

УДК 543.544

Сверхкритический хроматограф с микронасадочной колонкой и программированием давления. Аборнев С.И., Сидельников В.Н. // Научное приборостроение. Физика аналитических приборов. Л.: Наука, 1989. - С. 56-59.

Описан макет сверхкритического хроматографа с программированием давления, сконструированный на базе насоса высокого давления от жидкостного хроматографа Вариан-8500. Приведены хроматограммы разделения смесей на микронасадочной колонке с использованием в качестве подвижной фазы двуокиси углерода в сверхкритическом состоянии. Лит. - 8 назв., ил. - 4.

П. СОЗДАНИЕ ПРИБОРОВ ДЛЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

С.И.Аборнев, В.Н.Сидельников (Ин-т катализа СО АН СССР)

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ХРОМАТОГРАФ С МИКРОНАСАДОЧНОЙ КОЛОНКОЙ И ПРОГРАММИРОВАНИЕМ ДАВЛЕНИЯ

Физические параметры подвижной фазы (ПФ) в сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ) играют значительно более важную роль, чем для газовой хроматографии. Если в последнем случае подвижный носитель осуществляет практически только транспортировку пробы вдоль колонки, то в СФХ он оказывает решающее влияние на результат деления. По возможности регулирования селективности ПФ СФХ сходна с жидкостной хроматографией [1].

Одним из важных параметров хроматографического разделения является время анализа. Известно, что время удерживания сорбата в колонке пропорционально коэффициенту емкости. Отсюда, для уменьшения длительности эксперимента желательно иметь возможность активно воздействовать на процесс установления равновесия разделяемых веществ между подвижной и неподвижной фазами таким образом, чтобы уменьшить их коэффициент емкости [2]. К такому результату приводит увеличение плотности подвижной фазы и, как следствие, ее растворяющей способности при повышении давления в случае применения носителя в сверхкритическом состоянии [3].

Для СФХ зависимость коэффициента емкости от плотности флюида может быть описана степенной функцией с десятичным основанием [4]. То есть изменение плотности подвижной фазы в несколько раз приводит к изменению коэффициента емкости в сотни раз.

Как показал предварительный эксперимент, при температуре 100 °С коэффициент емкости для сквалана на микронасадочной колонке из нержавеющей стали 65x2 мм с Нуклеосилом - NH₂ 5 мкм (носитель-CO₂) равен 0,88 при входном давлении 250 атм. и 276 при 130 атм., т.е. изменение давления в ≈ 2 раза привело к увеличению коэффициента емкости в ≈ 300 раз (расход жидкой углекислоты в обоих экспериментах 0,5 мл/мин). При этом время удерживания сквалана увеличилось от 30 с до 33 мин.

Столь острая зависимость времени выхода от давления свидетельствует о важности программирования плотности носителя для оптимизации хроматографического анализа в случае СФХ. Помимо увеличения плотности существует еще один механизм, приводящий к изменению растворительных свойств носителя при сканировании давления. С увеличением последнего растет диэлектрическая постоянная флюида. Для двуокиси углерода, например, происходит ее резкое изменение в диапазоне давлений, характерных для СФХ: от 70 до 250 атм. Это, в свою очередь, приводит к изменению механизма растворения сорбата и улучшает растворимость в ПФ некоторых соединений [5].

Таким образом, программирование давления оказывает значительное влияние на процесс хроматографического разделения и позволяет расширить возможности сверхкритического хроматографа для анализа сложных смесей веществ.

В данной работе предложен вариант такого хроматографа с микронасадочной колонкой (рис.1). Система контроля давления выполнена на базе насоса жидкостного хроматографа "Вариан-5500", модифицированного для программирования давления на

входе в колонку. Рабочий объем насоса 250 см³, минимальный расход – 1 см³/ч, максимальное давление – 600 атм. С целью повышения стабильности результатов головка насоса термостабилизирована – используется принудительная система охлаждения, сконструированная на основе бытового холодильника и электронного датчика температуры, что позволяет поддерживать достаточно точно необходимую температуру головки насоса.

Перед тем, как попасть в рабочий объем насоса, CO₂ из баллона поступает для очистки в сорбционные колонки высокого давления, заполненные активированным углем, окисью алюминия и молекулярными ситами 4А. Всего используются 3 колонки с полезным объемом 1 л каждая. После смены баллона сорбенты регенерируются прогревом в токе азота не менее суток. На выходе блока очистки установлен фильтр из нержавеющей стали с диаметром пор 4 мкм.

Для регистрации хроматограмм и измерения величины давления ПФ на входе в колонку использовался двухканальный самописец (жидкостный хроматограф "Вариан-8500" снабжен электронным датчиком давления с откликом 10 мВ/атм). Обсчет хроматограмм проводился с помощью многоканального анализатора NTA-1024 (Венгрия). Для управления насосом как в изобарическом режиме, так и в случае программирования давления использовалось электронное устройство [6], аналогичное описанному в работе [7], но с более широкими возможностями. Расход по жидкой углекислоте контролировался измерением частоты управляющих импульсов: 1 кГц соответствует расход 1 л/ч.

Пробу вводили в колонку без прерывания потока краном-дозатором типа "Реодайн" с внешней петлей 5 мкл. На выходе из колонки установлен делитель потока, позволяющий проводить отбор части пробы. Через цилиндрический кварцевый капилляр (рестриктор) внутренним диаметром ≈ 10 мкм и длиной 5-10 см проба попадает в пламенно-ионизационный детектор. При этом основная часть потока сбрасывается в атмосферу через регулируемый вентиль, а меньшая попадает в тракт регистрации. Деление потока на выходе связано с тем, что большой поток носителя гасит пламя в детекторе. Температуры ПИД во всех случаях поддерживалась в пределах 320 °С.

На рис. 2 приведен пример разделения пары сквалан-сквален в изобарическом режиме (P = 160 атм.) при T = 100 °С. Расход по жидкой углекислоте Q ≈ 0.5 мл/мин; этилацетат – 1; сквалан – 2; сквален – 3. Ввод пробы по времени составляет ≈ 1 с (здесь и далее на рисунках пунктиром показан профиль давления ПФ на входе в колонку).

Известно, что, выбирая подвижные носители с достаточно низкой критической температурой, можно анализировать в режиме СФХ термолабильные соединения [2]. Критическая температура углекислоты равна 31.3 °С [8]. Выбор CO₂ в качестве подвижного носителя позволил разделить смесь термонестойких соединений (при T = ≈ 70 °С), хроматограмма которых приведена на рис. 3.

Попытки разделения этих веществ методом газовой хроматографии не привели к положительному результату ввиду их распада в процессе хроматографирования, а ис-

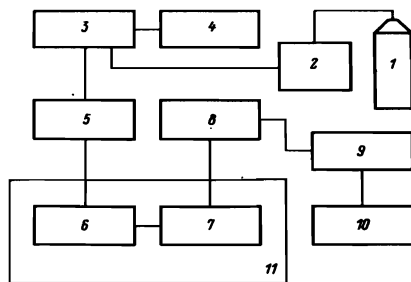


Рис. 1. Блок-схема сверхкритического хроматографа: 1 – баллон с CO₂; 2 – блок очистки; 3 – насос; 4 – программатор давления; 5 – инжектор; 6 – хроматографическая колонка; 7 – ограничитель давления; 8 – детектор (ПИД); 9 – усилитель; 10 – регистратор; 11 – термостат

пользование жидкостной хроматографии не позволило разделить пики так, как в сверхкритическом варианте. Примером разделения высокомолекулярных нелетучих соединений в СФХ может служить хроматограмма полидиметилсилоксановой неподвижной жидкой фазы ПМС-100 на индивидуальные компоненты (рис.4). Для лучшего разделения использовали двухступенчатое программирование давления. На первом этапе че-

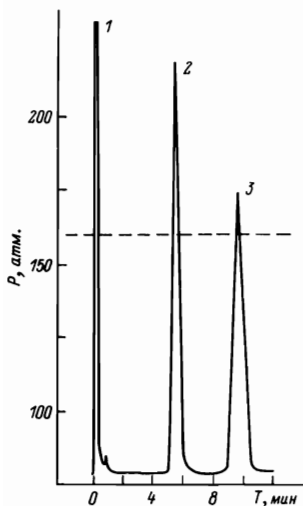


Рис.2. Хроматограмма пары сквалан/сквален в изобарическом режиме

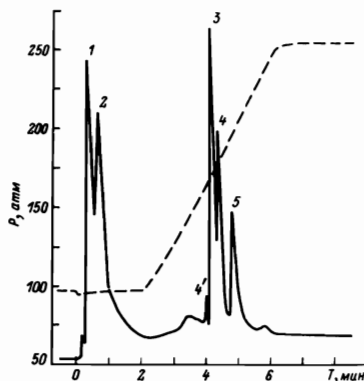


Рис.3. Хроматограмма смеси азотсодержащих термостойких соединений: 1 - хлороформ; 2 - этанол; 3 - $\text{CH}_2[\text{OCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F}]_2$; 4 - $\text{ONN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3)_2$; 4' - примесь в 4; 5 - $\text{O}_2\text{NN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONCOO})_2$. Расход жидкой CO_2 при $P=255$ атм. $Q \approx 1$ мл/мин.

рез 1 мин после ввода пробы давление поднимали со скоростью 60 атм/мин до 130 атм, а затем уменьшили скорость подъема до 12 атм/мин. При этом расход жидкой углекислоты через колонку достигал 1,5 мл/мин.

Таким образом, разработан и изготовлен макет сверхкритического хроматографа с программированием давления. Показана его работоспособность при использовании сверхкритического CO_2 в качестве ПФ. Использование микронасадочной колонки, несмотря на ее небольшие размеры, тем не менее позволило достигать удовлетворительного разделения при решении рассмотренных задач.

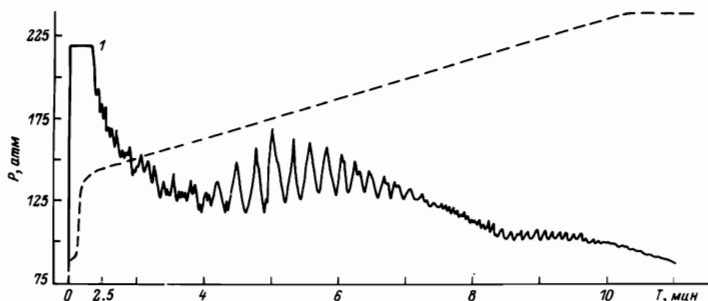


Рис.4. Хроматограмма полимера ПМС-100 при $T = 105$ °C. 1 - гексан

ЛИТЕРАТУРА

1. Gere D.//Science. 1983.- V.222.- P. 253-259.
2. Руденко Б.А. и др.//ЖАХ, 1975. - Т.XXX, вып.6. - С.1191-1222.
3. Giddings J.C. et al//Science.-1968.- V. 162, N 3849.- P. 67-73.
4. Smith R.D. et al//Anal. Chem.- 1985.- V. 57.- P. 2829-2836.
5. Руководство по газовой хроматографии. Пер.с нем./Под ред.Э.Лейбница, Х.Штруппе. - М.: Мир, 1988. - С.407-408.

6. Аборнев С.И., Сядельников В.Н.//Тез.докл.Всес.конф.по прикладной хроматографии. - Киев, 1988. - С. 5.

7. Lenten Van F.J., Rothman L.D.//Anal.Chem.- 1976.- V. 48.- P. 1430-1432.

8. Lee L., Markides K.B.//Science.- 1987.- V. 235. - P. 1342-1347.