

2. Цвет М.С. Хроматографический адсорбционный анализ. Избранные работы. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1946. 270 с.
3. Жуховицкий А.А. // Прикладная хроматография. М.: Наука, 1984. С. 17.
4. Цвет М.С. Известия Спб биологической лаборатории. Спб., 1898. Т. 2. Вып. 3. С. 61-65.
5. Цвет М.С. Хромофиллы в растительном и животном мире. Варшава, 1910.
6. Tswett M. Ber. Dtsch.bot.Ges. Bd 24. S. 316-323.
7. Tswett M. Ber. Dtsch.bot.Ges. Bd 24. S. 384-393.
8. Сенченкова Е.М. М.С.Цвет – создатель хроматографии. М.: Янус-К, 1997. 439 с.

*Я.И.ЯШИН, А.Я.ЯШИН\**  
*ОАО «Цвет», г.Дзержинск Нижегородской области*

## **ОСНОВНЫЕ ИТОГИ РАЗВИТИЯ ХРОМАТОГРАФИИ ЗА 95 ЛЕТ (1903-1998 гг.)**

В преддверии 100-летия со дня открытия хроматография представляет собой:

1) самостоятельное научное направление, физико-химический метод исследования и измерения; 2) десятки разных методов разделения; 3) совершенный метод анализа сложных многокомпонентных смесей; 4) препаративный и промышленный метод выделения веществ в чистом виде; 5) мощную отрасль производства (сотни фирм во всем мире выпускают хроматографическую аппаратуру на несколько миллиардов долларов США).

Хроматография – это научная дисциплина, с помощью которой изучают термодинамику состояния газ-жидкость, жидкость-жидкость, твердое тело-жидкость, жидкокристаллическое состояние, исследуют межмолекулярные взаимодействия сорбент-сорбат, кинетику сорбции, процессы внутреннего и внешнего массообмена, комплексообразование, соединения включения и многие другие процессы.

Хроматография – это около сотни разных методов. Среди основных самых распространенных аналитических методов хроматографии – газовая, колоночная высокоэффективная жидкостная, ионная, сверхкритическая флюидная, тонкослойная, капиллярный электрофорез и методы электрохроматографии.

Методы хроматографии классифицируются по агрегатному состоянию подвижных и неподвижных фаз, по механизму взаимодействия анализируемых веществ, а также по своему назначению.

---

\* © Яшин Я.И., Яшин А.Я., 1999

Ниже перечислены основные методы газовой хроматографии, по которым имеются публикации в библиографических указателях статей в *J.of Chromatography*, вышедших в 1997-1998 гг.

В газовой хроматографии – это следующие методы: газо-жидкостная, газо-адсорбционная, газо-жидко-твердофазная, капиллярная, пиролизная, многомерная, обращенная, препаративная, промышленная, экспрессная, реакционная.

В жидкостной хроматографии достаточно много публикаций по следующим методам: обращенно-фазная, нормально-фазная, аффинная (биоспецифическая), иммуноаффинная, препаративная, эксклюзионная, ионная, ион-парная, мицеллярная, капиллярная, высокотемпературная, перффузионная, многомерная, экстракционная, мембранная, фронтальная, центрифужная, противоточная, гидрофобная, вытеснительная, высокоскоростная для разделения белков на непористых частицах, фракционирование в поперечном поле сил и многие другие.

Хроматографические методы чаще всего применяются для целей анализа, диапазон применений здесь огромен от анализа атмосферы планет, в частности Венеры [1], до анализа содержимого одной клетки [2]. Хроматографические методы применяются практически во всех отраслях промышленности, техники и научных исследований [3]. Этими методами можно разделять и анализировать все виды смесей: газов, летучих и нелетучих соединений, ионов макромолекул, вирусов и микрочастиц.

На капиллярных аналитических колонках достигается эффективность от сотен до миллиона теоретических тарелок на метр. Примеси хроматографическими методами определяются на уровне ppb ( $1 \cdot 10^{-7}$  %) и ppt ( $1 \cdot 10^{-10}$  %) [3].

В последние годы интенсивно развиваются препаративные методы жидкостной хроматографии для получения в чистом виде биологически активных соединений [4], в частности, в фармацевтике для выделения оптических изомеров и белков. В последние годы вышли обзоры по препаративному выделению ферментов для пищевых применений [5], пептидов [6], яичных белков [7]. Новые применения препаративной жидкостной хроматографии – это выделение в чистом виде: фуллеренов [8-10], сапонинов [11], некоторых природных веществ [12], интерлейкина-2 человека [13], модифицированных гистонов [14], плазмидов ДНК [15], биотина [16], ванкомицина [17] и грамицидина А [18] и др.

В 1998 г. в журнале *LC-GC Inter*. [19] приведены сведения по числу фирм, выпускающих хроматографическую аппаратуру. В табл. 1, 2 обобщены эти сведения. Из этих таблиц видно, какое разнообразие типов газовых и жидкостных хроматографов, детекторов, колонок и дополнительного оборудования выпускается в последнее время.

## Фирмы, выпускающие газохроматографическую аппаратуру

№ п/п		Число фирм
<b>Газохроматографические системы</b>		
1	Аналитические	57
2	Газовые анализаторы	44
3	Анализаторы on-line	31
4	Полные системы ГХ-МС	25
5	Многомерные	20
6	Промышленные	19
7	Полные системы ГХ-ИКС	10
8	Препаративные	9
9	Радиохроматографическое оборудование	5
10	Прочие	8
<b>Детекторы для газовых хроматографов</b>		
1	Пламенно-ионизационный	43
2	Электронзахватный	37
3	Пламенно-фотометрический	36
4	Детектор по теплопроводности	33
5	Фотоионизационный	31
6	Азотселективный	26
7	Термоионный (N-P-селективные)	24
8	Масс-спектрометрический (низкого разрешения)	20
9	Масс-спектрометрический (высокого разрешения)	13
10	Электрометрический (Холла)	16
11	Масс-спектрометрический (для газового анализа квадрупольный)	12
12	Масс-спектрометрический (для газового анализа, магнитный)	4
13	Инфракрасный (с Фурье преобразованием)	9
14	Хемилюминесцентный	6
15	Флюоресцентный (специфический к ртути)	9
16	Радиоактивный	10
17	Гелиевый ионизационный	12
18	Атомно-эмиссионный	6
19	Детектор по плотности газа	3
20	Ультразвуковой	2

1	2	3
<b>Дополнительное оборудование к газовым хроматографам</b>		
1	Автосамплеры	52
2	Устройства выдувания и улавливания	45
3	Контроллеры потоков	38
4	Газовые краны	35
5	Дозирующие устройства	31
6	Термодесорбционные устройства	30
7	Устройства равновесного пара	28
8	Термостаты колонок	26
9	Пиролизеры	22
10	Криогенные устройства	22
11	Интерфейс ГХ-МС	18
12	Интерфейс ЖХ-ГХ	10
13	Программаторы потоков	13
14	Интерфейс ГХ-ИКС	9
15	Программаторы температуры	17
16	Измерители потоков	57
17	Очистители газов	60
18	Генераторы водорода	43
19	Входные фильтры	36
20	Генераторы азота	34
21	Насосы	17
22	Регуляторы	42
23	Шприцы	67
24	Генераторы чистого воздуха	32
<b>Колонки для газовых хроматографов</b>		
1	Пустые (насадочные)	
2	Капиллярные	61
3	Капиллярные, хиральные	
4	Капиллярные, для контроля окружающей среды	51
5	Капиллярные высокотемпературные	45
6	Набивные, насадочные аналитические	53
7	Насадочные капиллярные	35
8	Препаративные набивные	26

Таблица 2

## Фирмы, выпускающие аппаратуру для жидкостной хроматографии

№ п/п		Число фирм
<b>Жидкостные хроматографы</b>		
1	Градиентные жидкостные хроматографы (ЖХ)	83
2	Изократические	82
3	ЖХ высокого давления с закрытыми колонками	71
4	Препаративные	61
5	Аминокислотные анализаторы	37
6	Микро ЖХ	36
7	Эксклюзионные	36
8	Ионные	31
9	ЖХ низкого давления с открытыми колонками	25
10	Высокотемпературные	23
11	Промышленные	21
12	Многомерные	20
13	ЖХ-МС (полные системы)	19
14	On-line анализаторы	17
15	Промышленные непрерывные	8
16	Противоточные	7
17	ЖХ для распределительной хроматографии	5
18	ЖХ с движущимся слоем	5
<b>Детекторы для жидкостной хроматографии</b>		
1	Спектрофотометрический (СПФ)	88
2	Флюоресцентный	74
3	СПФ с фиксированной длиной волны или фильтром	66
4	Рефрактометрический	65
5	СПФ на фотодиодной линейке	56
6	СПФ сканирующий	53
7	Электрохимический	51
8	Кондуктометрический	41
9	Амперометрический	26
10	Светорассеивающий	26
11	Хемилюминесцентный	21
12	Масс-спектрометрический	20
13	Микроколочный	19
14	Хиральный	17
15	Массовый (по испарению)	16
16	Радиоактивный	14
17	Инфракрасный	14
18	Пламенно-ионизационный	13
19	Ультразвуковой	4
20	Диэлькометрический	1

1	2	3
<b>Дополнительное оборудование для жидкостной хроматографии</b>		
1	Автосамплеры	87
2	Дегазирующее оборудование	81
3	Градиентные смесители	68
4	Контроллеры температуры	64
5	Автоматические коллекторы фракций	63
6	Ручные краны	62
7	Дозаторы проб, ручные	58
8	Системы переключения колонок	54
9	Кран с двигателем	51
10	Системы рециклов и очистки растворителя	50
11	Дозаторы проб с двигателями	50
12	Градиентные программаторы	46
13	Послеколоночное оборудование	47
14	Контроллеры и программаторы потоков	37
15	Регулятор давления	30
16	Измерители потоков жидкостей	30
17	Интерфейс ЖХ-МС	24
18	Программаторы температур	24
19	Мониторы давления	23
20	Оборудование для рекондиционирования	16
21	Коллекторы фракции (по счету капель)	14
22	Коллекторы фракций (охлаждаемые)	13
23	Радиохроматографическое оборудование	12
24	Детекторы утечек растворителя	11
25	Интерфейс ЖХ-ГХ	9
26	Интерфейс ЖХ-ИКС	6
27	Интерфейс ЖХ-индуктивно связанная плазма	1
<b>Колонки для жидкостной хроматографии</b>		
1	Обращенно-фазовые	139
2	Нормально-фазовые	108
3	Ионообменные	104
4	Адсорбционные	85
5	Картриджи	84
6	Полимерные	83
7	Хиральные	75
8	Эксклюзионные	74
9	Гидрофобные	70
10	Для ионной хроматографии	67
11	Аффинные	56
12	Ион-эсклюзионные	52

Общее число публикаций за 95 лет по основным группам методов хроматографии приведены в табл. 3.

Таблица 3

№ п/п	Методы	Годы	Число публикаций
1	Жидкостная колоночная хроматография	1903-1998	110000
2	Газовая хроматография	1952-1998	65000
3	Плоскостные методы хроматографии (бумажная, тонкослойная)	1938-1998	65000
4	Электрофорез (как на плоскости, так и капиллярный)	1967-1998	50000
	ВСЕГО		290000

Сведения взяты из библиографических указателей по разным методам хроматографии, опубликованных издательством Preston (США) и в журналах *J. of Chromatography* за 1962-1998 гг. Основные итоги развития хроматографии за 90 лет приведены в обзоре [3]. Ниже приведены основные достижения за последние 5 лет.

#### Последние достижения в газовой хроматографии

**Теоретические и методические вопросы.** Основные вопросы, обсуждаемые в публикациях последних лет – исследование связи структуры исследуемых молекул и их удерживания на разных сорбентах [20], новые классификации жидких фаз по полярности [21], многомерные варианты хроматографии, теоретическое моделирование, создание единой теории удерживания для методов газовой, жидкостной и сверхкритической флюидной хроматографии [22], варианты газовой хроматографии с комплексообразованием и др.

**Колонки и сорбенты.** Кварцевые капиллярные колонки с привитыми фазами находят наибольшее применение. Нарастает интерес к металлическим капиллярным колонкам для высокотемпературной хроматографии [23], разработаны новые колонки PLOT [24] с новыми методами полимеризации мономеров, с новыми методами модификации. Описаны возможности сверхдлинной капиллярной колонки (450 м × 0,2 мм), были последовательно соединены девять колонок по 50 м. Эта колонка была разработана для разделения бензинов, было разделено 970 компонентов в стандартном бензине, при этом была достигнута эффективность 1,3 млн теоретических тарелок [25]. Предложены насадочные стеклянные колонки с мультикордом для лучшей проницаемости колонок [26], колонки с непосредственным нагревом за счет хром-никелевой проволоки, проходящей через колонку [27].

В последние годы предложены новые жидкие фазы следующих типов: синтетические органические, хиральные и природные фазы, неорганические соли, фазы, основанные на металлоорганических соединениях.

Приведена классификация 26 жидких фаз по полярности относительно сквалана (полярность ноль) и бис (цианэтокси) формамидам (полярность 144,6). Продолжают вызывать интерес как жидкие фазы: краун-эфиры [28], жидкие кристаллы [29], циклодекстрины, так и их производные [30], хелаты металлов [31], хиральные полисилоксаны, содержащие краун-эфиры для капиллярных колонок [32]. Углеродные сорбенты находят применения как в насадочных, так и капиллярных колонках.

**Высокоскоростная газовая хроматография на портативных приборах.** Две тенденции современного развития газовой хроматографии ярко выражены. Это уменьшение времени разделения, получение экспрессных анализов и миниатюризация хроматографической аппаратуры. Опубликованы возможности обычных лабораторных хроматографов для экспрессных разделений [33] и экспрессное разделение на узких колонках на специальных портативных хроматографах. Новые коммерческие системы для высокоскоростной хроматографии имеют небольшие термостаты [34] и новый принцип нагрева колонок [35]. Градиентный нагрев на колонке позволяет разделять 13 соединений за 3,5 с [36]. Однако в очень узкие колонки нужны специальные методы дозирования.

Многие портативные высокоскоростные хроматографы используются для анализа на месте отбора пробы [37]. Микрогазовый хроматограф с катаметром позволяет за 30 с разделять смесь алканов  $C_1-C_4$  и  $CO_2$  [37]. Другие применения подобных приборов в нефтехимии включают определения примесей  $H_2S$  и  $CO_2$  [38] и быстрый скрининг от бензина до дизельного топлива [39]. Основные аналитические применения портативные высокоскоростные хроматографы находят в экологии [40]. Последние опубликованные применения в этой области: анализ остатков сложных смесей пестицидов, газовый анализ, анализ полихлорбифенолов, ароматических и хлорированных соединений в почве, бензол в воздухе, эфиры полифосфоновой кислоты в воздухе, диметилсульфид и сероуглерод в воздухе, фреоны в тропосфере. Очень важная современная проблема – это анализ загрязнений внутри помещений (квартиры и служебные помещения). Концентрации некоторых компонентов (ртуть, формальдегид и др.) внутри помещений в несколько раз больше, чем в атмосфере городов. На портативном приборе в помещениях определялись толуол,  $\alpha$ -пинен, 1,4-дихлорбензол на уровне  $mg/m^3$  [41]. Этой техникой определялись пестициды в плазме и анализировались термически неустойчивые стероиды и лекарства.

Кроме небольшого размера и веса, портативные хроматографы должны быть и малознергоёмкими, не более 100 W.



При сохранении аналитических характеристик стационарных приборов такие портативные приборы удобны не только для анализа в полевых условиях, но и в лабораториях, т.к. они имеют меньшее потребление газов, электроэнергии, занимают меньше места на лабораторных столах. Однако следующий уровень миниатюризации – это создание приборов на основе кремниевой технологии на ЧИПах [42]. Портативные хроматографы имеются и с многомерными вариантами, в частности, реализован тандем ГХ-ГХ. В экспрессной хроматографии имеются пока и недостатки: худшая воспроизводимость параметров удерживания и невозможность ввода проб. Термомодуляция улучшает технику ввода проб. Для анализа с предварительной идентификацией появились портативные ГХ-МС, которые могут определять примеси химических отравляющих веществ за 20 с [43]. Разработан портативный ГХ-МС для промышленной гигиены [44].

### **Последние достижения в области жидкостной хроматографии**

*Теоретические и методические вопросы.* В последние годы вышли хорошие монографии по общим вопросам жидкостной хроматографии (ЖХ) [45,46], обзоры по влиянию температуры в жидкостной хроматографии [47], определению изотерм адсорбции из растворов [48], влиянию давления на удерживание и селективность [49], оптимизации при одновременном изменении температуры и силы элюента [50], по использованию многовариантной математической модели для оценки удерживаемых данных [51], по изучению роли специфических взаимодействий ароматических соединений в нормально-фазовой хроматографии [52]. Для определения индексов удерживания в ЖХ в качестве стандартных веществ кроме 1-нитроалканов [53] предложены алкилбензолы [54]. Изучены преимущества работы в ЖХ как при повышенных температурах (до 150<sup>0</sup>С) [56], так и при пониженных (-20<sup>0</sup>С) [57]. На колонках, заполненных пористым углеродным адсорбентом, продемонстрирована возможность электрического модулирования. Напряжение, прикладываемое поперёк колонки, влияло на эффективность и порядок выхода некоторых кортикостероидов [57]. В работе [58] исследовалось влияние магнитного поля на удерживание. Колонка заполнялась магнитными мелкими частицами.

### *Сорбенты для жидкостной хроматографии*

Общие обзоры по адсорбентам для ЖХ опубликованы в работах [59,60]. Впервые использованы: силикалиты (кремнезёмные молекулярные сита) как гидрофобные адсорбенты при разделении метилкетонов и фенолов [61], оксид церия для разделения фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> [62], силикагели с привитыми алкильными цепями C<sub>34</sub>, фталоцианин меди на силикагеле для разделения фуллеренов [63], металлпротопорфирины на силикагеле для аффинной хроматографии. Исследованы целлюлозные шарики как адсорбенты в ЖХ [64], силикагели, покрытые β-циклодекстрином и поливинил-амином [65].

Силикагели с размером частиц 2 мк с привитыми алкильными цепями  $C_{18}$  показали лучшую селективность и меньшее удерживание [66]. Для эффективного разделения пептидов применены непористые частицы силикагеля с привитыми цепями  $C_{18}$  [67]. Высокая селективность разделения ненасыщенных жирных кислот достигнута на колонках с силикагелем с нанесённым серебром [68], а при разделении ПАУ с серогетероциклами – на колонке с силикагелем, модифицированным серебром и палладием [69].

Оксид циркония продолжает интересовать исследователей как стабильная подложка. В работе [70] проведено его сравнение с оксидами кремния, алюминия и титана. Была отмечена значительная роль концентрации на поверхности силанольных групп [71, 72], а также возможность применения в ЖХ силанизированных силикагелей. Для быстрых разделений как больших, так и небольших молекул использованы некоторые силикагели малого размера (0,8 и 1,1 мк) [73]. Все достижения в ионной хроматографии связаны с улучшением технологии разделения и аппаратуры, а также с новыми применениями. Приведен подробный обзор по анализу газов методом ионной хроматографии с описанием методом пробоотбора. Обсуждены вопросы анализа малых концентраций ионов в присутствии высоких концентраций ионов матрицы. Экспертная система для ионной хроматографии предложена на основании анализа 4000 публикаций.

#### **Последние достижения в аппаратуре для жидкостной хроматографии**

Общий обзор по приборам для жидкостной хроматографии представлен в работе [74], опубликованы также обзоры по микроколоночным хроматографам [75] и отдельно по детекторам [76]. Особенности детектирования биополимеров и биомолекул отражены в работе [77]. В работе [78] подробно описаны технологии интерфейсов ВЭЖХ с другими методами.

Из многомерных вариантов хроматографии больше всего применяется ЖХ-ГХ [79], в частности, описана в [80] интересная комбинация – нормально-фазовая ЖХ и ГХ с электронно-захватным детектором. Оригинальная комбинация ЖХ-ГХ-МС предложена в [81]. В работе [82] испытана комбинация ЖХ с электрохимическим детектором, с УФ-детектором, с методом электронно-спинового резонанса и МС. Из методов концентрирования вызывает наибольший интерес сочетание твёрдо-фазовой экстракции (ТФЭ) и ЖХ. Разработаны интегральные системы ТФЭ-ЖХ-ГХ-МС [83]. Системы автоматического выбора и переключения колонок приведены в обзоре [84]. В ЖХ широко применяется доколоночная и послеколоночная дериватизация проб. Наиболее интересные результаты в этой области следует отметить – это значительное улучшение электрохимического детектирования пептидов после послеколоночной реакции с  $Cu^{2+}$  [85]. Предел детектирования был достигнут 20 ммоль. Обзор послеколоночной дериватизации углеводов приведен в обзоре [86]. Особенности аппаратуры для ЖХ с капиллярными и

микронасадочными колонками обсуждены в [87]. Специфика работы портативных жидкостных хроматографов для передвижных лабораторий рассмотрена в обзоре [88]. Описаны новейшие концепции микроЖХ с применением кремниевой технологии на ЧИПах [89]. В объеме 4,5×25×0,75 мм собраны инжектор, микроколонка, ячейка оптического детектора. Из основных детекторов для ЖХ [90] следует выделить индуктивно-связанную плазму для определения металлов, атомно-абсорбционные спектрометры, Раман-спектрометры, а также люминесцентные, лазерные флуоресцентные и хемилюминесцентные спектрометры.

Наибольшее применение в современной ЖХ находят спектрофотометрические детекторы (СПФ). Из последних достижений следует еще выделить сочетание микроколоночной ЖХ с ИКС-детектором и диоднолазерные детекторы для ЖХ и капиллярного электрофореза [90].

Много новых и интересных сведений опубликовано по электрохимическим детекторам для ЖХ. Предложены новые электроды для углеводов [90]: медный, стеклоуглерод, пропитанный коллоидным золотом, никельтитановый электрод, хорошие результаты получаются и с чистым никелем.

Для анализа аминов предложена кобальтовая проволока в качестве электрода. Для общих применений исследованы следующие материалы в качестве электродов [90]: оксид никеля, вольфрам, углеродная матрица модифицированная фталоцианином кобальта, металлопорфириновая полимерная мембрана.

Новый двухслойный электрохимический детектор применен для одновременного определения допамина и серотонина. Ультрамикроцепочка электродов на основе платиновой черни использована для определения ацетилхолина и холина микроколоночной ЖХ.

Обзор по импульсным электрохимическим детекторам приведен в [90]. Пульсирующий амперометрический детектор с платиновым электродом оказался весьма селективным для серосодержащих пептидов.

В настоящее время коммерчески доступны МС детекторы для ЖХ [90].

Основные достижения по приборам для ЖХ последних лет были представлены также на Pittcon-98 [91]. Серебряную медаль получила фирма «Dionex» за уникальную систему EG-40 (генератор элюента), создающую элюент определенного состава в динамических условиях.

Фирма «Dionex» улучшила саморегенирующую подавительную систему как для анализа анионов, так и катионов.

Фирма «Metrohm» продемонстрировала прецизионную модульную систему для ионной хроматографии, которая обеспечивает очень низкое значение СКО (0,06) при анализе экстрактов анионов из почвы. Частично низкое значение СКО связано с хорошим термостатированием детектора ( $\pm 0,01$  °C).

Фирма «Lachat Instruments» предложила интересное развитие своего ионного хроматографа «Quick Chem.», оно состоит в создании двух независимых систем, каждая из которых включает дозатор, колонку, подаватель и детектор (одна система для катионов, другая для анионов). Этот же прибор позволяет отделять нитрит от хлорида при превышении концентрации хлорида в 40000 раз. На Pittcon-98 были продемонстрированы специальные капиллярные жидкостные хроматографы, в частности, прибор «Ulti Mate» фирмы «LC Packing» (Голландия) и прибор «MicroPro» фирмы «Eldex Laboratories» (США). Эти приборы имеют насосы шприцевого типа с давлением до 700 атм, и расходами, начиная с 1 мкл/мин, эти же насосы создают и градиентное элюирование. За счет меньшего размывания в капиллярных хроматографах обеспечивается 100-кратное улучшение предела детектирования по сравнению с колонками диаметром 4 мм.

В приборе «Ulti Mate» заложен сканирующий СПФ, ячейка в нем Z-формы длиной 100 мм и объемом 45 нл.

Следует отметить и капиллярный хроматограф «Ultra-Plus II» фирмы «Micro-Tech Scientific», в котором введены новое программное обеспечение и система быстрого восстановления равновесия.

Многомерный жидкостный хроматограф 100 Q показан фирмой «PerSeptive Bio Systems», он может быть использован для автоматического анализа пептидов и имеет интерфейс с МС.

Фирма «Waters Corp». продемонстрировала новую высокотемпературную систему до 180°C для химии полимеров «Alliance GPC2000» с СКО времен удерживания 0,075. В приборе имеется автосамплер на 24 пробы, рефрактометрический и вискозиметрический детекторы.

Новые достижения имеются в препаративной хроматографии. Фирма «ISCO» (США) продемонстрировали 16-колоночную автоматическую систему «Combi Flash Sg 1000», она очищает 16-20 проб за 4 часа. Очищенные пробы собираются коллектором фракции во флаконы емкостью 400 см<sup>3</sup>. Этот прибор имеет несколько моделей, одна из моделей имеет расход до 250 см<sup>3</sup>/мин.

### Заключение

О современной роли хроматографии среди других методов анализа можно судить по материалам Pittcon-98. На этой конференции было представлено 1995 докладов, из них 810 по хроматографии, т.е. доля хроматографии составила 40 % от всех представленных методов. Из 1000 фирм, представленных на этой конференции, около 700 фирм демонстрировали продукцию для хроматографии. В 1998 г. в журнале Analytical Chemistry опубликованы

фундаментальные обзоры по современным методам, из 22 обзоров 7 обзоров посвящены методам хроматографии [92].

Основные тенденции развития хроматографических методов и аппаратуры в настоящее время следующие: методы электрохроматографии, высокоскоростные методы хроматографии, многомерные варианты, комбинации разных методов, детекторов, концентрирование on-line, миниатюризация аппаратуры, повышение воспроизводимости и точности, автоматизация, компьютеризация, применение хроматографов как анализаторов и др.

### *Библиографический список*

1. Raulin F. e.a. LC-GC Intern. 1992. V. 5. № 7. P. 22.
2. Dorsey J.G.e.a. Anal.Chem. 1998. V. 70. P. 591R-644R.
3. Яшин Я.И. // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. № 10. С. 1047-1058.
4. Wisniewski R. e.a. Drug Manuf. Technol. Ser. 1996. V. 2. P.61-198.
5. Hamada J.C.J. Chromatogr. A. 1997. V. 760. P. 81-87.
6. Herraiz T. Anal.Chem.Acta. 1997. V. 352. P. 119-139.
7. Awade A.C.Z.Lebensm.-Unters Forsch. 1996. V. 22. P. 1-14.
8. Gumanov L.L., Korsounskii B.L. Mendeleev Commun. 1997 (4). P. 158-159.
9. Hennrich F.H. e.a. Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 1996. V. 35. P. 1732-1734.
10. Richter H. e.a. J.Phys.Chem. 1996. V. 100. P. 603-610.
11. Beutler J.A. J.LiqChromatogr. Relat. Technol. 1997. V. 20. P. 2415-2426.
12. Bermejo R. e.a. J.Chromatogr. A. 1997. V. 778. P. 41-450.
13. Yong Q. Sepu. 1996. V. 14. P. 340-341.
14. Lindner H. e.a. J.Chromatogr. A. 1997. V. 782. P. 55-62.
15. Green A.P. e.a. BioPharm. 1997. V. 10(5). P. 52-62.
16. Steinboch K., Berger S. Chromatographia. 1997. V. 46. P. 92-94.
17. Grahek R., Bastarda A.WO9624614 A1960815, 1996.
18. Salom D. Abad C. J.of Chromatogr. A. 1996. V. 725. P. 315-322.
19. Products and Services for Chromatography, LC-GC International Directory, 1998.
- V. 11. № 8. P. 470-550.
20. Payares P. e.a. J.Chromatogr. A. 1997. V. 771(1-2). P. 213-219.
21. Santiuste J.M., Takacks J.M. J.Chromatogr. Sci. 1997. V. 356. № 10. P. 495-501.
22. Tong D. e.a. J.Chromatogr.A. 1995. V. 703 (1-2). P. 17-35.
23. Schnyler A., Feeney M.J. LC-GC. 1995. V. 13. № 10. P. 780-786.
24. Armstrong D.W. e.a. J.Microcolumn Sep. 1996. V. 8. № 2. P. 83-87.
25. Berger T.A. Chromatographia. 1996. V. 42. № 1/2. P. 63-71.
26. Liu X. e.a. Sepu. 1997. V. 15. № 1. P. 22-24.
27. Yang H. e.a. J.High Resolut.Chromatogr. 1995. V. 18. № 18. P. 725-726.
28. Zhang W. e.a. Sepu. 1997. V. 15. № 3. P. 204-205.
29. Vetronva Z.P.e.a.Izv.Akad.Nauk Ser.Fiz. 1995. V. 59. № 3. P.154-157.
30. Shitangkoon A., Vigh G.J.Chromatogr. A. 1966. V. 738. № 1. P. 31-42.
31. Kbhawer M.Y.e.a.Chem.Soc.Pak. 1996. V. 18. № 4. P. 276-287.
32. Zhou X e.a. Sepu. 1994. V. 12. № 6. P. 404-405.

33. Balla J.Magu.Kem.Lapja. 1997. V. 52. № 6. P. 265-270.
34. Gordon G.B. Ger offen.DE 19623319.15 May. 1995. 12 p.
35. Rounbehler D.P.e.a PCT Int.Appl.WO 97 14957. 24 Apr. 1997. 80p.
36. Join V., Phillips J.B., J.Chromatogr.Sci. 1995. V. 33.№ 11. P. 601-605.
37. Etiopie G.J. J.Chromatogr.A. 1997. V. 775. № 12. P. 243-249.
38. Laurens J.B., Rohwer E.R. J.High Resolut. Chromatogr. 1996. V. 19. № 4. P. 217-223.
39. Sacks R.e.a.Field Anal.Chem.Technol. 1996. V. 1(2). P. 97-102.
40. Ogawa M.e.a. Shokuhin Eiseigaku Zasshi. 1997. V. 39(2). P. 48-61.
41. Tang Y.Z.Indoor Environ. 1995. V. 4(1). P. 27-36.
42. Reston R.R., Kolesar E.S.J.Microelectromech Syst. 1994. V. 3. № 4. P. 134-146.
43. Arnold N.S.e.a.Proc.ERDEC Sci.Cont.Chem. Biol.Def.Res. 1996. P. 225-231.
44. Piltingsrud H.V., Am.Ind.Hgg.Assoc.J. 1997. V. 58. № 8. P. 564-577.
45. Snyder L.R., Kirkland J.J., Glaich J.L. eds, Practical HPLC Method Development, 2nd ed. Wiley, New York, 1997.
46. Neue U.D. HPLC Columns: Theory, Technology and Practice Wiley-VCH, New York, 1997.
47. Ooms B. LC-GC. 1996. V. 14. P. 306-324.
48. Davydov V.Y.Stud.Surf.Sci.Catal. 1996. V. 99. P. 673-703.
49. Ringo M.C., Evans C.E.Anal Chem. 1997. V. 69. P. 643-649.
50. Zhu P.L.e.a.J.Chromatogr. A. 1996. V. 756. P. 21-39.
51. Cserhati T., Forgacs E.Adv.Chromatogr. 1996. V. 36. P. 1-36.
52. Wan Q.H., Ramalrg L., Guy R.Chromatographia. 1997. V. 46. P. 495-500.
53. Bogusz M.e.a.J.Liq.Chromatogr.Relat.Technol. 1996. V. 19(8). P. 1291-1316.
54. Sanagi M.M.e.a.J.Chromatogr. A. 1996. V. 722(1+2). P. 53-68.
55. Trones R.e.a.J.Microcolumn Sep. 1995. V. 7(5). P. 505-512.
56. Hirano T., Takahashi K.J.Chromatogr.Sci. 1996. V. 34(7). P. 341-348.
57. Ting E., Porter M.D. Anal.Chem. 1997. V. 69. P. 675-678.
58. Nomiza T.e.a.Anal.Sci. 1996. V. 12. P. 829-834.
59. Hanson M., Unger K.K.LC-GC. 1997. V. 15(4). P. 364-368.
60. Sautambien P., Bengio S., Boschett E. Ann.Pharm.Fr. 1996. V. 54(3). P. 119-125.
61. Dumont P.J., Fritz J.S.J.High Resolut.Chromatogr. 1996. V. 19(12). P. 691-695.
62. Akama Y.Talanta. 1995. V. 42(12). P. 1943-1946.
63. Jinno K.e.a.J.Microcolumn Sep. 1996. V. 8(2). P. 13-20.
64. De Oliveira W., Glasser W.G.J.Appl.Polym.Sci. 1996. V. 60(1). P. 63-73.
65. Crini G.e.a.J.Chromatogr.Sci. 1996. V. 34(11). P. 477-484.
66. Tanaka E.e.a.Forensic Sci.Int. 1997. V. 55(1). P. 73-82.
67. Ohmacht R.Kiss I.Chromatogr.A. 1996. V. 42(9/10). P. 595-598.
68. Okamoto M.e.a.J.Chromatogr.A. 1996. V. 722. P. 81-85.
69. Pyell V.e.a.Fresenius J.Anal.Chem. 1997. V. 359. P. 538-541.
70. Kurganov A.e.a.Chromatographia. 1996. V. 42. P. 217-222.
71. Nawrocki J.J.Chromatogr.A. 1997. V. 779(1+2). P. 29-72.
72. Van Der Voort P.e.a.J.Liq.Chromatogr.Relat.Technol. 1996. V. 19. P. 2723-2752.
73. Hanson M., Unger K.K.LC-GC. 1997. V. 15(2). P. 170-178.
74. Rothman L.D.Anal.Chem. 1996. V. 68. P. 587-598.
75. Noctor T.High Perform.Liq.Chromatogr. 1996. P. 97-113.
76. Lloyd D.K.High Perform.Liq.Chromatogr. 1996. P. 114-142.

77. Krull I.S.e.a. In: High Perform.Liq.Chromatogr. Principles and Methods in Biotechnology, Katz E.D. Ed. Wiley, Chichester, U.K. 1996. P. 163-232.
78. Lanuzza F.e.a.J High Perform.Liq.Chromatogr. 1996. V. 19(8). P. 444-448.
79. Mondello L.e.a.J.Microcolumn Sep. 1996, V. 8(4). P. 275-310.
80. Van der Hoff R.G.e.a. J High Perform.Liq.Chromatogr. 1997. V. 20(4). P. 222-226.
81. Senorans F.J.J.Chromatogr.Sci. 1996. V. 33(8). P. 446-450.
82. Iwahashi H., Ishii T.J.Chromatogr.A. 1997. V. 773(1+2). P. 23-31.
83. Slobodnik J.e.a.J.Chromatogr.A. 1996. V. 730(1+2). P. 353-371.
84. letter W.S.LC-GC. 1997. V. 15(6). P. 508-510, 512.
85. Chen J.G., Weber S.G.Anal.Chem. 1995. V. 67,7(19). P. 3596-3604.
86. Honda.J.Chromatogr.A. 1996. V. 720(1+2). P. 183-199.
87. Kraak J.C.Pure Appl.Chem. 1997. V. 69(1). P. 157-162.
88. Baram G.I.J.Chromatogr.A. 1996. V. 728(1+2). P. 387-399.
89. Ocvirk G.e.a.Anal.Methods Instrum. 1996. V. 2(2). P. 74-82.
90. LaCourse W.R., Dasenblock C.Anal.Chem. 1998. V. 70. P. 37R-52R.
91. Stevenson R.Internat.Lab. 1998. V. 28. № 3. P. 8A.
92. Fundamental Review Anal.Chem. V. 70. № 12. P. 1R.

*Р.В.ГОЛОВНЯ, Т.А.МИШАРИНА\**

*Институт биохимической физики им. Н.М.Эммануэля РАН*

## **ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОАТОМА НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Количественные термодинамические характеристики сорбции служат основой понимания процессов, происходящих в хроматографии. «Метод газовой хроматографии является, возможно, самым легким из всех существующих методов изучения термодинамики взаимодействия летучего растворенного вещества с нелетучим растворителем, и его потенциальная ценность как метода получения соответствующих количественных данных чрезвычайно велика» – отмечал основоположник газо-жидкостной хроматографии А.Дж.П.Мартин [1]. На преимущество использования величин дифференциальных мольных свободных энергий сорбции  $\Delta G$  для характеристики свойств сорбата указывал Б.Каргер [2]. В результате систематического изучения термодинамических характеристик сорбции алифатических соединений разного строения установлен ряд структурно-сорбционных закономерностей, позволяющих прогнозировать хроматографическое поведение

---

\* ©Головня Р.В., Мишарина Т.А., 1999