

Сверхкритическая флюидная хроматография

- Основы хроматографии
- Жидкостная и газовая хроматография, особенности
- Сверхкритическая флюидная хроматография, отличия

Этапы развития СФХ

Тема сообщения	Исследователи	Дата
Демонстрация растворимости веществ в сверхкритических флюидах	Хенней и Хогарт	1879 [1]
Первое предположение о возможности осуществления СФХ	Лавлок	1958 [2]
Разделение порфиринов при помощи СФХ	Клеспер, Корвин и Тернер	1962 [3]
Разработка методики СФХ	{ Си и Рийндерс Гиддингс	1967 [4]
		1966 [5]
Анализ нефтяных смесей при помощи СФХ	Джентофт и Гаув	1972
Появление капиллярной СФХ	Новотны и Ли и др.	1981 [6]
Разработка серийно выпускаемого сверхкритического флюидного хроматографа с насадочными колонками		1981
Разработка серийно выпускаемого сверхкритического флюидного хроматографа с капиллярными колонками		1985

1. Hannay J.B., Hogarth H. Proc. Roy. Soc. (London), 29, 324 (1879).
2. Lovelock J., 1958, private communication quoted in W. Bertsch, Thesis, University of Houston, Texas, 1973.
3. Klesper E., Corwin A.H., Turner D.A. J. Org. Chem., 27, 700 (1962).
4. Sie S.T., Rijnders G.W.A. Sep. Sci., 1, 469 (1966); 2, 699, 729, 755 (1967).
5. Giddings J.C, Sep. Sci, 1, 73 (1966).
6. Novotny M., Springston S.R., Peaden P.A., Fjeldsted J.C, Lee M.L. Anal. Chem, 53, 407A (1981).

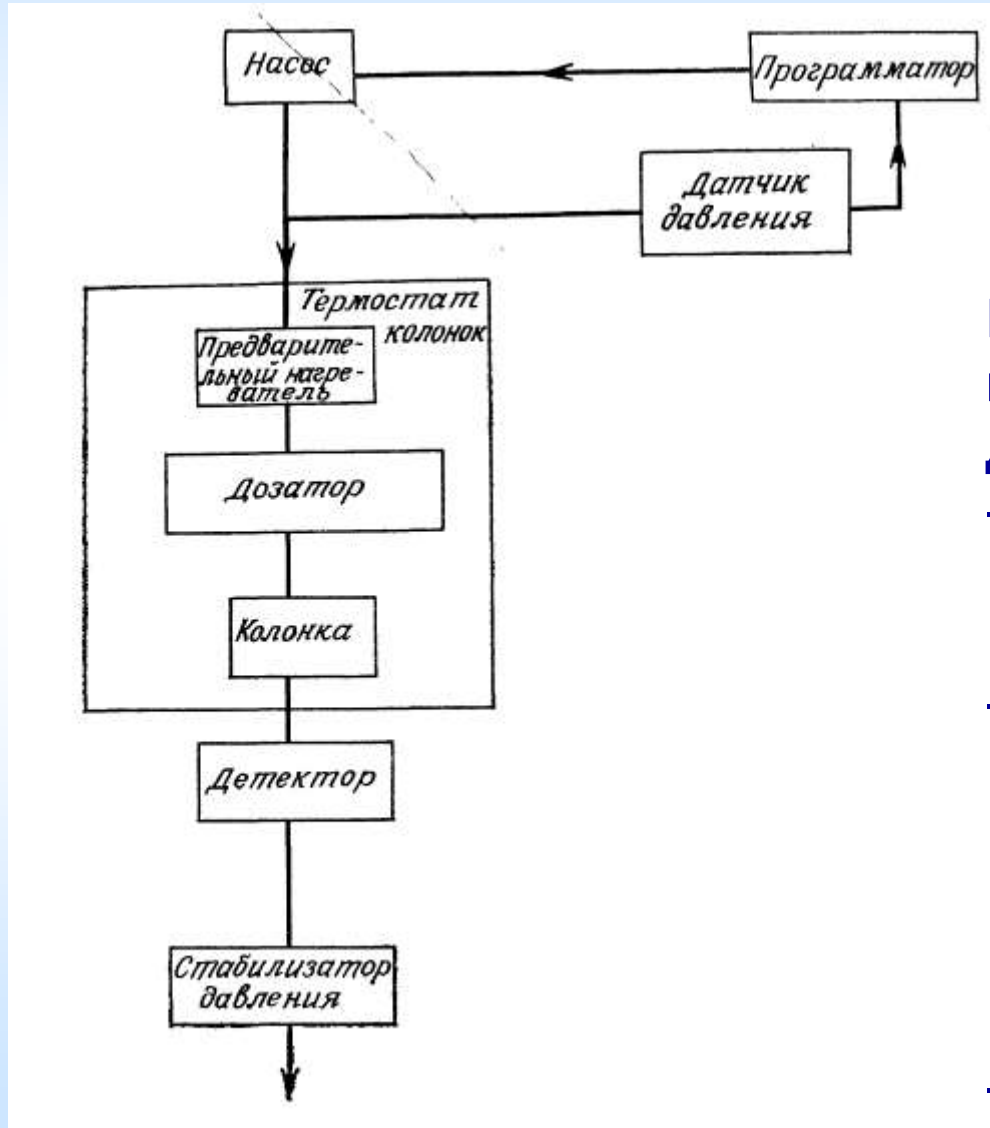
Параметры некоторых флюидов, используемых в СФХ

Флюид	Критическая температура T_c , °C	Критическое давление P_c , атм	Критическая плотность ρ_c , г/мл	Плотность при 400 атм ρ_{400} , г/мл	Плотность жидкости ρ_L , г/мл
CO ₂	31,3	72,9	0,47	0,96	0,93 (63,4 атм, 25 °C)
N ₂ O	36,5	72,5	0,45	0,94	0,91 (нас., 0 °C)
NH ₃	132,5	112,5	0,24	0,40	0,64 (59 атм, 25 °C)
					0,68 (нас., -33,7 °C)
n-C ₅	196,6	33,3	0,23	0,51	0,60 (10,5 атм, 25 °C)
n-C ₄	152,0	37,5	0,23	0,50	0,75 (1 атм, 25 °C)
					0,58 (нас., 20 °C)
SF ₆	45,5	37,1	0,74	1,61	0,57 (2,6 атм, 25 °C)
Xe	16,6	58,4	1,10	2,30	1,91 (нас., -50 °C)
CCl ₂ F ₂	111,8	40,7	0,56	1,12	3,08 (нас., 111,75 °C)
					1,53 (нас., -45,6 °C)
CHF ₃	25,9	46,9	0,52	—	1,30 (6,7 атм, 25 °C)
					1,51 (нас., -100 °C)

Сравнение хроматографических методов

Подвижная фаза	Плотность, г/мл	Вязкость, Пз	Коэффициент диффузии, см ² /с	Тип колонки
Газ	$\sim 10^{-3}$	0,5—3,5 ($\times 10^{-4}$)	0,01—1,0	Капиллярная
Сверхкритический флюид	0,2—0,9	0,2—1,0 ($\times 10^{-3}$)	3,3—0,1 ($\times 10^{-4}$)	Капиллярная и насадочная
Жидкость	0,8—1,0	0,3—2,4 ($\times 10^{-2}$)	0,5—2,0 ($\times 10^{-5}$)	Насадочная

Схема хроматографа СФХ

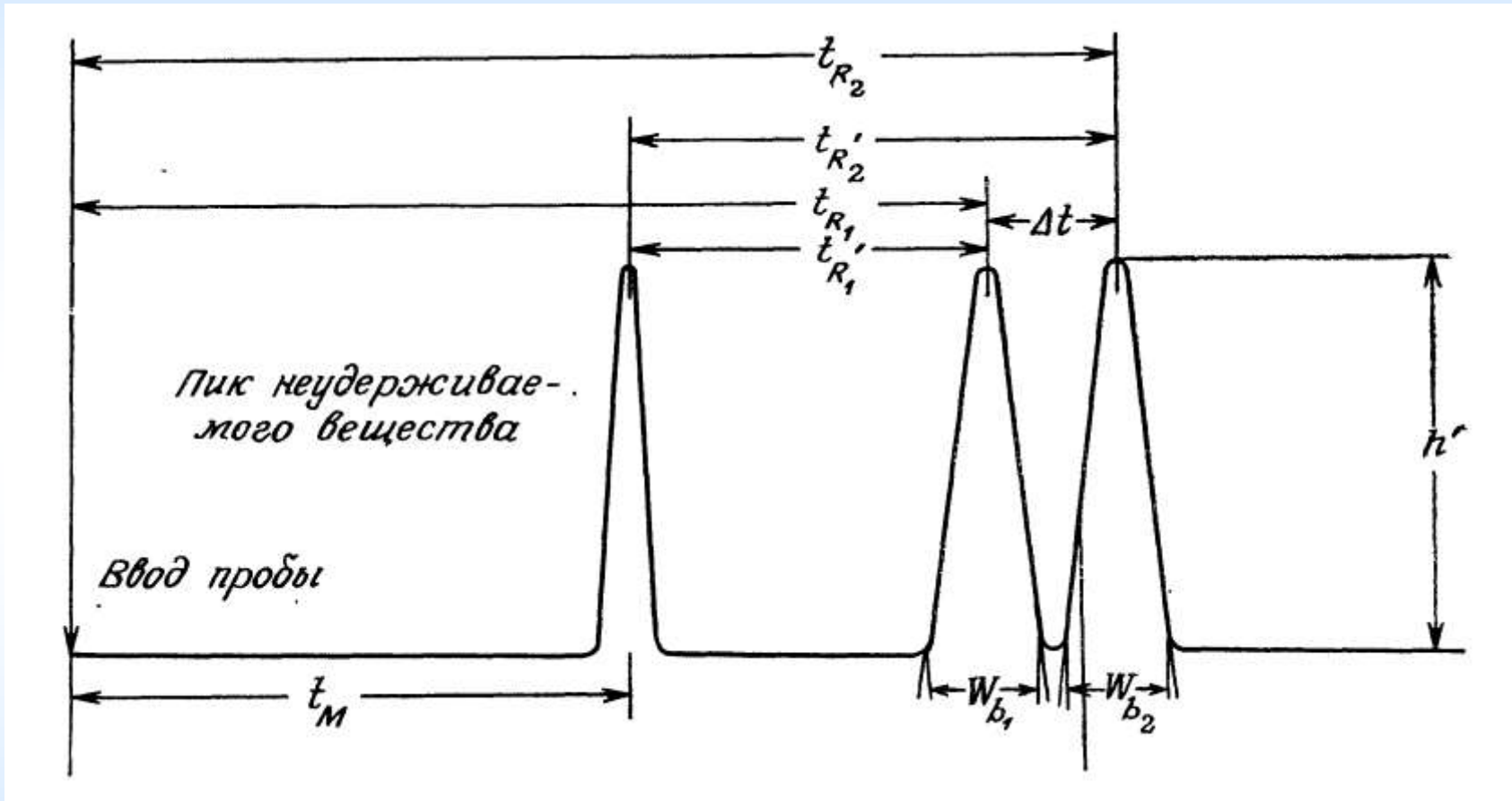


Контроль давления, а не потока

Детекторы:

- оптические (УФ, флуориметр, ИК-Фурье...)
- сопряженные с плазмой (плазменно-ионизационный, термоионизационный, плазменно-фотометрический)
- масс-спектрометры

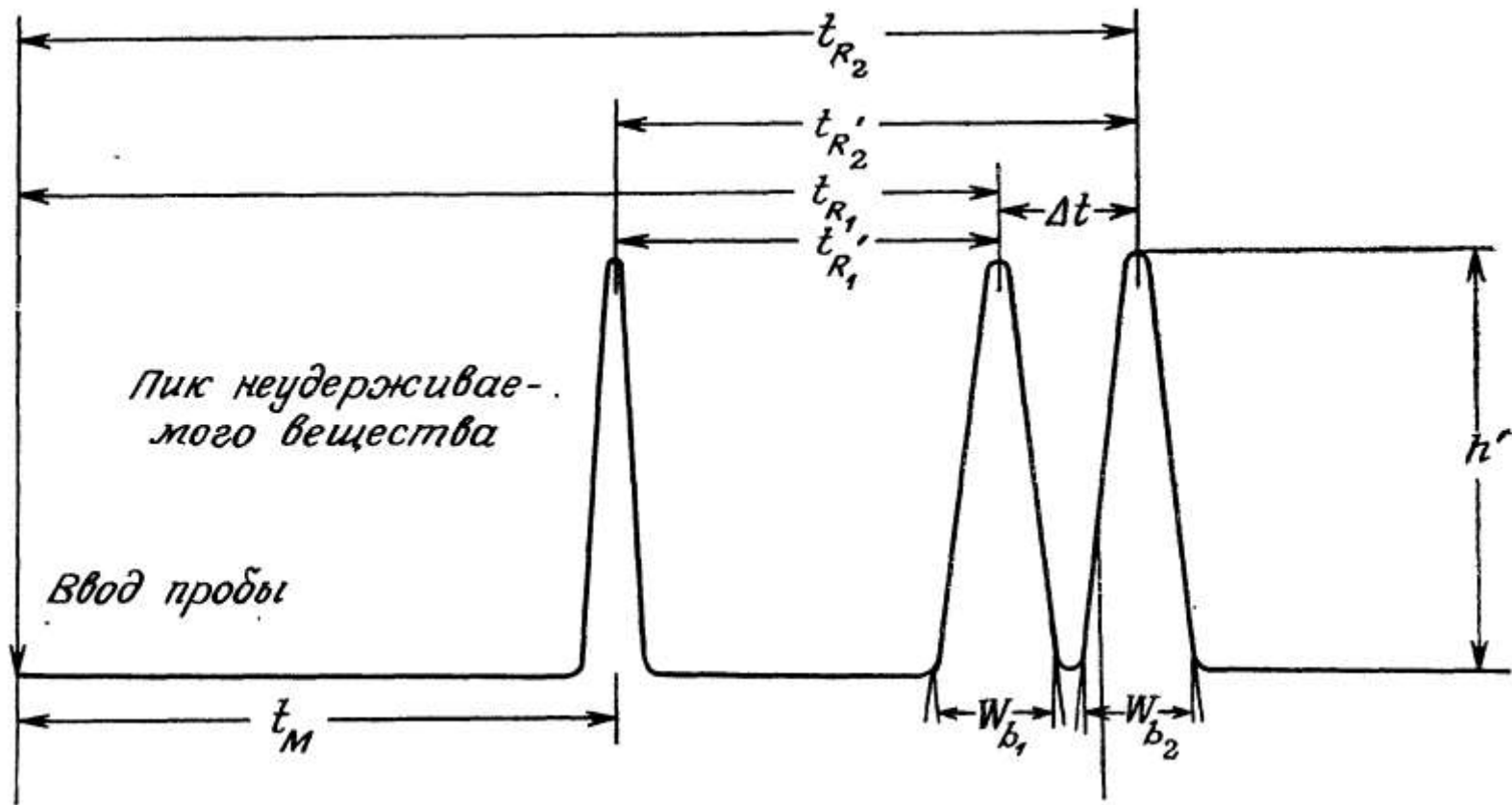
Степень разделения



Степень
разделения

$$R_s = \frac{2\Delta t}{(w_{b1} + w_{b2})}$$

Разница между
временами выхода
максимумов, Δt



Эффективность колонки (число теоретических тарелок)

$$n = 16 \left(\frac{t_R}{W_b} \right)^2$$

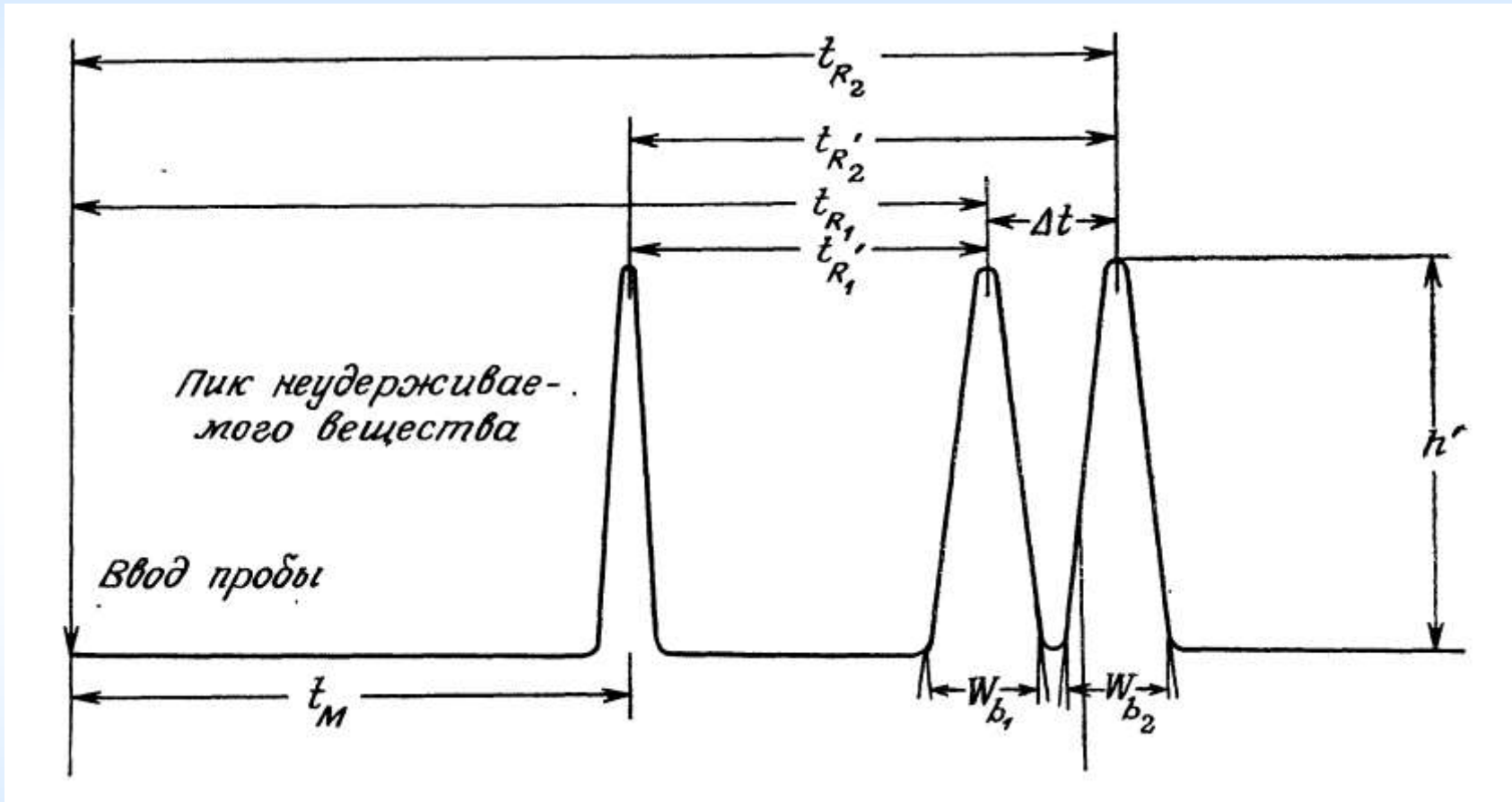
Коэффициент емкости

$$k' = \frac{(t_R - t_M)}{t_M}$$

Селективность

$$\alpha = \frac{k'_2}{k'_1}$$

Степень разделения

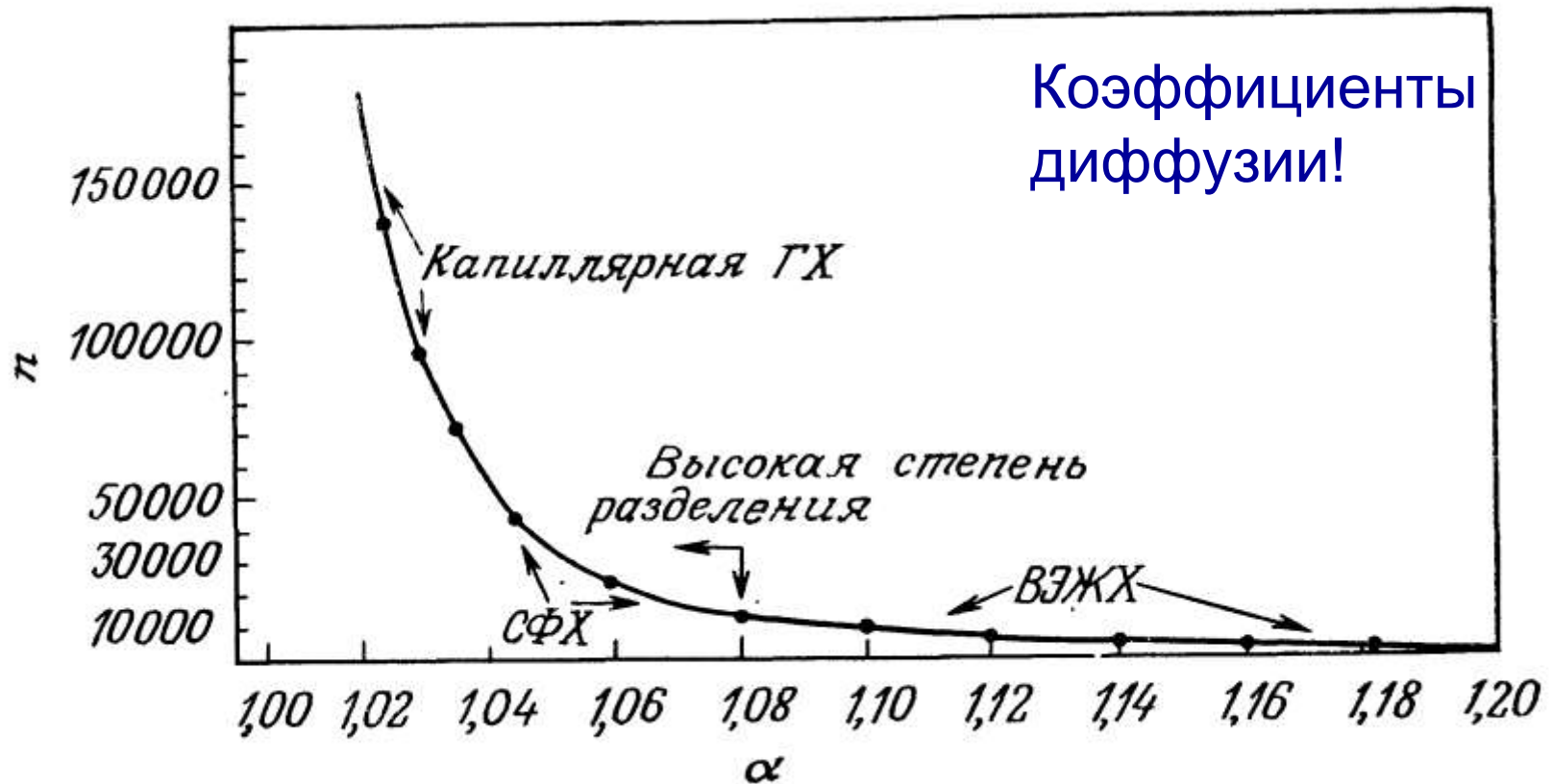


Степень
разделения

$$R_s = \frac{\sqrt{n} (\alpha - 1)}{4 \alpha} \frac{k'}{(1 + k')}$$

Сопоставление разрешающей способности

Коэффициенты
диффузии!



$$n = 16R_s^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \left(\frac{k' + 1}{k'} \right)^2$$

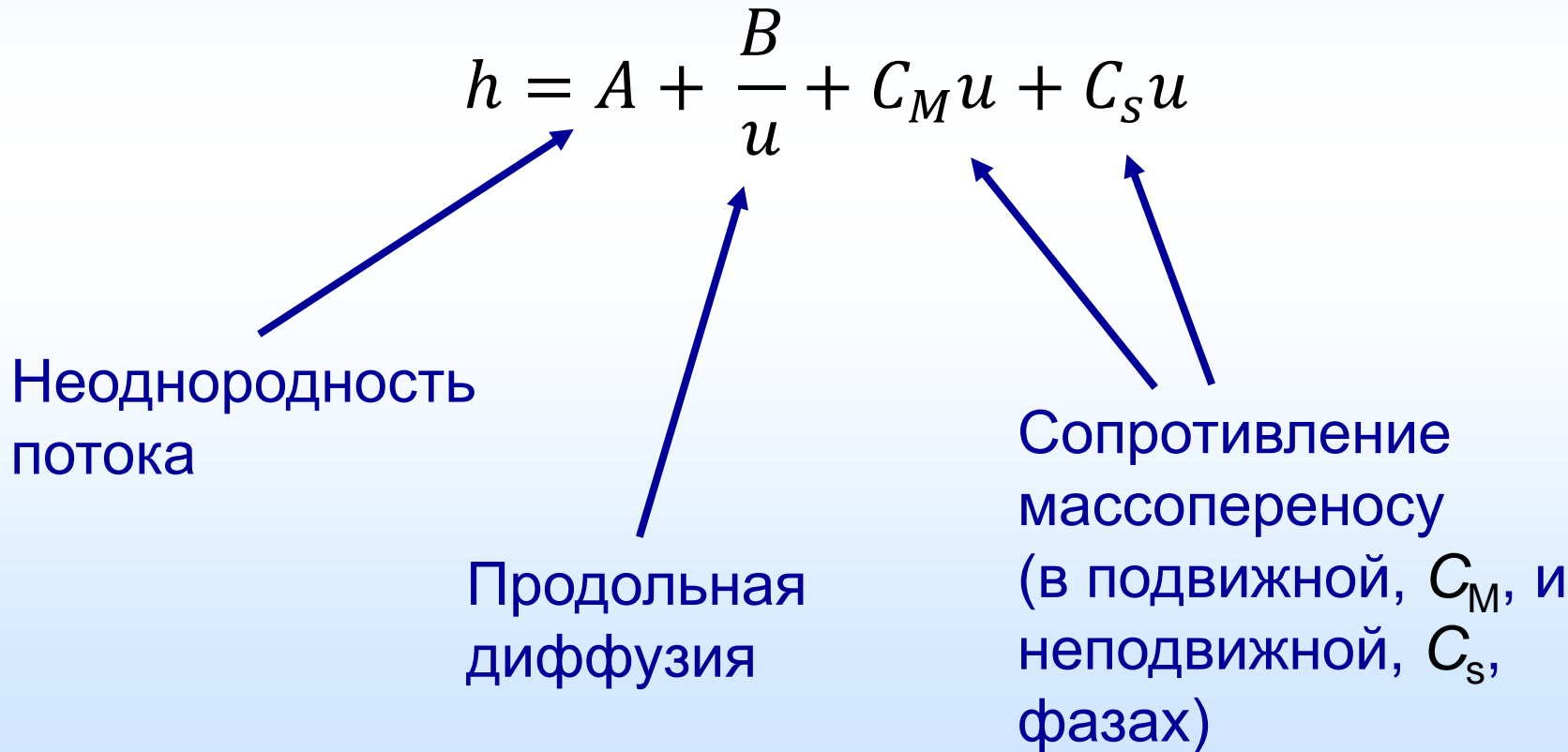
Число тарелок, необходимое для $R_s = 1.5$, при $k' = 2$, как функция селективности

Уравнение Ван-Деемтера

Высота, эквивалентная теоретической тарелке, h , от среднего значения линейной скорости, u

$$h = A + \frac{B}{u} + C_M u + C_S u$$

Неоднородность
потока



Продольная
диффузия

Сопротивление
массопереносу
(в подвижной, C_M , и
неподвижной, C_S ,
фазах)

Уравнение Ван-Деемтера

- Для насадочных колонок

$$h = 2\lambda d_p + \frac{2D_M}{u} + \frac{d_p^2(1 + 6k' + 11k'^2)u}{24D_M(1 + k')^2}$$

d_p – диаметр частиц наполнителя колонки,

λ – коэффициент вихревой диффузии,

D_M – коэффициент диффузии сорбата

Уравнение Ван-Деемтера

- Для капиллярных колонок (уравнение Голея)

$$h = \frac{2D_M}{u} + \frac{d_c^2(1 + 6k' + 11k'^2)u}{96D_M(1 + k')^2} + \frac{2k'd_f^2u}{3D_s(1 + k')^2}$$

d_c – диаметр капилляра,

d_f – толщина пленки,

D_M – коэффициент диффузии сорбата в подвижной фазе,

D_s – коэффициент диффузии сорбата в неподвижной фазе

Кривые Ван-Деемтера для ГХ, ВЭЖГ и СФХ

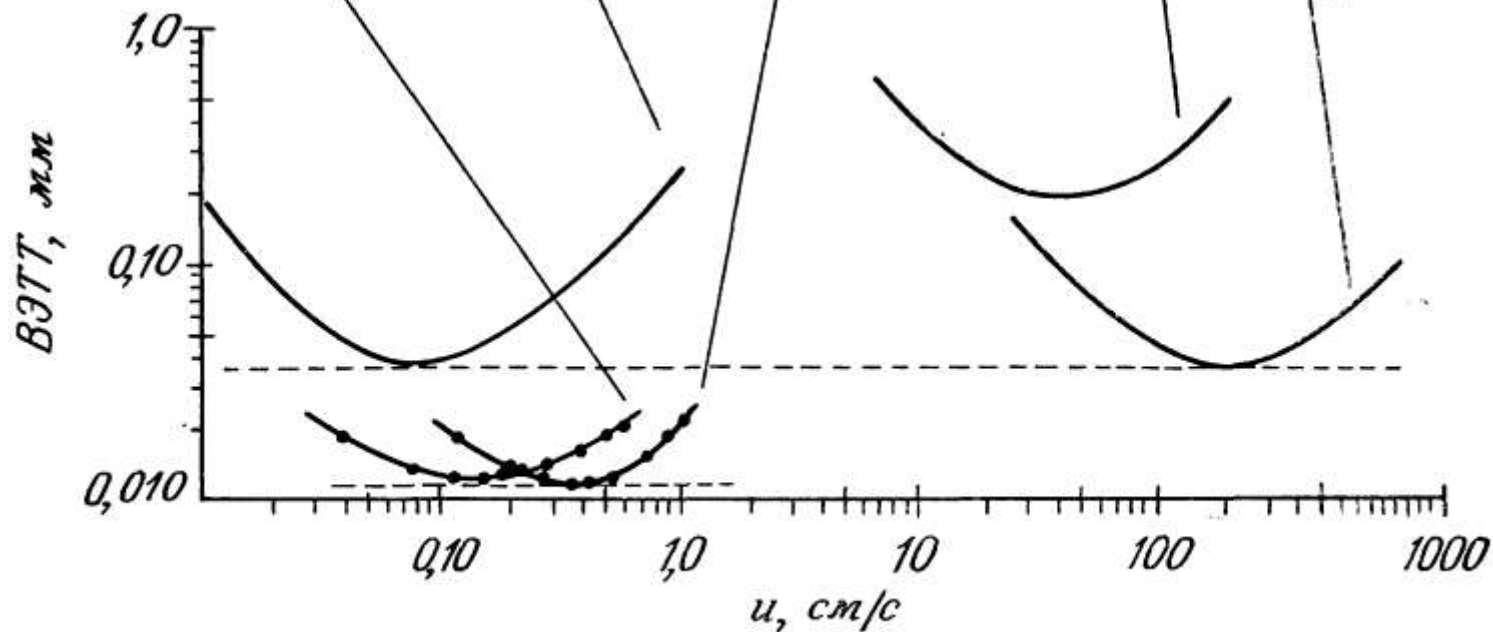
б — капиллярная СФХ, колонка $d_c = 50$ мкм, $k' = 2,30$, подвижная фаза: CO_2 , 0,8 г/мл, $T 40^\circ\text{C}$, $D_{12} \sim 0,00008$ cm^2/c .

а — ВЭЖХ, колонка $100 \times 4,6$ мм, неподвижная фаза ODS (5 мкм), $k' = 2,85$, подвижная фаза $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$

в — СФХ: колонка: $100 \times 4,6$ мм, неподвижная фаза ODS (5 мкм), $k' = 2,30$, подвижная фаза: CO_2 , 0,8 г/мл, $T 40^\circ\text{C}$

г — газовая хроматография, колонка $d_c = 250$ мкм, $k' = 2,30$, $D_{12} \sim 0,2$ cm^2/c

д — газовая хроматография, колонка $d_c = 50$ мкм, $k' = 2,30$, $D_{12} = 0,2$ cm^2/c



Вариация состава подвижной фазы в СФХ

Сорбат	k'			α		
	CO ₂	Изопропанол/CO ₂	CH ₃ NO ₂ /CO ₂	CO ₂	Изопропанол/CO ₂	CH ₃ NO ₂ /CO ₂
Карбазол	2,2	0,4	0,2	0,2	1,4	1,4
Пирен	4,4	0,6	0,3	2,1	1,2	—
4-Гидрокси-пирен	9,1	0,8	—	—	—	—

^a Условия разделения: 7,5 мол. % модификатора в CO₂ при 80 °С, давление 125 атм для изопропанола и 135 атм для CH₃NO₂.

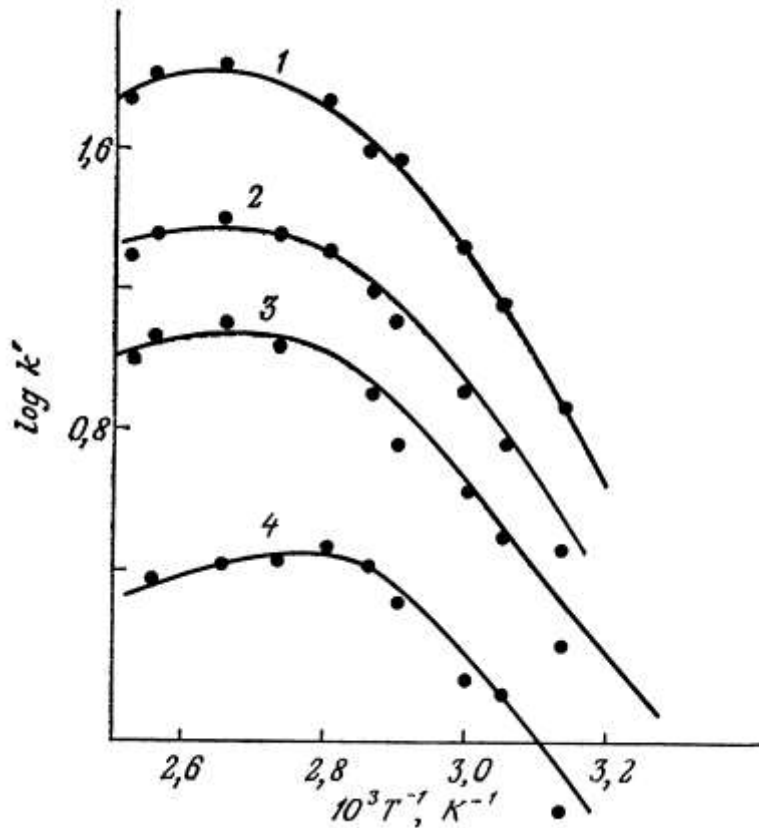
коэффициент
емкости

селективность

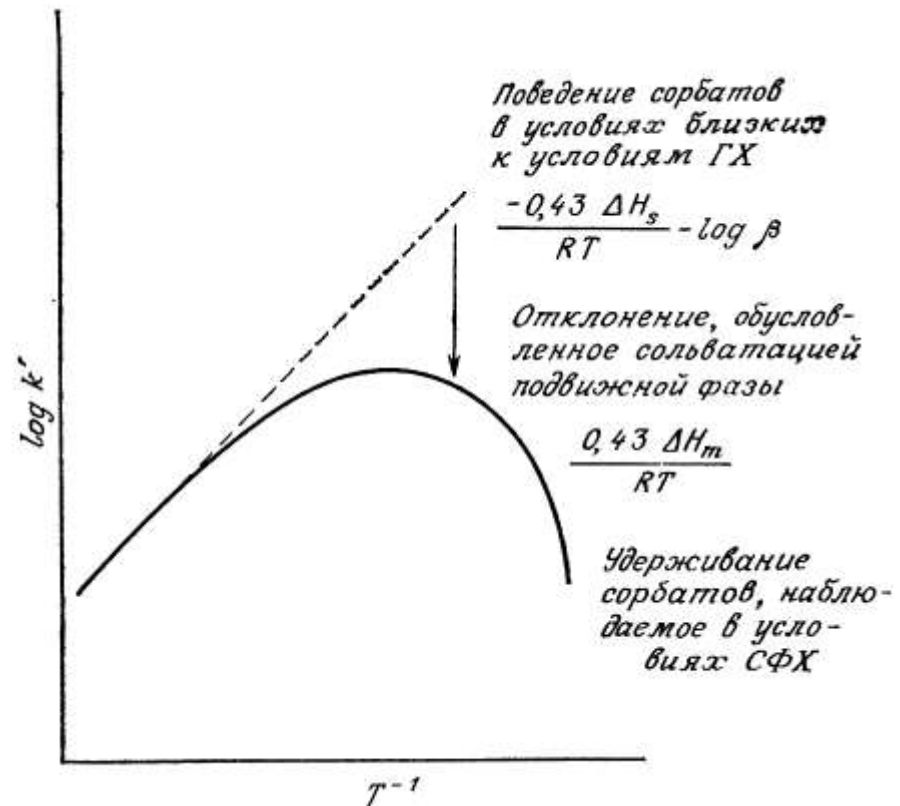
Колонки для СФХ

- Насадочные
 - оксид алюминия
 - силикагель
 - полистирол
 - химическая модификация поверхности
- Капиллярные
 - полисилоксан (как пленочное покрытие капилляра), сшитый

Удерживание в СФХ



параметр удерживания, логарифм емкости (k') от обратной температуры при постоянном давлении CO_2 для пирена (1), фенантрена (2), флуорена (3), нафталина (4). Колонка длиной 25 см, неподвижная фаза ODS.



$$\lg k' = \frac{-0,43 \Delta H_s}{RT} - \lg \beta + \frac{0,43 \Delta H_m}{RT}$$

$\Delta H_s, \Delta H_m$ – парциальные молярные теплоты растворения сорбата в неподвижной и подвижной фазах, β – фазовое отношение в колонке

Сравнение параметров, допускающих вариацию

Параметр	ГХ	ВЭЖХ	СФХ
Температура	+	—	+
Состав подвижной фазы	—	+	+
Неподвижная фаза	+	+	+
Давление	—	—	+
Высокая степень разделения	+	—	+

^а Знак плюс показывает, что удерживание и селективность можно менять, варьируя указанный параметр.

Капиллярные колонки в СФХ

СФХ на полых (капиллярных) колонках

Капиллярную СФХ наиболее целесообразно использовать при относительно низких плотностях подвижной фазы, для разделений, требующих высоких эффективностей, т. е. для разделения сложных смесей

Капиллярную СФХ целесообразнее использовать в сочетании с детекторами с проточной ячейкой

ПИД,

масс-спектрометр

Капиллярную СФХ с универсальным детектором, например ПИД, можно использовать как дополнение к капиллярной ГХ, например, для исследования сложных смесей,

анализа проб, которые недостаточно летучи для применения ГХ,

анализа проб, которые недостаточно устойчивы в условиях ГХ

Капиллярную СФХ можно использовать для идентификации компонентов в сложных смесях при помощи системы сверхкритический флюидный хроматограф — масс-спектрометр

Насадочные колонки в СФХ

СФХ на насадочных колонках

СФХ на насадочных колонках наиболее целесообразно использовать при относительно высоких плотностях подвижной фазы, для разделений, требующих малое или умеренное число, теоретических тарелок, т. е. при анализе простых проб, содержащих ограниченное число компонентов

СФХ на насадочных колонках можно использовать в сочетании с особой подготовкой проб и специфичными детекторами для выявления нескольких компонентов, содержащихся в сложной смеси

СФХ на насадочных колонках допускает также применение таких детекторов, как ПИД и масс-спектрометр

СФХ на насадочных колонках позволяет проводить анализ нелетучих проб на обычной основе быстрее чем ВЭЖХ

с использованием универсального (ПИД) или почти универсальных детекторов (ИК-, УФ-детектор при 190 нм)

с использованием специфичных детекторов, например при специфичных длинах волн

СФХ на насадочных колонках позволяет осуществлять идентификацию компонентов в смесях благодаря сочетанию разделения методом СФХ и обнаружения при помощи масс-спектрометра, ИК-спектрофотометра и(или) УФ-детектора с диодной матрицей.
