przedstawia porównanie właściwości różnych typów kolumn chromatograficznych.

Tabela 1 Porównanie parametrów różnych typów kolumn do chromatografii gazowej (na podstawie [3])

Parametr	Typ kolumny		
	Pakowane	Kapilarne	Wielokapilarne
Wymiary (długość × średnica wewnętrzna)	2 m × 4 mm	30 m × 0,5 mm	1 m × 0,04 mm × 900
Ciśnienie robocze [kPa]	100 ÷ 200	10 ÷ 100	50 ÷ 1000
Objętościowy przepływ gazu nośnego [cm ³ ·min ⁻¹]	30 ÷ 60	1 ÷ 2	20 ÷ 300
Liczba pól teoretycznych N [1]	2000	100 000	5000
Wysokość odpowiadająca półce teoretycznej [mm]	1	0,3	0,2
Obciążalność kolumny [mg]	1000	0,2	2
Prędkość rozdzielania N·s ⁻¹ [s ⁻¹]	4	100	>250

Do największych zalet kolumn wielokapilarnych należą:

- znaczne skrócenie czasu rozdzielania analitów, w wielu przypadkach nawet 10-krotne;
- łatwość łączenia z detektorami spektrometrycznymi;
- duża obciążalność, pozwalająca na nastrzyk dużych objętości próbki;
- stosunkowo duża sprawność;
- przydatność do budowy i miniaturyzacji różnego rodzaju automatycznych urządzeń analitycznych dzięki możliwości pracy w trybie izotermicznym, a przez to eliminacji dużego i kosztownego pieca chromatograficznego z programowaniem temperatury;
- koszt zbliżony do standardowych kolumn kapilarnych.

LITERATURA

- [1.] Ehrmann E.U., Dharmasena H.P., Carney K., and Overton E.B., *J. Chromatogr. Sci.* **34**, 533 (1996).
- [2.] Majors R.E., *LC-GC Intern.*, **9**, 340 (1996).
- [3.] Łobiński R., Sidelnikov V., Patrushev Y., Rodriguez I., Wasik A., *Trends Anal. Chem.*, **18**, 449 (1999).
- [4.] Sandra P., *J. High Resol. Chromatogr.*, **6**, 501 (1983).
- [5.] Pereiro I.R., Wasik A., Łobiński R., *J. Chromatogr.*, **A795**, 359 (1998).
- [6.] Clevenger W.L., Smith B.W., Winefordner J.D., *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **27**, 1 (1997)

-
- [7.] Rood D., *"A Practical Guide to the Care, Maintenance, and Troubleshooting of Capillary Gas Chromatographic Systems"*, xxx (red), Hüthig Buch Verlag GmbH, Heidelberg, 1991, 44
- [8.] Pereiro I.R., Wasik A., Łobiński R., *Chem. Anal. (Warsaw)*, **42**, 799 (1997)
- [9.] Pereiro I.R., Wasik A., Łobiński R., *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 743 (1998)
- [10.] Pereiro I.R., Wasik A., Łobiński R., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **363**, 460 (1999)
- [11.] Wasik A., Pereiro I.R., Łobiński R., *Spectrochim. Acta*, **B 53**, 867 (1998)
- [12.] Pereiro I.R., Wasik A., Łobiński R., *Anal. Chem.*, **70**, 4063 (1998).
- [13.] Wasik A., Pereiro I.R., Dietz Ch., Szpunar J., Łobiński R., *Anal. Commun.*, 1998, 35, 331.
- [14.] Łobiński R., Pereiro I.R., Chassaingne H., Wasik A., Szpunar J., *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 859 (1998)
- [15.] Slaets S., Adams F.C., *Anal. Chim. Acta*, **414**, 141 (2000)
- [16.] Zhdanov V.P., Sidelnikov V.N., Vlasov A.A., *J. Chromatogr. A* **928**, 201 (2001)
- [17.] Jitaru P., Infante H.G., Adams F.C., *Anal. Chim. Acta*, **489**, 45 (2003)
- [18.] Matisova E., Domotorova M., *J. Chromatogr.*, **A 1000**, 199 (2003)