

Капиллярные колонки Zebron производства Phenomenex (США)

Капиллярные колонки Zebron производства компании Phenomenex не уступают по качеству колонкам аналогичного типа других известных производителей, а иногда и превосходят их.



В производстве колонок Zebron используются такие ключевые технологии как спроектированная самосшивка (Engineered Self Cross-linking™) и ариленовая матрица (Arylene Matrix Technology™). В результате применения этих технологий обеспечивается

- высочайшее качество
- очень низкая фоновая течь
- высокая стабильность
- увеличенный срок службы

Фоновая течь - это регистрируемый детектором фоновый уровень сигнала, вызванный загрязнением исходного полимера неподвижной фазы и разложением слоя фазы из-за воздействия повышенных температур. Технология спроектированной самосшивки включает в себя высокоэффективные средства сшивки и модификации поверхности полимера. Использование этой технологии укрепляет слой неподвижной фазы и снижает уровень фоновой течи ниже уровня, требуемого для использования масс-спектрометрического детектирования, даже при очень высоких температурах.

При длительном воздействии температур выше 360°C, обычные ГХ-колонок становятся ломкими и негибкими и часто выходят из строя. Линия колонок Zebron Inferno™ имеет специальное высокотемпературное полиимидное покрытие, которое не разрушается даже при температуре 430°C и обеспечивает колонкам длительный срок службы (в процессе эксплуатации колонки при её нагреве высокая верхняя граница рабочей температуры позволяет более эффективно избавляться от загрязняющих примесей, не допуская разложения слоя фазы). Эта линия колонок совершила революцию в ГХ, позволив химикам выполнить их анализы при температурах, ранее не достижимых без использования металлических колонок.

Основные характеристики колонок Zebron

Разделяемые вещества	Тип колонки	Химический состав фазы	Полярность	Температурный режим*, °С	USP
Амины, наркотики, этанол, эфирные масла, сжиженный и природный газ, углеводороды, МТБЭ, окислители, пестициды, полихлорированные бифенилы (ПХБ), нефтепродукты, лёгкие серосодержащие соединения, остаточные примеси в растворителях, меркаптаны.	ZB-1	100% - диметилполисилоксан	5	от -60 до 360/370	G2
Кислоты, амины, парфюмерия, пестициды, дизельное топливо, полихлорированные бифенилы (ПХБ), наркотики.	ZB-1ms	100% - диметилполисилоксан	5	от -60 до 360/370	G2
Дизельное топливо, моторные масла, нефтепродукты с высокой температурой кипения, высокомолекулярные воски, длинноцепочечные углеводороды, полимеры и пластмассы.	ZB-1HT Inferno	100% - диметилполисилоксан	5	от -60 до 400/430	G2
Алкалоиды, диоксины, лекарственные препараты, метиловые эфиры жирных кислот, галогеносодержащие углеводороды, ПХБ, пестициды/гербициды,	ZB-5	5% - фенил - 95% - диметилполисилоксан	8	от -60 до 360/370	G27

фенолы, остаточные растворители, эфирные масла.					
Наркотики, метиловые эфиры жирных кислот, пестициды, фенолы, нитрозамины.	ZB-5MSi	5% - фенил - 95% - диметилполисилоксан	8	от -60 до 360/370	G27
Кислоты, амины, алкалоиды, диоксины, лекарственные средства, метиловые эфиры жирных кислот, галогеносодержащие углеводороды, пестициды/гербициды, фенолы, ПХБ, эфирные масла, остаточные растворители, нефтепродукты, остаточные примеси в растворителях.	ZB-5ms	5% - фенил - 95% - диметилполисилоксан	8	от -60 до 360/370	G27
Дизельное топливо, моторные масла, нефтепродукты с высокой температурой кипения, высокомолекулярные воски, полимеры и пластмассы, длинноцепочечные углеводороды, ПАВ, триглицериды.	ZB-5HT Inferno	5% - фенил - 95% - диметилполисилоксан	8	от -60 до 400/430	G27
Амины, фармацевтические препараты, наркотики, стероиды, пестициды, ПХБ и другие среднеполярные вещества.	ZB-35	35% - фенил - 65% - диметилполисилоксан	18	от 50 до 340/360	G42
Амины, фармацевтические препараты, наркотики, стероиды, пестициды, ПХБ.	ZB-35HT Inferno	35% - фенил - 65% - диметилполисилоксан	18	от 50 до 340/360	G42

Антидепрессанты, наркотики, стероиды, ПХБ, триглицериды, пестициды/гербициды, гликоли.	ZB-50	50% - фенил - 50% - диметилполисилоксан	24	от 40 до 320/340	G3
Летучие галогеносодержащие углеводороды (дихлорэтан, метиленхлорид, 4-хлористый углерод, трихлорэтилен, 1,2-дихлорпропан и др.), летучие органические соединения, фармацевтические препараты, остаточные растворители.	ZB-624	6% - цианопропилфенил - 94% - диметилполисилоксан	13	от -20 до 260	G43
Амины, лекарственные препараты, спирты, ПХБ, фенолы, ароматические углеводороды, растворители, ПАУ, эфиры, стероиды.	ZB-1701	14% - цианопропилфенил - 86% - диметилполисилоксан	19	от -20 до 280/300	G46
Хлорорганические пестициды, фосфорорганические пестициды, азотосодержащие пестициды, ПХБ.	ZB-1701P	14% - цианопропилфенил - 86% - диметилполисилоксан	19	от -20 до 280/300	G46
Спирты, гликоли, альдегиды, основные соединения, фармацевтические препараты, растворители, эфирные масла, стирол, ксилол, ароматизаторы и парфюмерные изделия.	ZB-WAX	полиэтиленгликоль	57	от 40 до 250/260	G16
Алкогольная продукция, спирты, альдегиды, эфирные	ZB-WAXPLUS	полиэтиленгликоль	52	от 20 до 250/260	G16

масла, ароматизаторы и парфюмерные изделия, гликоли, фармацевтические препараты, растворители, стирол, изомеры ксилола, свободные кислоты.									
Акрилаты, кетоны, спирты, органические кислоты, альдегиды, фенолы, свободные жирные кислоты, летучие свободные кислоты.	ZB-FFAP	полиэтиленгликоль, модифицированный нитротерефталатом	58	от 40 до 250/260	G35				

* изотермический режим/режим программирования температуры

Таблица соответствия колонок по фирмам производителям

Химический состав	Phenomenex Zebron	Restek	J&W	Supelco	Agilent Technologies	Alltech	SGE	Varian (Chrompack)	OV
100% диметил-полисилоксан	ZB-1	Rtx-1, Rtx-1 PONA, Rtx-1 F&F	DB-1, DB-2887, DB-1 EVDX	SPB-1, SPB-1 TG, SE-30, MET-1, SPB-1 Sulfur, SPB-HAP	HP-1, HP-101, HP-PONA, Ultra 1	AT-1, AT-Sulfur, EC-1	BP1, BP1-PONA, BPX1-SimD	CP-Sil 5 CB	OV-1
5% - фенил - 95% - диметил - полисилоксан	ZB-5	Rtx-5	DB-5	MDN-5, SPB-5, PTE-5, SE-54, PTA-5, Equity-5, Sac-5	HP-5, Ultra 2, HP-PAS-5	AT-5, ES-5	BP5, BPX5	CP-Sil 8 CB, VF-5M, VF-5ms	OV-5
35% - фенил - 65% - диметил-полисилоксан	ZB-35	Rtx-35, Rtx-35MS	DB-35ms, DB-35	MDM-35, SPB-35, SPB-608	HP-35, HP-35ms	AT-35	BPX35, BPX608		OV-11
6% - циано-пропилфенил - 94% - метил-полисилоксан	ZB-624	Rtx-1301, Rtx-624	DB-1301, DB-624, DB-VRX	SPB-1301, SPB-624	HP-VOC	AT-624, AT-1301	BP624	CP-1301, CP-Select-624 CB	OV-624

Полиэтилен-гликоль	ZB-WAX	Rtx-WAX, Famewax, Stabilwax-DB	DB-WAXetr	Met-Wax, Omegawax	HP-INNOWax	EC-Wax	SOLGEL-WAX	CP-Wax 57 CB	
Полиэтилен-гликоль	ZB-WAXPLUS	Stabilwax	DB-Wax, CAM	Supelco wax 10	HP-20M, Carbowax-20M	AT-Wax, AT-AquaWax	BP20	CP-Wax 52 CB	Carbowax 20M
Полиэтилен-гликоль, модифицированный нитротерефталатом	ZB-FFAP	Stabilwax-DA	DB-FFAP	Nukol, SPB-100	HP-FFAP	AT-1000, EC-1000	BP21	CP-Wax 58 (FFAP) CB, CP-FFAP CB	OV-351

Способы решения основных проблем возникающих в процессе работы на газовом хроматографе.

Корректная установка колонки

Список мероприятий и тестов перед установкой колонки.

- Удалите (замените) кислородный и угольный фильтрующие элементы, а также элемент для улавливания влаги.
- Проверьте наличие необходимого давления в баллонах с газом носителем, газом для поддувки и горючим газом для детектора. В случае использования воздушного компрессора и генератора водорода проверьте работоспособность данных устройств. Особое значение следует уделить также чистоте газа носителя. По чистоте он должен быть пригодным для использования в ГХ.

ВНИМАНИЕ! Критически важным в данном случае является удаление кислорода и влаги посредством специальных фильтров и адсорбентов.

- Убедитесь в чистоте испарителя (инжекционного порта) – испаритель должен быть очищен от остатков ранее вводимого образца, мусора с септы и обломков капиллярной колонки. При необходимости все посторонние частицы необходимо удалить, тщательно очистив испаритель. При необходимости замените уплотнения, лайнер и септу.
- Проверьте и в случае необходимости замените уплотнения детектора
- Тщательно проверьте вашу колонку на предмет повреждений и разрыва.

Проверка на утечки.

Для проверки утечек в системе в качестве детектора следует использовать кататромметр, так как этот детектор достаточно высоко чувствителен к водороду, гелию и азоту. С другой стороны, данные газы не могут серьезно загрязнить прибор и колонку. Жидкостной индикатор утечек не рекомендован, т.к. жидкость может попасть внутрь колонки или фитингов, тем самым, загрязнив систему.

ВНИМАНИЕ! Если вы использовали графитовые ферулы, утечка может быть вызвана деформацией данного элемента в начальной фазе нагрева, когда ферула подвергается деформации. Не забудьте, что после первого нагрева следует аккуратно подтянуть ферулу, проверив соединение на отсутствие утечки.

Проверка формы пика «мертвого» объема (не удерживаемого компонента).

Если пик слишком широкий или «хвостит» проверьте следующее:

- Правильность установки (позиционирования) колонки в испаритель и детектор.
- Наличие сильного загрязнения (закупорки) линии сброса делителя потока
- Наличие механических повреждений линии сброса делителя потока.
- Вероятность некорректной установки колонки в испаритель - нарушение отношения деления потока, слишком большой объем пробы попадает в колонку, поддув не обеспечивает необходимой степени уноса образца
- Наличие повреждений или сколов конца (концов) колонки
- Вероятность выхода колонки из строя из-за естественных причин – длительного срока эксплуатации, загрязнения и пр.

«Мертвое» время колонки и маркеры.

Рекомендуемые маркеры «мёртвого» времени.

Тип детектора	Маркерное вещество
ДЭЗ	Пары метиленхлорида или воздух
Детектор светорассеивания	Пары дихлордифторметана
ПИД/ДТП	Метан
Масс селективный детектор	Кислород или азот (воздух)
ТИД	Пары ацетонитрила
ФИД	Этилен или ацетилен

Метан на ПИД/ДТП

Расчет линейной скорости проводится при вводе 25-100 мкл 1%-ного метана в азоте после измерения абсолютного удерживания пика метана по формуле:

$$\text{Линейная скорость } (\mu) = L/t_m$$

Необходимые инструменты и материалы

- расходомер
- новый шприц
- метан или какое-либо другое не удерживаемое соединение
- новая септа, ферулы и инжекторные лайнеры
- детектор протечек
- стандартная смесь веществ для тестирования колонки
- паспорт колонки (тестовая хроматограмма)
- руководство по эксплуатации прибора

Наиболее значимые (критические) шаги при установке колонки.**Установка в инжектор (испаритель):**

1. Установите гайку и ферулу. Обрежьте 1-2 сантиметра с конца колонки. Убедитесь в том, что ферула подходящего размера и установлена в нужном направлении.
2. Аккуратно установите колонку в термостат прибора, избегая повреждения внешнего лакового покрытия.
3. Установите колонку в испаритель на требуемую глубину в строгом соответствии с руководством по эксплуатации прибора. Аккуратно закрутите гайку ферулы до первого появления сопротивления затягиванию. За тем аккуратно подтяните соединение не более чем на ¼ оборота.
4. Включите прибор, создав необходимое давление при котором обеспечивается требуемый объемный расход газа указанный в тестовой хроматограмме.
5. Проверьте входные соединения на предмет протечек.

Установка в детектор.

1. Установите гайку и ферулу. Обрежьте 1-2 сантиметра с конца колонки. Убедитесь в том, что ферула подходящего размера и установлена в нужном направлении.
2. Установите колонку в детектор на требуемую глубину в строгом соответствии с руководством по эксплуатации прибора.
3. Аккуратно закрутите гайку ферулы до первого появления сопротивления затягиванию. За тем аккуратно подтяните соединение не более чем на ¼

оборота. После достижения динамического равновесия колонки введите в систему неударживаемый образец (например, метан) для определения времени выхода пика неударживаемого компонента и линейной скорости газа. Отрегулируйте давление газа, необходимое для реализации вашего аналитического метода.

4. Пик метана должен иметь идеально симметричную форму, в противном случае установка колонки произведена неправильно.

Рекомендуемые времена удерживания метана при использовании различных газов-носителей.

Длина колонки (м)	H ₂ (с)	He (с)	N ₂ (с)
15	38	75	150
30	75	150	300
60	150	300	600

Появление «хвостящих» пиков**Возможная причина****Предлагаемые действия по ее устранению**

Загрязнения или активация поверхности лайнера или колонки

Очистить или заменить лайнер. Не использовать в лайнере стекловолокно. Отдуть или заменить колонку

Некорректная установка колонки, судя по форме пика «мертвого» объема

Если при повторной инъекции форма пика «мертвого» объема остается неправильной следует переустановить колонку и/или лайнер.

Неровный, выкрошенный конец колонки

Для получения аккуратного среза колонки, перед тем как обломать рабочий конец, следует сделать надпил сапфировым надфилем или специализированным керамическим инструментом. Затем следует тщательно проверить чистоту среза. Если срез получился неровным следует еще раз аккуратно обрезать колонку. Данные операции следует проводить не снимая ферулы и гайки, продвинув их на необходимое расстояние от конца колонки. При срезании колонки ее конец следует опустить вниз. Это необходимо для предотвращения попадания обломков внутрь колонки и связанного с этим ее

Несоответствие полярностей стационарной фазы и растворителя

необратимого загрязнения.

Сменить неподвижную фазу.

Обычно наблюдаются «хвосты» у пиков полярных соединений при разделении их на неполярных колонках. Возникновение «хвостов» также может быть связано с загрязнением колонки.

Наличие холодной зоны в тракте подачи образца

Исключить холодную зону из тракта подачи образца

Мусор в лайнере или в колонке

Очистить или заменить лайнер. Обрезать колонку на 10 см от начала и переустановить ее.

Время ввода (инъекции) образца слишком велико

Отработать правильную технику ввода образца

Слишком низкое отношение деления потока

Увеличить отношение до величины, как минимум 20:1

Перегрузка по количеству вводимого образца

Снизить объем вводимого образца или разбавить образец

При разделении некоторых типов соединений, например соединений содержащих в структуре одновременно аминогруппы (аминоспирты) и гидроксилы, карбоновые кислоты, получают «хвостящие» пики

Для данных типов разделений попробуйте использовать более полярные колонки. Используйте предварительную дериватизацию таких веществ.

Появление раздвоенных пиков

Возможная причина

Предлагаемые действия по ее устранению

Некорректный ввод – прерывистый, неуверенный ввод образца (двойная ввод (инъекция))

Обеспечьте плавное, надежное движение плунжера шприца при вводе пробы. Используйте автосамплер.

Неправильная установка колонки

Переустановите колонку

Флуктуации температуры колонки

Отремонтируйте систему термостатирования прибора

Использование в качестве растворителя образца смеси органических растворителей

Используйте один растворитель

при инъекции без деления потока или прямом вводе в колонку

При использовании техники инъекции, подразумевающей расфокусировку «эффекта растворителя», например при вводе образца без делителя потока, растворитель как бы непрерывно подается в систему из зоны переполнения, находящейся в начале колонки. Если растворитель в достаточной мере не смачивает неподвижную фазу (внутреннее покрытие колонки) как это происходит, например, в случае использования метанола и неполярной неподвижной фазы, длина зоны переполнения в колонке может составлять несколько метров, и в результате пик растворителя теряет форму и нормальную ширину. Эти же причины приводят к уширению и расщеплению других пиков, так как анализируемые вещества также растягиваются по длине на входе в колонку вслед за растворителем, а не поступают в хроматографическую систему узкой зоной.

Для решения данной проблемы рекомендуется установить перед аналитической колонкой кусок пустого кварцевого капилляра (без покрытия и фазы) длиной около 5 м, из которого изготовлена сама колонка.

Появление «носов» пиков (размывание переднего фронта пика).

Основной причиной размывания переднего фронта пиков является перегрузка колонки. Величина данного эффекта является функцией объема вводимого образца. Для решения этой проблемы следует уменьшить объем вводимого образца (если необходимо, увеличив чувствительность) или использовать колонку большей емкости. Как правило, колонки большего диаметра и с большей толщиной внутреннего покрытия (слоя неподвижной фазы) обладают большей емкостью по количеству образца, однако разрешение при этом может уменьшиться.

Уширение фронтов растворителя.

Возможная причина	Предлагаемые действия по ее устранению
Некорректная установка колонки	Переустановите колонку.
Протечки инжектора (испарителя)	Найдите и устраните протечки
Очень большой ввод	Уменьшите объем вводимой пробы или разбавьте образец растворителем в отношении 1:10
Слишком низкая температура инжекции	Поднимите температуру испарителя таким образом, чтобы весь объем образца перешел в газ (полностью испарился). Если температура испарителя выше верхнего температурного предела работы колонки, это не важно, так как данное действие не может повредить колонку
Слишком низкое отношение деления потока	Увеличить отношение
Слишком низкая температура колонки	Увеличьте температуру колонки. Используйте более легко кипящий растворитель.
Начальная температура колонки слишком высока для инжекции без деления потока.	Снизьте начальную температуру на колонке. Используйте менее летучий растворитель, температура кипения которого, по крайней мере, на 10 ⁰ С выше, чем начальная температура колонки. Используйте более короткое время продувки.
Слишком большое время продувки (инжекция без деления потока) – долгая инъекция	Используйте более короткое время продувки.

Размер вводимого образца.

Каждая колонка имеет свое ограничение по емкости, превышение которого приводит к уменьшению t_R и уширению пика. Для решения проблемы рекомендовано предварительно разбавление образца в 10 раз.

Диаметр колонки (мм)	Толщина слоя, мкм	Фазовое отношение (β)	Емкость (нг/компонент)
0.25	0.10	625	40-50
	0.15	417	60-70
	0.25	250	100-150
	0.50	125	200-250
	1.00	63	350-400
0.32	0.10	800	60-70
	0.25	320	150-200
	0.50	160	250-300
	1.00	80	400-450
	3.00	27	1200-1500
	5.00	16	200-2500
0.53	1.00	183	1000-1200
	1.50	88	1400-1600
	3.00	44	3000-3500
	5.00	27	5000-6000

Если в процессе работы возникли следующие проблем:

Нет пика

возможные причины:

Система

Засорен шприц

Протечки

Нет потока газа-носителя

Детектор выключен или не горит пламя

Неработоспособен инжектор (испаритель)

Засорена входная коммуникация

Колонка

Сломана колонка

Засорена (закупорена) колонка

Случайные пики – артефакты (пики-призраки)

возможные причины:

Система

Тяжелые компоненты от предыдущих вводов постепенно попадают в колонку

Грязь на входе

Грязный газ

Утечки из ловушек

Грязные газовые линии

Неполное испарение образца

Колонка

Загрязненный образец

Образец

Грязный растворитель

Загрязненный образец

Нестабильность базовой линии.**возможные причины:**

Система	Колонка	Образец
Протечки, влияние кислорода	Утечки загрязнений из колонки	Неполное испарение образца
Утечки колонки	Загрязнения, вызванные применением жидкости, в качестве детектора утечек	Наличие деполимеризующих реагентов (HCL, KOH и т.д.)
Некачественные газы		
Утечки септы		
Не достигнуто равновесие		
Загрязнения в детекторе		
Грязь на входе		
Неправильный объемный расход		
Перепады давления из-за перепадов температуры		

Невоспроизводимость абсолютного удерживания.**возможные причины:**

Система	Колонка	Образец
Утечки	Элюция загрязнений из колонки	Неполное испарение образца
Неустойчивый контроль потока (неисправность регулятора потока)	Загрязнения, вызванные применением жидкости, в качестве детектора утечек при проверке колонки	Наличие деполимеризующих реагентов (HCL, KOH и т.д.)
Нестабильная температура	Изменение полярности из-за	

термостата	загрязнения	
Перепады давления из-за перепадов температуры	Неожидаемая адсорбция	Повышенная концентрация загрязнений в образце по отношению к их растворимости в стационарной фазе
Неправильная техника ввода образца		

Как уменьшить ширину пика.

1. Использовать лучшую колонку
 - для насадочных колонок при упаковке использовать более мелкий сорбент с более плотной упаковкой
 - для капиллярных колонок – использовать колонки с меньшим внутренним диаметром и более тонкой пленкой стационарной фазы
2. Оптимизация скорости потока (обычно малая)
 - см. уравнение Ван-Деемтера
3. Уменьшить размер образца
 - уменьшить размер образца, чтобы исключить перегрузку колонки
4. Уменьшить мертвый объем в системе
 - использовать ПИД, как меньший (более быстрый) детектор
 - ввод без деления потока быстрее, чем прямой ввод в колонку
 - использовать поддувочный газ для ДЭЗ, ТИД и ФИД

Линейные скорости для 30-ти метровых колонок.

Диаметр колонки (мм)	Линейная скорость (см/с)		Объемный расход (мл/мин)		Давление на входе (psi)*	
	гелий	водород	гелий	водород	гелий	водород
0.25	30-45	45-60	0.9-1.3	1.3-1.8	11	11
0.32	30-45	45-60	1.4-2.2	2.2-2.9	7	7
0.53	30-45	45-60	4.0-6.0	6.0-7.9	2.5	2.5

*1 bar = 1 кг/см² =14.3 psi