

ВВОД ПРОБЫ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 1997, С.И.Аборнев

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Поступила в редакцию 09.01.97

Доработана 11.02.97

Разработана схема ввода пробы в сверхкритической флюидной хроматографии без органического растворителя. Система состоит из двух кранов высокого давления — один шести ходовой, переключающий с внешним рабочим объемом, в котором происходит предварительное растворение исследуемых веществ в жидкой двуокиси углерода, используемой одновременно в качестве подвижного носителя в режиме сверхкритической хроматографии; другой — с внутренним рабочим объемом, служит для ввода подготовленной таким способом пробы непосредственно в аналитическую колонку. На примере анализа органических соединений различных классов показана эффективность предлагаемого метода в сверхкритической флюидной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором.

Ввод анализируемых веществ в сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ) осуществляют чаще всего в виде раствора с помощью кранов высокого давления без прерывания потока подвижной фазы (ПФ). Ввод пробы с прерыванием потока элюента приводит к появлению на хроматограммах ложных пиков, связанных с конденсацией имеющихся в ПФ примесей при подключении рабочего объема насоса высокого давления сверхкритического хроматографа к колонке. На практике иногда возникают ситуации, когда детектирование в принципе элюируемых методом СФХ соединений при их вводе даже и без прерывания потока крайне затруднено либо невозможно. Например, при плохой растворимости пробы, низкой чувствительности детектора к данному веществу, малых коэффициентах ёмкости, когда время выхода исследуемой пробы сравнимо с временем выхода несорбируемого компонента t_0 и др. Разработке новых методов ввода проб в СФХ уделяется достаточно много внимания [1-5]. Это связано с тем, что метод СФХ начали часто применять на практике, особенно при определении следовых количеств веществ.

При низкой концентрации определяемых соединений необходимо вводить в колонку пробы достаточно большой величины. Однако, большое количество органического растворителя на входе даже микронасадочной колонки, не говоря о капиллярной, может приводить в некоторых условиях к расщеплению пиков или другим нежелательным эффектам [1]. Считают, что

величина вводимой пробы не должна превышать 2-200 нл, чтобы исключить перегрузки капиллярной колонки и уширения хроматографических пиков в СФХ [2]. Но при этом резко снижается эффективность применения этого метода в следовом анализе. В этой связи предлагаются различные фокусирующие средства, например, ловушки, устанавливаемые на входе колонки. Обычно это кварцевый капилляр с размерами порядка 1м x 50 мкм с инактивированной внутренней поверхностью [3]. Таким образом удаётся без потерь вводить в тонкие капиллярные колонки (внутренним диаметром 50-100 мкм) пробы до 1 мкл. Однако, такой способ даёт положительный результат только тогда, когда условия ввода пробы не влияют на удерживание сольюта в ловушке, т.е. при низком давлении ПФ и специально подобранном режиме программирования плотности подвижного носителя в процессе хроматографирования.

Предлагается иной метод ввода больших объемов проб в колонки с малой нагрузочной способностью [4]. Авторы утверждают и экспериментально показывают, что можно добиться большей фокусировки разделяемых компонентов, если разбавлять сольвент пробы подвижной фазой, в описанном варианте — жидким CO_2 . При этом величина вводимой пробы определяется тем, насколько хорошо исследуемые вещества удерживаются в колонке. Таким образом авторы вводили в капиллярную колонку с внутренним диаметром 100 мкм пробы объемом до 4.5 мкл. Дальнейшее увеличение вводимого объема растворителя приводит, по их мнению, к набуха-

нию неподвижной фазы колонки. Предлагается комбинировать изложенный метод с вентилярованием растворителя в процессе ввода пробы в колонку. В [5] описан ввод пробы большого объема (100 мкл и более) в капиллярной сверхкритической флюидной хроматографии. Система ввода состоит из четырёх многоходовых кранов высокого давления, путём переключения которых добиваются полного вентилярования растворителя потоком гелия. Специально подобранная схема программирования давления подвижного носителя (CO_2) позволила авторам избежать потерь в эффективности и разрешении хроматографического процесса.

Целью настоящей работы была демонстрация возможности исключения органических растворителей при вводе пробы в СФХ.

Известно, что в ВЭЖХ рекомендуется пробу растворять в том растворителе, который выполняет роль подвижной фазы или входит в ее состав [6]. В 1986 году был предложен метод ввода пробы в аналитическую колонку, когда её растворяют в сверхкритической ПФ [7], используемой и в процессе проведения СФХ, конкретно в н-пентане. Тем не менее, заявленный как альтерна-

тива жидкостному вводу, такой метод распространения не получил.

Нами была предложена схема и методика ввода пробы, предварительно растворенной в жидкой двуокиси углерода [8], используемой одновременно в качестве элюента в условиях СФХ. На рис.1 приведена блок-схема ввода пробы в аналитическую колонку без органического растворителя. Он состоит из 2-х кранов высокого давления: один — с внутренним рабочим объемом v (порядка 0.1 мкл), соединенным с резервуаром V (~100 мкл), в котором происходит растворение, другой — шестиходовой переключающий. Ввод установлен на крышке термостата сверхкритического хроматографа [9]. Подготовка пробы происходит следующим образом: в резервуар V , отключенный от магистралей хроматографа, находящихся под высоким давлением, поворотом шестиходового крана в положение между "ввод"/"петля", помещается небольшое количество (порядка 1 мг) анализируемого вещества. Затем, переключающий кран устанавливается в положение "ввод", таким образом соединяя объем V с линией подачи жидкого CO_2 . С целью более тщательного перемешивания пробы в объеме V возможно переключение шестиходового крана в положение "петля" и обратно. Для того, чтобы подготовленный раствор надежно заполнил рабочий объем 2 шибера кранодозатора, на короткое время открывается вентиль канала "сброс", после чего поворотом шибера в положение "ХК" (хроматографическая колонка) проба вводится для анализа. Таким образом, если раствор исследуемых веществ в жидкой двуокиси углерода будет насыщенным, то вводить пробу в колонку, используя канал "сброс", можно многократно. В описанном случае отношение $V/v @ 10^3$. Следовательно для достаточно большого количества вводов разбавлением даже ненасыщенного раствора исследуемых соединений в CO_2 можно пренебречь.

На рис. 2 показана хроматограмма тестовой смеси, полученная с применением описанной системой ввода пробы. В исходной смеси было довольно много гексана, в результате максимум пика $n\text{-C}_6$ на первых хроматограммах выходил за пределы шкалы. После продувки резервуара V небольшим потоком CO_2 через канал "сброс" пик C_6 был прописан полностью. Хроматограмма получена с программированием давления подвижной фазы. Аналогично была получена хроматограмма двух полиароматических углеводородов (рис.3).

Описанный ввод позволяет анализировать сложные полимерные соединения. На рис. 4 приведена хроматограмма олигомеров полимера

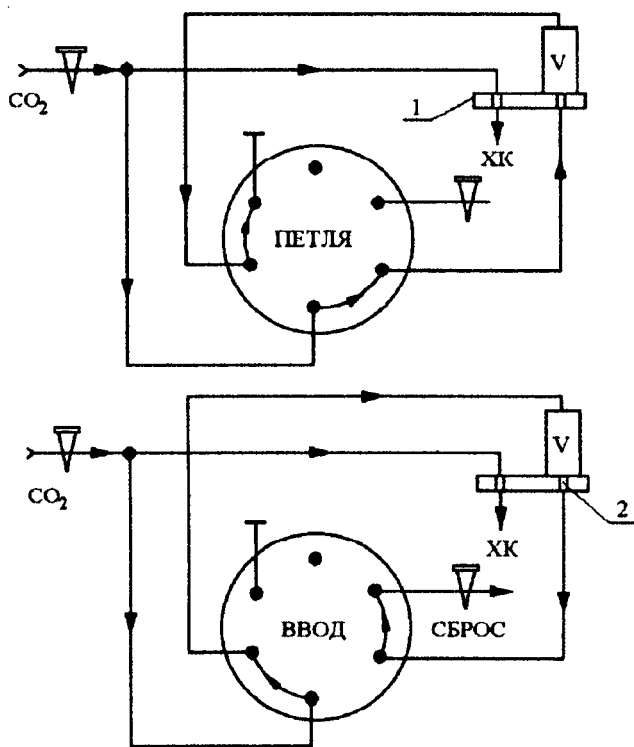


Рис.1. Блок-схема ввода пробы без органического растворителя. 1 - шибер крана дозатора, 2 - вводимый объем пробы v , V - объем пробы, растворенной в жидком CO_2

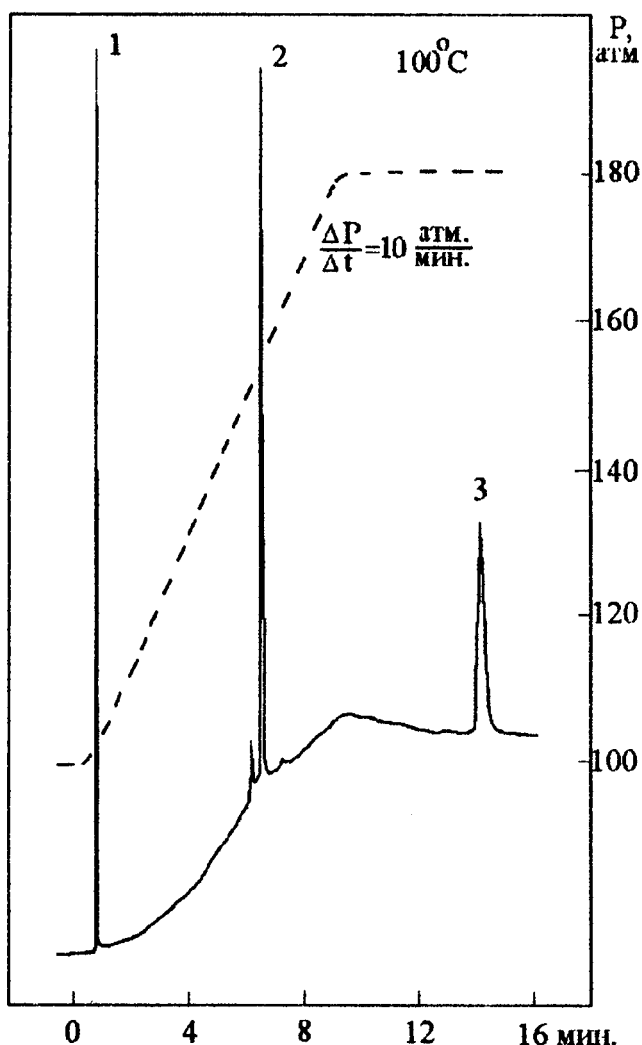


Рис.2. Хроматограмма тестовой смеси в потоке сверхкритического CO_2 , Расход по жидкому CO_2 при давлении 180 атм. $Q \approx 12$ мл/час. 1 - гексан, 2 - гексадекан, 3-антрацен.

Лукопен Г1000 (LACHEMA), используемого в качестве неподвижной жидкой фазы в газовой хроматографии. В трех последовательных вводах амплитуда пика 1 в относительных единицах была равна 40, 42, 44. Все приведённые хроматограммы были получены на приготовленной нами микронасадочной колонке 20 см x 1 мм; Nucleosil NH_2 , 5 мкм.

Предлагаемая конфигурация системы ввода пробы в СФХ с диоксидом углерода в качестве подвижного носителя позволяет анализировать органические соединения, к которым используемый в работе пламенно-ионизационный детектор мало-чувствителен.

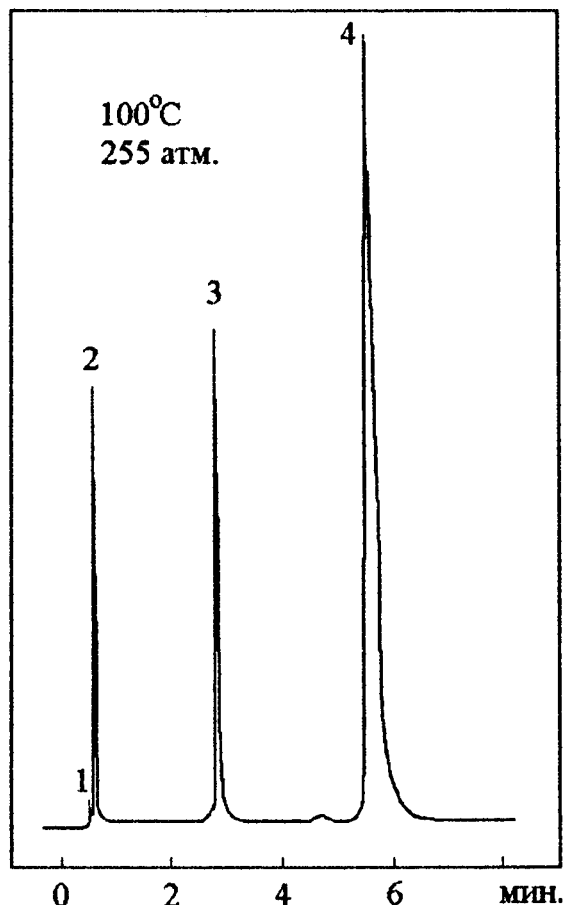


Рис. 3. Ввод ПАУ без органического растворителя. 1 - гексан, 2 - бензол, 3 - антрацен, 4 - пирен. Расход по жидкому CO_2 , $Q \approx 14$ мл/час.

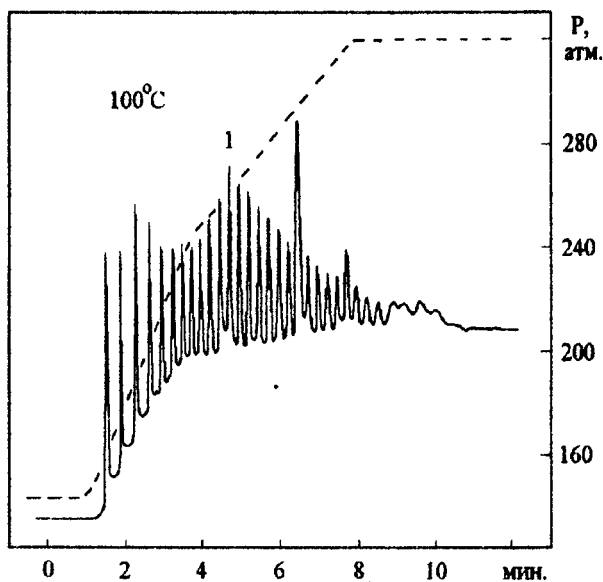


Рис. 4. Хроматограмма полимера Лукопен Г1000 (LACHEMA). Максимальный расход по жидкому CO_2 , $Q \approx 20$ мл/час.

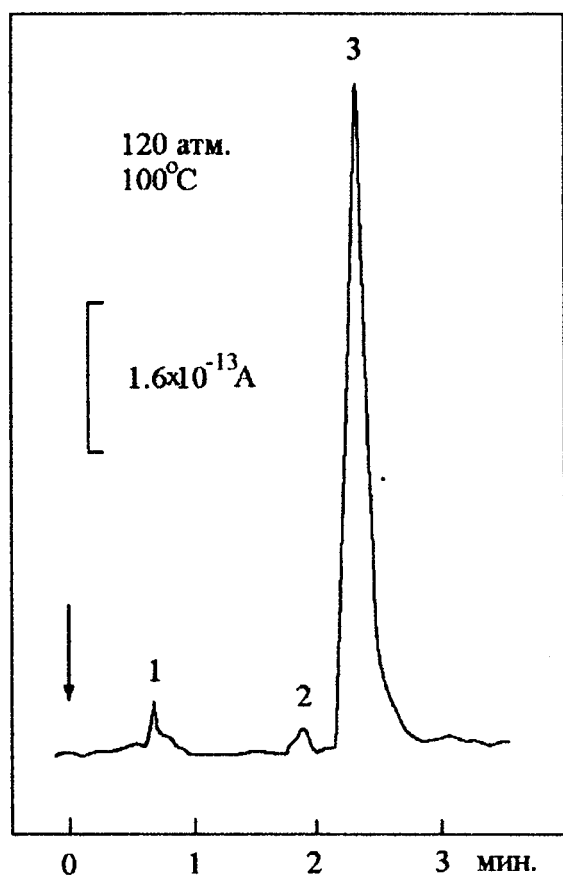


Рис. 5. Ввод пробы без органического растворителя. 1-гексан, 2-гексадекан, 3-тэн.

Примером может служить хроматограмма (рис. 5) пента-эритриттетранитрата — $C(CH_2ONO_2)_4$ (пентрит, тэн), полученная на поликапиллярной колонке [10-11] со следующими параметрами: толщина неподвижной фазы (Лукопрен) 0.15 мкм, длина 22.7 см, максимальная эффективность по $n-C_{16}$ — 2460 т.т. при давлении ПФ 120 атм. и температуре 100°C. Тэн был выбран потому, что является хорошим примером демонстрации возможностей СФХ. Методом газовой хроматографии его невозможно определить из-за термической нестойкости (температура плавления пентрита 141°C, вспышки — 215°C [12]), а в жидкостной — из-за низкой чувствительности детекторов. Данное соединение даёт очень малый отклик ПИД, поэтому обнаружить его с обычным вводом на фоне пика растворителя очень тяжело, тем более изучить параметры его элюирования. Попытки отделить растворитель, программируя давление элюента, окончились неудачей ввиду огромного роста фона от примесей в подвижном носителе. Описанный выше ввод позволил решить эту задачу.

Были получены кривые зависимости коэффициента ёмкости k пентрита от температуры и давления углекислого газа при поддержании скорости потока жидкого CO_2 в пределах 9+12 мл/час. За время t_0 принималось время элюирования через колонку гексана. Стандартное отклонение в измерениях амплитуд хроматографических пиков в каждой серии из 5+7 экспериментов лежало в пределах 2+7%. Таким образом, предложен и реализован ввод пробы в сверхкритической флюидной хроматографии без органического растворителя. Показана эффективность предлагаемого метода растворения исследуемых веществ в жидкой двуокиси углерода, используемой одновременно в качестве подвижного носителя в сверхкритических условиях с пламенно-ионизационным детектором. Подобный ввод пробы в СФХ может успешно применяться как в научных целях (например, при изучении закономерностей поведения хроматографических параметров удерживания органических соединений различных классов в аналитических колонках в присутствии традиционных растворителей и без), так и в некоторых практических исследованиях (например, при измерениях пороговой чувствительности детекторов).

Литература

1. Hirata Y., Tanaka M., Inomata K. // *Chromatogr. Sci.*, 1989, V. 27, № 7, P. 395-398.
2. Richter B.E., Knowles D.E., Andersen M.R. // *HRC&CC*, 1988, V. 11, P. 29-32.
3. Buskne A.F., Berg B.E., Gyllenhaal O. // *HRC&CC*, 1988, V. 11, P. 16.
4. Hirata Y., Koshiha H., Maeba T. // *HRC&CC*, 1990, V. 13, P. 619-623.
5. Campbell R.M., Costes H., J., Green L. Sh. // *Anal. Chem.*, 1992, V. 64, № 22, P. 2852.
6. Исии Д. Введение в микромасштабную высокoeffективную жидкостную хроматографию. Русск. пер. под ред. Березкина В.Г., М., Мир, 1991, 240 стр., 31.
7. Jackson W.P., Markides K.E., and Lee M.L. // *HRC&CC*, 1986, V. 9, P. 213-217.
8. Аборнев С.И. // X Всесоюз. конф. по газ. хроматогр.: Тез. докл., Казань, 1991, С. 105-106.
9. Аборнев С.И., Сидельников В.Н. // Науч. приборостр.: Физика аналит. приборов, Л., Наука, 1989, С. 56-59.
10. Малахов В.В., Сидельников В.Н., Уткин В.А. // *ДАН*, 1993, т. 329, № 6, С. 749

11. *Аборнев С.И., Власов А.А., Малахов В.В., Сидельников В.Н.* //V Конференция “Аналитика Сибири и Дальнего востока”: Тез. докл., Новосибирск, 1996, С. 210-213.
12. *Орлова Е.Ю.* Химия и технология бризантных взрывчатых веществ, Л.: Химия, 1973, С. 681.

SAMPLE INTRODUCTION FOR SUPERCRITICAL FLUID CHROMATOGRAPHY

S.I.Abornev

Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of RAS, Novosibirsk

A system was developed to introduce samples into a supercritical fluid chromatograph with CO₂ as mobile phase without organic solvents. The analytes introduction system consisted of two valves, which were operated to effect sampling into an inlet column, followed by the solvating in liquid CO₂. By the example of the analysis organic compounds of various, classes efficiency of the offered sampling in supercritical fluid chromatography with flame-ionization detector was shown.

Вниманию читателей!

Подписаться на журнал “Научное приборостроение”, обсудить условия подписки и получить отдельные выпуски журнала лучше всего в нашей редакции.

Адрес редакции: 198103 Санкт-Петербург, Рижский пр. 26, Институт аналитического приборостроения РАН.

Телефон: (812) 251-7405. Факс: (812) 251-7038.

Электронная почта: mury@iai1.iai.rssi.ru (INTERNET, Windows)

mury@ianin.spb.su (RELCOM, DOS)