

Итоговый отчет по КМПП 2013-2014

“Капиллярные колонки на основе ионных жидкостей для двумерной хроматографии”

Шашков Михаил Вадимович

Введение

Зачастую прикладные исследования в области катализа требуют анализа состава сложных смесей органических соединений. Чаще всего для этого применяется метод газовой хроматографии. Для получения хорошего разделения различных типов многокомпонентных смесей сегодня существует широкий выбор хроматографических колонок различной полярности и селективности по отношению к определенным классам соединений. Однако в ряде случаев даже наилучшее из возможных разделений не обеспечивает решения некоторых проблем, возникающих при анализе конкретной смеси. Среди них: анализ микропримесей на фоне основных компонентов матрицы; групповой анализ и разделение смеси по химическим классам для описания полной картины состава; неизбежные многочисленные наложения в сложных смесях гомологов и скелетных изомеров. Одним из современных инструментов позволяющих решать описанные затруднения является двумерная газовая хроматография. Основой метода является использование двух хроматографических колонок принципиально отличающимися по селективности. Классической схемой является использование неполярной полисилоксановой колонки в первом измерении, где происходит разделение смеси на компоненты в соответствии с их температурой кипения. В определенные короткие промежутки времени происходит переключение потоков, и фракции с первой колонки попадают во вторую колонку. Во втором измерении используется полярная колонка (чаще всего полиэтиленгликоль), где происходит быстрое (не более 2 с) разделение каждой фракции по классам в соответствии с их полярностью. Результатом является двумерная картина разделения, которая содержит значительно больше информации о составе смеси, чем можно было бы получить на вышеуказанных колонках по отдельности.

Одной из проблем, препятствующей широкому распространению метода двумерной хроматографии на различные объекты является недостаточная термостабильность полярных колонок. Если неполярные неподвижные жидкие фазы (НЖФ) (первая колонка) позволяют проводить разделения при температурах существенно превышающих 300°C, то существующие в настоящее время полярные НЖФ (вторая колонка) имеют температурный лимит немного выше 250°C. Поэтому разделение высококипящих смесей представляет собой трудноразрешимую задачу. Отсюда возникает стремление поиска новых полярных фаз, способных выдерживать температуры порядка 300°C. Кроме того, желательным условием было бы существование набора таких колонок в широком диапазоне селективностей, что позволяло бы находить наилучшее решение для разделения смесей различного состава методом двумерной хроматографии.

В качестве материала для получения жидких фаз с описанными свойствами перспективно использовать ионные жидкости (ИЖ). ИЖ обладают рядом свойств, дающих преимущества при использовании их в качестве полярных фаз. Среди них: высокая термостабильность, высокая полярность и широкие возможности варьирования селективности благодаря возможности использования различных структур ИЖ.

Цель проекта

Создание высокополярных колонок на основе ионных жидкостей для проведения разделения сложных высококипящих смесей методом двумерной газовой хроматографии.

Основные задачи (этапы исследования)

Термостабильность колонок и уровень их фонового тока. Обязательным условием успешного функционирования системы колонок является термостабильность, особенно это актуально для полярных колонок. Необходимо, чтобы колонка не только могла выдерживать нагрев до 300⁰С, но и уровень фона, обусловленный продуктами уноса фазы, должен быть как можно ниже.

Стабильность на поверхности. Одним из особенностей двумерной хроматографии является чрезвычайно высокая скорость потока через вторую колонку. В этом случае становится актуальной проблема устойчивости пленки на поверхности капилляра. Под воздействием высокой скорости потока при высокой температуре пленка ионной жидкости может собраться в капли, а часть её вообще может быть вынесена из капилляра. Колонка в этом случае полностью утратит способность к разделению. Чтобы этого избежать, необходимо подобрать ионные жидкости, имеющие достаточно большую вязкость, а поверхность капилляра, возможно, необходимо предварительно обрабатывать с целью повышения адгезии фазы.

Полярность и селективность. Полученные колонки должны иметь высокую хроматографическую полярность что позволит достигнуть как можно более полной картины разделения между полярными соединениями. Распространенным способом оценки полярности является система Мак-Рейнольдса. Однако не всегда данная система оказывается достаточной для детальной оценки разделительной способности и выбора фазы для определенной задачи анализа. Поэтому, была проведена оценка селективности изучаемых фаз на основе ИЖ по отношению к различным классам соединений системы линейной зависимости свободной энергии (Абрахама).

Получение разделений. Подходящие по всем параметрам колонки (термостабильность, полярность, селективность) должны быть использованы для получения картин разделения на двумерном хроматографе. Примеры разделения должны наглядно показать преимущества колонок на основе ИЖ для двумерной хроматографии и обеспечивать решение актуальных аналитических задач катализа (анализ нефтотеппродуктов, биодизеля и др.).

Полученные в рамках проекта важнейшие научные результаты и их обсуждение

Синтез ионных жидкостей. Структуры использованных в рамках проекта фаз для приготовления колонок ИЖ, представлены на рис 1. Обоснование выбора данных ИЖ представлено на следующих стадиях работы. Все используемые в рамках проекта ИЖ были синтезированы. Методики синтеза для всех ИЖ, кроме bisMPrCNImC₆ представлены в работе [1]. Синтез ИЖ bisMPrCNImC₆ проводили по методике аналогичной синтезу ИЖ bisMPrCNImC₉ [1]. Структуры ИЖ, упоминающиеся в работе, а также их обозначения, представлены на рис. 1. Однокатионные ИЖ, представленные на рис. 1 не использовались в работе, они показаны для сравнения термостабильности.

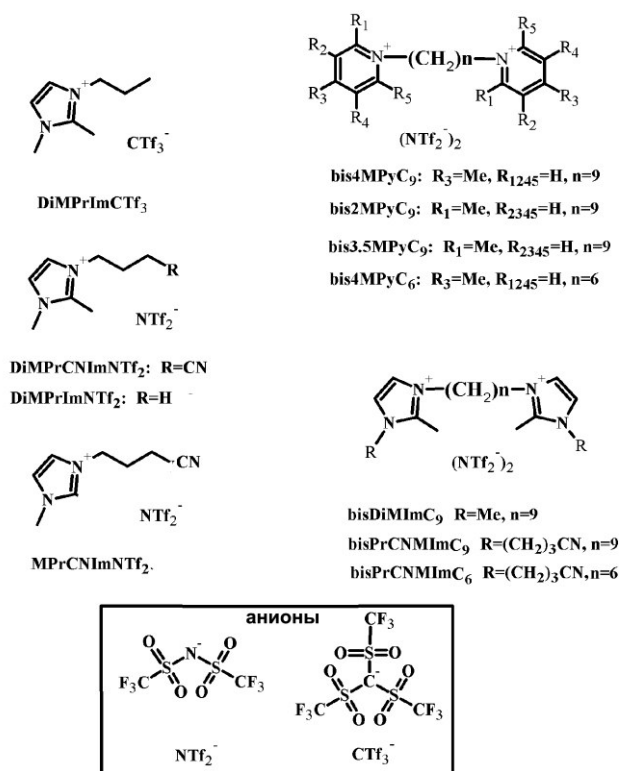


Рис. 1 Структуры ионных жидкостей и их обозначения.

Приготовление колонок. Приготовление колонок производили статическим методом высокого давления. Для этого капилляр заполняли раствором ионной жидкости в трет-бутаноле. С одного конца капилляр герметизировали, другим при постоянной скорости вводили в нагретый термостат. ИЖ таким образом в виде пленки оставалась на внутренней поверхности. В итоге были получены колонки с диаметром 0.22мм, толщиной пленки 0.15-0.2 мкм. Длина колонок для использования в двумерной хроматографии – 5-6 метров, для исследований термостабильности и оценки полярности и селективности – 25 метров.

Исследование термостабильности. Из литературы известно, что ИЖ на основе имидазольевых и фосфониевых катионов обладают наиболее высокими значениями термостабильности и позволяют приготовить качественные колонки для высокотемпературных разделений [2]. Исходя из этого использование таких колонок наиболее предпочтительно для двумерной хроматографии. Немногочисленные примеры использования колонок на основе ИЖ для двумерной хроматографии связаны с использованием фосфониевых ИЖ. Основным недостатком таких фаз является их недостаточно высокая полярность. В нашей работе рассматривается возможность применения имидазольевых и пиридиниевых ИЖ в качестве НЖФ для двумерной хроматографии. Именно эти типы ИЖ исследовались нами ранее в качестве НЖФ и показали наилучшие результаты с точки зрения термостабильности и хроматографической полярности.

Ранее нами была исследована термостабильность колонок с ИЖ с имидазольевыми катионами [3]. И на рис. 2 можно видеть кривую фонового тока (масс-спектрометр) при нагреве их до температуры 300°C. Видно, что они обладают намного большей термостабильностью, чем наиболее часто применяемая в двумерной хроматографии (во вторичной колонке) фаза «Carbowax 20M». Наибольшую термостабильность показала дикатионная ИЖ bisDiMImC₉, поэтому она была использована для первых разделений в двумерной хроматографии.

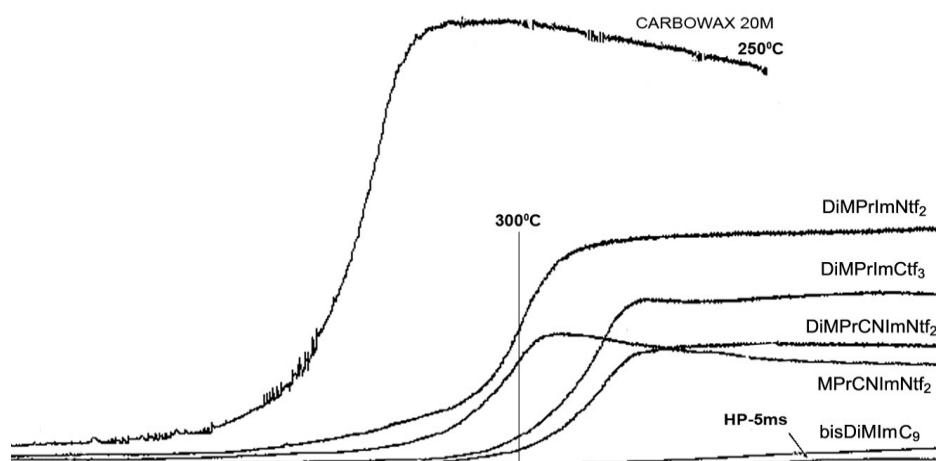


Рис. 2 Кривые фонового тока при нагреве колонок на основе имидазольевых ИЖ и фаз сравнения: HP-5ms и Carbowax 20M [3]. Условия: программирование 50⁰С-300⁰С (Carbowax 250⁰С) со скоростью 10⁰/мин. Детектор: масс-спектрометр.

В ходе работы выяснилось, что возможными преимуществами с точки зрения полярности и селективности обладают ИЖ на основе пиридина, причем, лучшая из исследованных ИЖ bis2MPyC₉ (см. раздел селективность и полярность). Поэтому, для колонки на основе данной ИЖ (25м*022мм*0.2 мкм) также было произведено испытание на термостабильность (рис. 3) (до максимальной температуры 280⁰С).

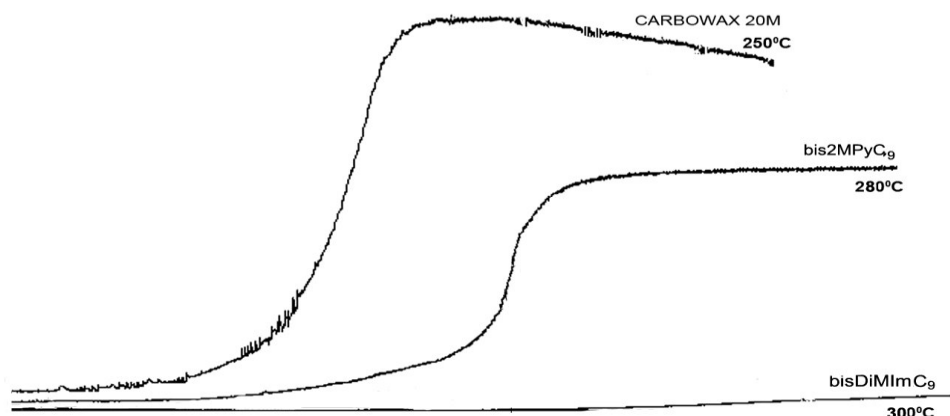


Рис. 3 Сравнение уровня фонового тока при нагреве колонок Carbowax 20M и колонок на основе ИЖ bisDiMImC₉ и bis2MPyC₉.. Условия: программирование начиная с 50⁰С со скоростью 10⁰/мин. Детектор: масс-спектрометр.

Видно, что колонка на основе пиридиновой ИЖ (bis2MPyC₉), оказывается значительно менее термостабильной, чем bisDiMImC₉. Тем не менее, её термостабильность выше по сравнению с колонкой на основе полиэтиленгликоля. Поэтому, мы рассчитываем, что она будет пригодна для применения в двумерной хроматографии по крайней мере до температуры 280⁰С.

Стабильность на поверхности. Стабильность пленки на поверхности связана с вязкостью НЖФ. Так как однокатионные ИЖ обладают значительно меньшей вязкостью, поэтому, несмотря на их высокую термостабильность, они не исследовались в качестве НЖФ в двумерной хроматографии. Исследованию на стабильность на поверхности подвергались колонки с ИЖ bis2MPyC₉ и bisDiMImC₉. Тестирование производили в условиях близких к тем, в которых колонка будет работать в двумерном хроматографе. Процедура испытания заключалась в следующем. В тракте хроматографа через колонку пропускали поток газа-

носителя со скоростью 20 мл/мин и производили нагрев её со скоростью 10⁰/мин до температуры 300⁰С (280⁰С для bis2MPyC₉). После чего колонку охлаждали и производили хроматографирование тестовой смеси. Процедуру повторяли трижды. Результаты испытаний показали, что эффективность колонок немного уменьшается (с 2100 теор. т до 2000 теор. т.), но при этом, не происходит уменьшения фактора удерживания для всех тестовых веществ. Это означает, что уноса фазы не происходит. Таким образом, можно считать, что данные колонки пригодны для высокотемпературных разделений при повышенных скоростях потока в двумерном хроматографе.

Полярность и селективность. Для тестирования разделительных возможностей колонок на основе ИЖ была определена полярность и селективность ряда фаз на основе имидазольных и пиридиниевых дикатионных ИЖ. Согласно процедуре измерения полярности по Мак-Рейнольдсу измеряются индексы Ковача для пяти тестовых веществ (бензол, пиридин, нитропропан, бутанол и пентанон-2), на основе которых вычисляется полярность. К сожалению, информация о хроматографической полярности не всегда оказывается достаточной для выбора фазы для получения наилучшего разделения [1]. Поэтому, была проведена оценка селективности по Абрахаму. Для этого мы измеряли параметры удерживания для 21 соединения различной природы, на основе которых с помощью модели линейной зависимости свободной энергии вычисляли параметры межмолекулярных взаимодействий [1]. Данные параметры являются критерием селективности фазы и отвечают за степень удерживания аналитов, проявляющих соответствующие межмолекулярные взаимодействия. Данные полярности и селективности приведены в табл. 1.

Табл 1. Параметры модели Абрахама (e, s, a, b, l) и полярность по Мак-Рейнольдсу (P) для колонок на основе имидазольных ИЖ и фаз сравнения.

	e	s	a	b	l	r2	P
Имидазольные ИЖ							
bisDiMImC₉	0.37	1.62	1.13	0.14	0.35	0.999	93
bisMPrCNImC₉	0.35	1.57	1.22	0.29	0.41	0.999	81
bisMPrCNImC₆	0.31	1.63	1.23	0.35	0.31	0.999	99
Пиридиниевые ИЖ							
bis2MPyC₉	0.33	1.74	1.29	0.13	0.35	0.98	92
bis4MPyC₉	0.35	1.66	1.25	0.11	0.35	0.98	88
bis3.5MPyC₉	0.38	1.42	1.15	0.75	0.41	0.999	80
bis4MPyC₆	0.16	1.69	1.26	0.16	0.29	0.997	100
Колонки сравнения							
HP-5	0.02	0.32	0.19	0.00	0.515	0.9999	7
ZB-WAX	0.29	1.53	2.39	0.00	0.49	0.998	51

r2 – коэффициент корреляции

Параметр (e) отвечает за п-п и п-п взаимодействия, (s) – за диполь-дипольные (в том числе и индукционные). (a) и (b) являются оценкой вклада фазы в образование обратимой водородной связи, причем (a) отвечает за силы, где фаза выступает в качестве акцептора водорода, а (b) – в качестве донора. (l) - дисперсионная составляющая межмолекулярных взаимодействий (взаимодействие с неполярными в-вами).

Из табл. 1 видно, что ИЖ bisMPrCNImC₆ и bis4MPyC₆ обладает наивысшей полярностью по Мак-Рейнольдсу, причем по большинству межмолекулярных взаимодействий они превосходят другие типы ИЖ. Однако, тот факт, что они в меньшей степени проявляют дисперсионные взаимодействия (параметр l) означает, что они будут хуже удерживать большинство веществ по сравнению с другими фазами, представленными в табл. 1. Данные табл. 1 использовались в выборе фаз для достижения наилучших результатов разделения.

Получение разделений. Для получения разделений были приготовлены колонки длиной 5-6 метров, диаметром 0.22мм с толщиной пленки фазы 0.15 мкм, которые были использованы в качестве вторичной колонки. В качестве вторичной колонки сравнения

использовали HP-Innowax (5м*0.25мм*0.25мкм). В качестве первичной использовалась колонка HP-5ms (25м*0.25мм*0.25мкм).

bisDiMImC₉. Чтобы оценить возможности колонки для высокотемпературных 2D-разделений, в качестве смесей были взяты высококипящие нефтепродукты – дизельное топливо и легкий газойль каталитического крекинга. Разделение этих смесей в случае с *bisDiMImC₉* представлены на рис. 4 и рис. 6. Для сравнения на рис. 5 и рис. 7 показаны хроматограммы этих же смесей с использованием колонки на основе традиционной полярной фазы (HP-Innowax).

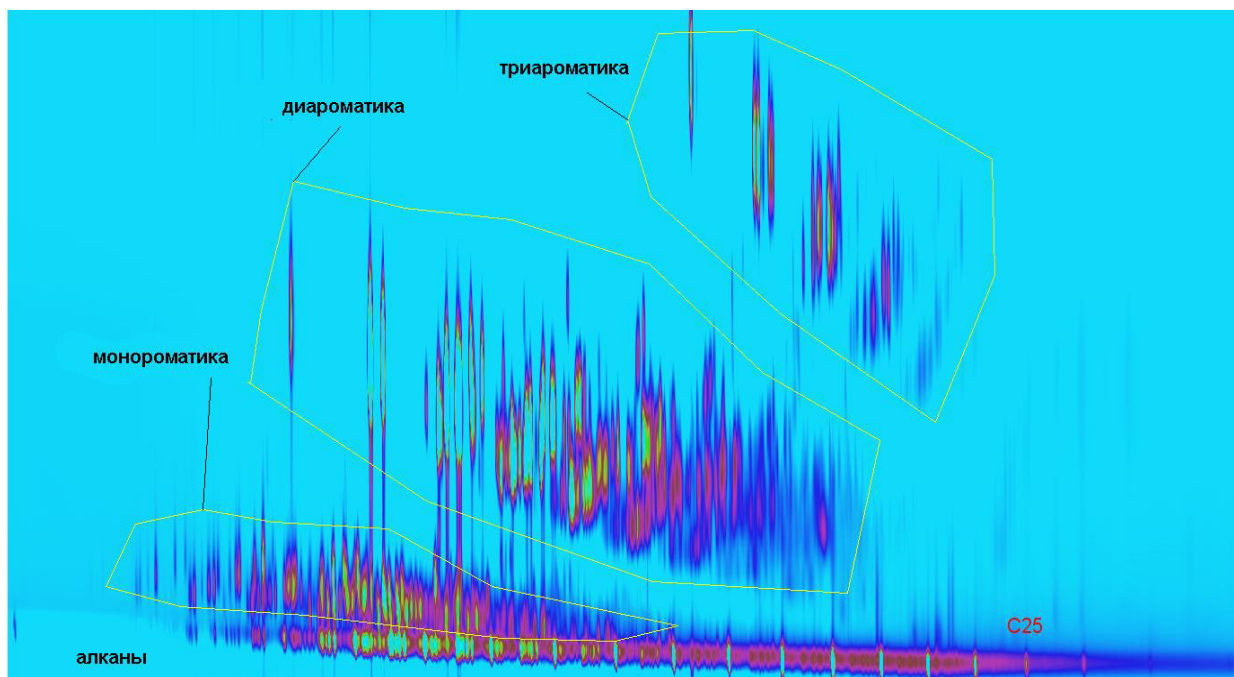


Рис. 4. 2D-хроматограмма газойля каталитического крекинга со вторичной колонкой *bisDiMImC₉*. Условия: программирование 70⁰С-280⁰С со скоростью 10⁰/мин. Колонка 1 – HP-5ms 25м*0.25мм*0.25мкм, колонка 2 – *bisDiMImC₉*, 6м*0.22мм*0.15мкм.

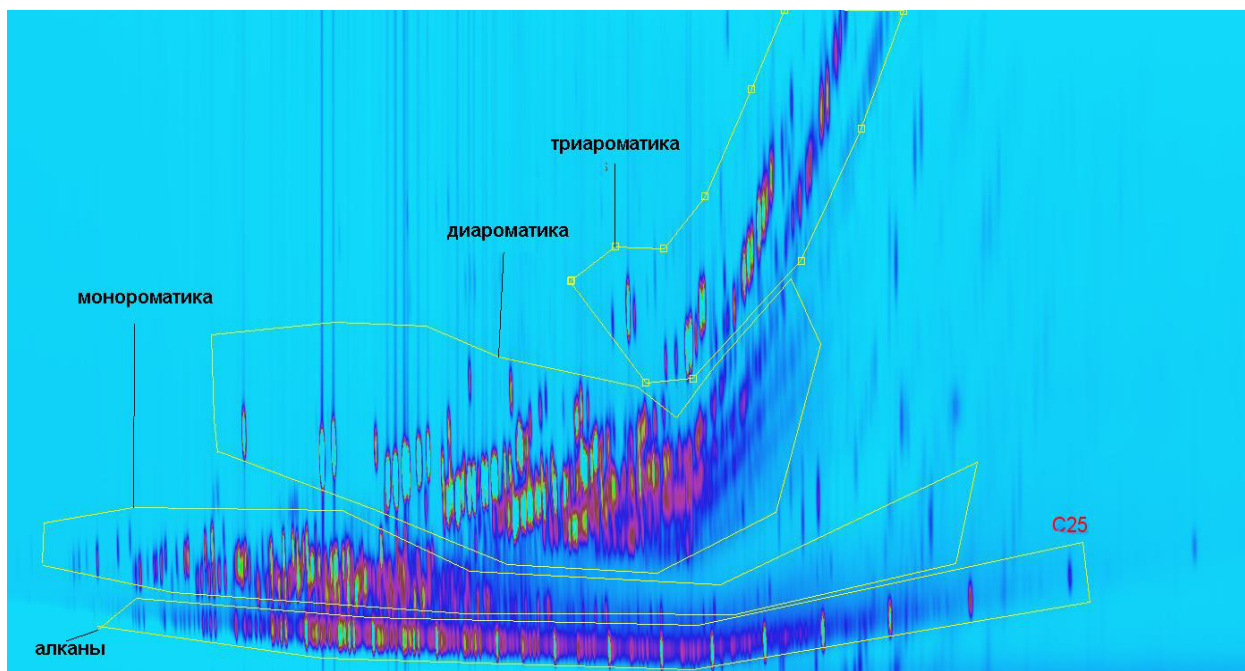


Рис. 5. 2D-хроматограмма газойля каталитического крекинга со вторичной колонкой на основе полиэтиленгликоля. Условия: программирование 70⁰С-260⁰С со скоростью 10⁰/мин. Колонка 1 – HP-5ms 25м*0.25мм*0.25мкм, колонка 2 – HP-Innowax 5м*0.25мм*0.15мкм.

Сравнивая хроматограммы газойля на рис. 4-5 видно, что с использованием ИЖ, ввиду более высокой конечной температуры анализа (280°C вместо 260°C для HP-Innowax) удается достигнуть более хорошего разделения для тяжелой части смеси. Группы диароматики и триароматики более компактны и не растянуты, как в случае с полиэтиленгликолем. На линии, соответствующей алканам, отсутствует излом и нет дискриминации тяжелых углеводородов. Схожая картина наблюдается и для разделения дизельного топлива (рис. 6-7).

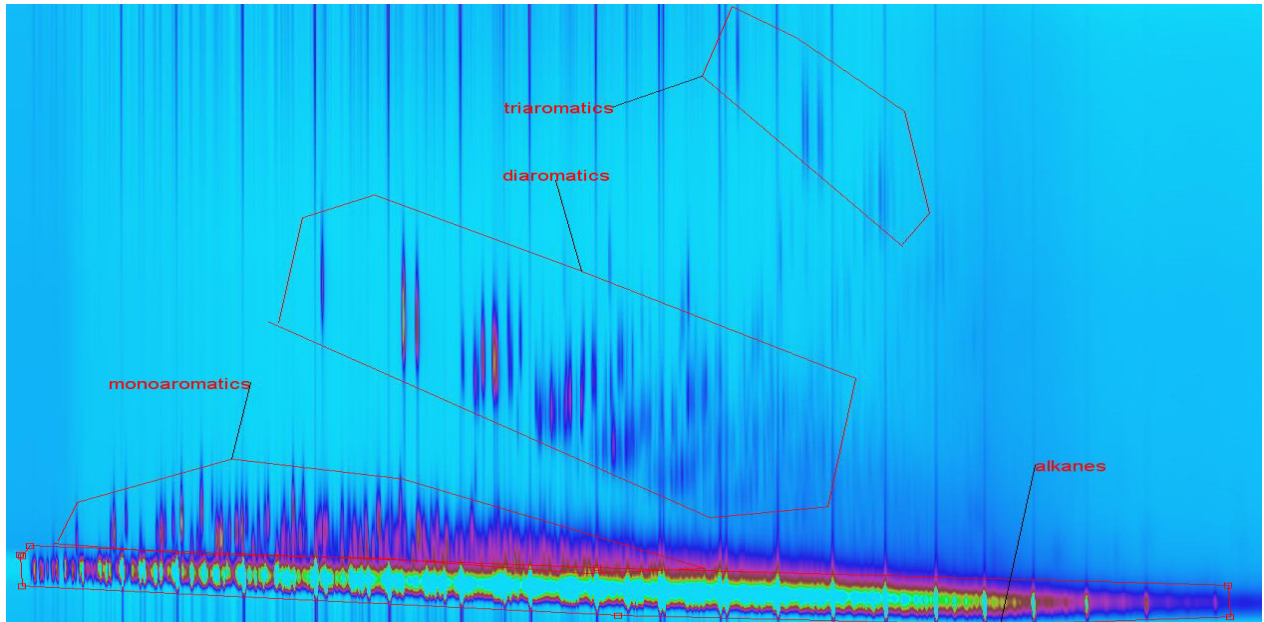


Рис. 6. 2D-хроматограмма дизельного топлива со вторичной колонкой bisDiMImC₉. Условия: программирование 70⁰С-280⁰С со скоростью 10⁰/мин. Колонка 1 – HP-5ms 25м*0.25мм*0.25мкм, колонка 2 – bisDiMImC₉ 6м*0.22мм*0.15мкм.

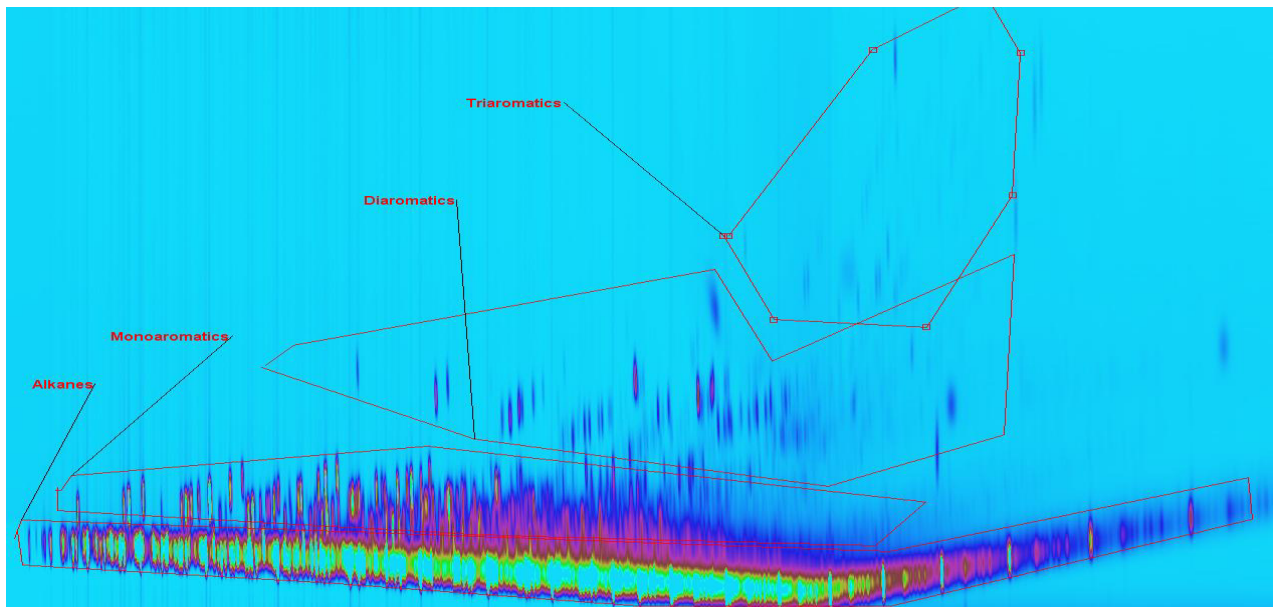


Рис. 7. 2D-хроматограмма дизельного топлива со вторичной колонкой на основе полиэтиленгликоля. Условия: программирование 70⁰С-260⁰С со скоростью 10⁰/мин. Колонка 1 – HP-5ms 25м*0.25мм*0.25мкм, колонка 2 – HP-Innowax 5м*0.25мм*0.15мкм.

Из хроматограмм на рис. 4-7 также заметно, что для ИЖ характерно более лучшее разделение между зонами, соответствующими ароматическим углеводородам. В то же время, очевидно, что разделение моноароматики и алканов недостаточное и хуже по сравнению с HP-Innowax.

Поэтому, была поставлена задача поиска НЖФ, позволяющей обеспечить хорошее разделение между алканами и ароматикой. В результате наших ранних исследований было найдено, что ИЖ с цианопропильным заместителем обладают более высокой полярностью. Поэтому для целей двумерной хроматографии нами были синтезированы дикатионные цианопропильные ИЖ: bisMPrCNImC_6 и bisMPrCNImC_9 . Исходя из данных табл. 1 bisMPrCNImC_6 является предпочтительней, так как обладает более высокой полярностью и более высокими значениями параметров по ряду межмолекулярных взаимодействий, в первую очередь диполь-дипольного (s), как по сравнению с bisMPrCNImC_9 , так и bisDiMImC_9 .

bisMPrCNImC₆. Оценка данной колонки производилась путем разделения легкого газойля каталитического крекинга. Хроматограмма представлена на рис. 8. Вопреки ожиданиям, разделение на ней оказалось значительно хуже, чем в случае с bisDiMImC_9 (рис. 4).

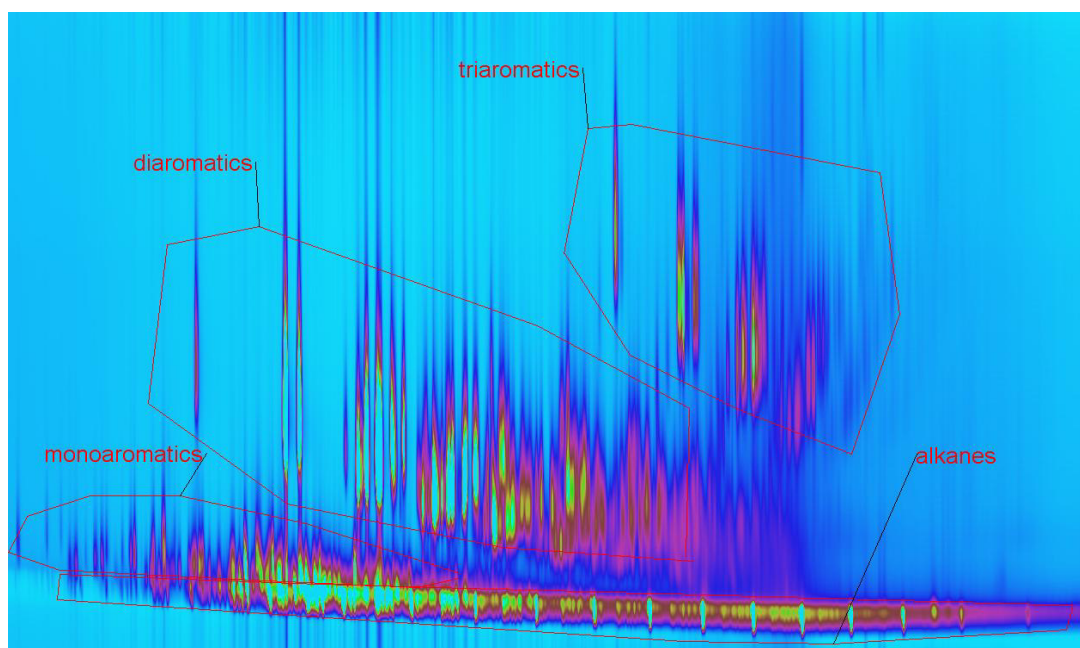


Рис. 8. 2D-хроматограмма газойля каталитического крекинга со вторичной колонкой bisMPrCNImC_6 . Условия: программирование $70^\circ\text{C}-280^\circ\text{C}$ со скоростью $10^\circ/\text{мин}$. Колонка 1 – HP-5ms $25\text{м} \times 0.25\text{мм} \times 0.25\text{мкм}$, колонка 2 – bisMPrCNImC_6 $6\text{м} \times 0.22\text{мм} \times 0.15\text{мкм}$.

Вероятно, плохая селективность связана с тем, что bisMPrCNImC_6 имеет значительно меньший параметр “I” (см. табл.1). Это означает, что данная фаза должна показывать худшее удерживание по отношению к большинству веществ, в особенности малополярных. Поэтому, для разделения углеводородов, по-видимому, данная фаза малоприспособлена. По этой же причине попытки использования bis2MPyC_6 не принесли хороших результатов.

Для дальнейших исследований были приготовлены колонки на основе пиридиниевых ИЖ: bis2MPyC_9 и bis3,5MPyC_9 . Выбор этих ИЖ был обусловлен их высокими значениями параметров “e” и “I”, соответствующих π - π - и дисперсионным взаимодействиям (см. табл. 1). Первые испытания показали малоприспособленность колонки с bis3,5MPyC_9 для двумерной хроматографии. Это проявляется в плохой эффективности при высоких скоростях потока и, как следствие, в плохом качестве хроматограмм. Селективность разделения для нее оказалась также недостаточной. В отличие от нее, колонка на основе bis2MPyC_9 позволяет достигнуть хороших результатов разделения (рис. 9-11).

bis2MPyC₉. На рис. 9 представлено двумерное разделение легкого газойля каталитического крекинга нефти с использованием bis2MPyC_9 в качестве фазы на второй колонке. Несмотря на то, что термостабильность данной фазы значительно ниже bisDiMImC_9 (см. выше), она

позволяет производить разделения до 280°C. Важно отметить лучшее разрешение между зонами моноароматики и алканами как по сравнению с bisDiMImC₉, так и по сравнению с HP-Innowax (рис. 4-5).

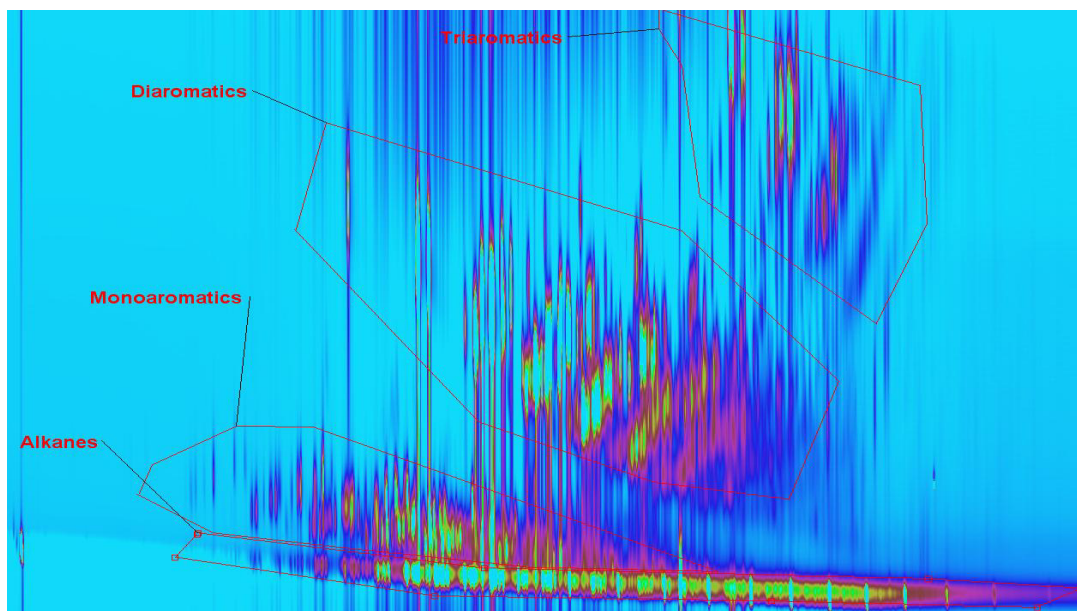


Рис. 9. 2D-хроматограмма газойля каталитического крекинга со вторичной колонкой bis2MPyC₉. Условия: программирование 70°C-280°C со скоростью 10⁰/мин. Колонка 1 – HP-5ms 25м*0.25мм*0.25мкм, колонка 2 – bis2MPyC₉ 5м*0.22мм*0.15мкм.

Для оценки возможности применения колонки на основе bis2MPyC₉ для решения других задач института катализа произведены разделения следующих объектов: продукт каталитической гидрогенизации растительного масла и продукт пиролиза сапропелитового угля.

Каталитическая гидрогенизация растительного масла производится с целью получения биодизеля. В ходе данного процесса помимо основных алканов образуется ряд полярных кислородсодержащих продуктов – эфиры жирных кислот, а также свободные кислоты. Оценка количества кислородсодержащих соединений необходима для контроля полноты прохождения процесса. Чтобы увидеть небольшие примеси этих соединений на фоне основных алканов, двумерная хроматография оказывается эффективным методом.

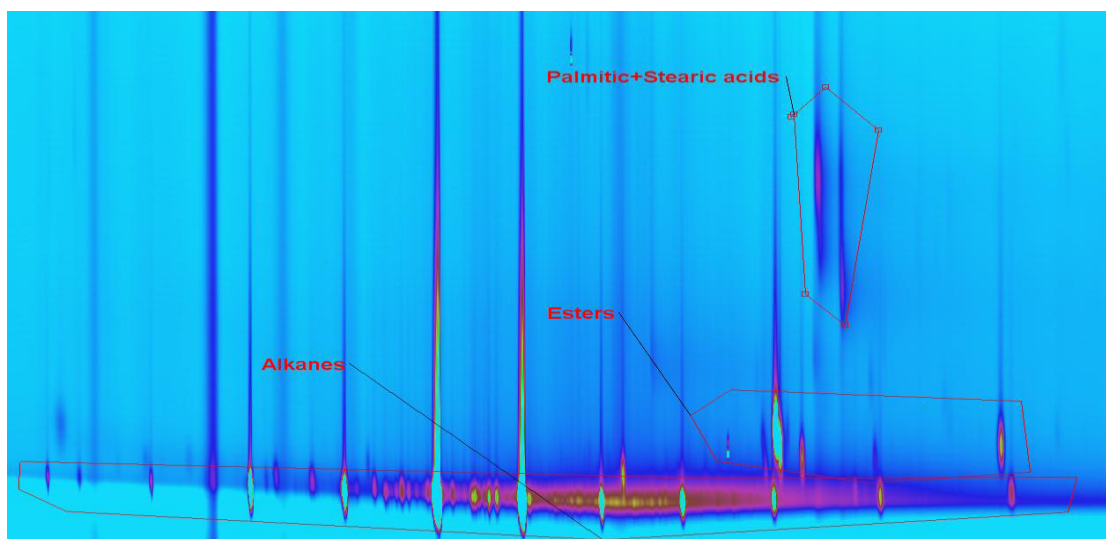


Рис. 10. 2D-хроматограмма смеси после гидрогенизации растительного масла со вторичной колонкой bis2MPyC₉. Условия: программирование 70°C-240°C со скоростью 8⁰/мин. Колонка 1 – HP-5ms 25м*0.25мм*0.25мкм, колонка 2 – bis2MPyC₉ 5м*0.22мм*0.15мкм.

Продукт пиролиза сапропелитового угля содержит широкий спектр соединений различных классов – алифатические и ароматические углеводороды, а также фенолы в больших количествах. На рис. 11 представлено разделение данной смеси с использованием bis2MPyC₉ в качестве второй колонки. Видно хорошее разделение между группами соединений различных классов, позволяющее в наглядном виде представить ее состав.

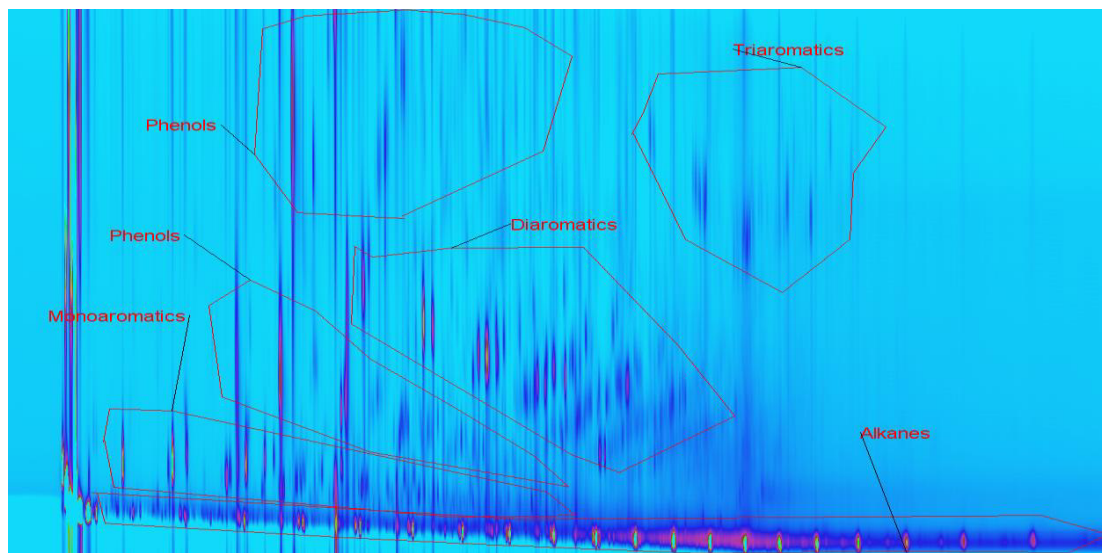


Рис. 11. 2D-хроматограмма продукта пиролиза сапропелитового угля со вторичной колонкой bis2MPyC₉. Условия: программирование 70⁰C-280⁰C со скоростью 10⁰/мин. Колонка 1 – HP-5ms 25м*0.25мм*0.25мкм, колонка 2 – bis2MPyC₉ 5м*0.22мм*0.15мкм.

При всех преимуществах существуют некоторые трудности, возникающие при использовании колонок на основе ИЖ в качестве вторичной в двумерной хроматографии. Они проявляются в уширении пиков на второй колонке (например, фенолы на рис. 11) и появлении артефактов (хвостов) для слабополярных соединений (рис. 10). На решение этих проблем будут направлены дальнейшие исследования.

Выводы и направления дальнейших исследований

В ходе проекта разработаны новые капиллярные колонки для использования в качестве вторичной колонки в двумерной хроматографии. Показана их высокая полярность и высокая термостабильность, что позволяет расширить область применения двумерной хроматографии и достичь преимуществ по сравнению с существующими полярными фазами. А именно, удастся достичь лучшей селективности между группой алканов и моноароматики. А также качественно улучшить картину разделения для высококипящих компонентов.

Дальнейшая работа будет направлена на улучшение разделения и расширение области использования колонок. Данные задачи в первую очередь предполагают совершенствование методики приготовления колонок для увеличения эффективности, а также разработку мер, направленных на улучшение работы колонок при высоких скоростях потока. Также в будущем предполагается разработка методик экспрессного анализа методом двумерной хроматографии с использованием капиллярных и поликапиллярных колонок на основе ИЖ в двумерной хроматографии.

Список литературы

1. Shashkov M.V., Sidelnikov V.N. // J. Chromatogr. A. 2013. V. 1309. № 9. P. 56.
2. Sun P., Armstrong D. W. // Analytica Chimica Acta. 2010. V. 661, №. 1. P. 1.
3. Shashkov M.V., Sidelnikov V.N. // Anal. Bioanal. Chem. 2012. V. 403. № 9. P. 2673.

Рецензия на итоговый отчет по работе «**Капиллярные колонки на основе ионных жидкостей для двумерной хроматографии**» Шашкова Михаила Вадимовича, выполняемой в рамках конкурса молодежных поисковых проектов ИК СО РАН 2013 г.

Необходимость в улучшении существующих хроматографических методов анализа сложных по составу смесей органических веществ, как, например, моторные топлива, безусловно имеется. Работа направлена на решение конкретной проблемы увеличения стабильности неподвижных фаз в капиллярных колонках для двумерной хроматографии. Таким образом, как сама область исследований, так и обозначенная проблема являются актуальными. В этой связи полученные в работе результаты, безусловно, представляют научную ценность, что подтверждается двумя публикациями автора (*J. Chromatography A*, 2013, и *Rus. J. Phys. Chem. A*, 2014). Однако, при прочтении итогового отчета возникают некоторые вопросы.

1) Выбор ИЖ в качестве НФ вторичной колонки проводится в основном на изучении ее стабильности к нагреванию при высокой скорости подачи газа-носителя. На основании полученных данных (рис.2 и 3 итогового отчета) выбирается ИЖ **bis2MPyC₉**. Однако далее осуществляется определение полярности ИЖ методикой Мак-Рейнольдса (табл.1). При этом утверждается, *«что ИЖ bisMPrCNImC₆ и bis4MPyC₆ обладает наивысшей полярностью по Мак-Рейнольдсу, причем по большинству межмолекулярных взаимодействий они превосходят другие типы ИЖ. Однако, тот факт, что они в меньшей степени проявляют дисперсионные взаимодействия (параметр I) означает, что они будут хуже удерживать большинство веществ по сравнению с другими фазами, представленными в табл. 1.»*. При этом далее следует предложение *«Данные табл. 1 использовались в выборе фаз для достижения наилучших результатов разделения.»*. После чего становится неясна логика выбора. ИЖ выбирались, все-таки, по стабильности, или по полярности по Мак-Рейнольдсу? Каким образом данные табл.1. использовались для выбора? В данной части отчета уместно было бы привести какие-то оценки важности тех, или иных параметров ИЖ, по которым осуществлялся выбор. Все-таки, что важнее: стабильность на поверхности, или полярность, мне, как рецензенту, в данной части отчета осталось неясно.

2) При получении двумерных хроматограмм в качестве НФ во вторичной колонке сравнения используется HP-Innowax. Однако в табл. 1. При определении полярности в качестве эталона используется ZB-WAX. ZB-WAX и HP-Innowax, это одно и то же, или нет? Если нет, то по какой причине в табл.1. не приведены данные по полярности для HP-Innowax, используемой в качестве НФ во вторичной колонке при получении эталонных 2D-хроматограмм?

3) После анализа 2D-хроматографических картин, возникает желание увидеть результаты отдельных экспериментов по определению эффективности колонок с нанесенными ИЖ, по сравнению с колонками на основе эталонных НФ. Причина этого заключается в том, что если взглянуть внимательно, например, на рис.4 и рис.5, то можно заметить следующее. Да, как отмечает автор, при использовании эталонной вторичной колонки на соответствующей картине (рис.5) присутствует излом в разделении алканов, и группы диароматики и триароматики растянуты, чего не наблюдается при использовании **bis2MPyC₉**, в качестве НФ во вторичной колонке (рис.4). Однако при этом видно, что «растянутость» пиков при использовании **bis2MPyC₉**, существенно выше, чем при использовании эталона, примерно в 1,5 – 2 раза. Это, насколько мне понятно, свидетельствует о меньшей эффективности колонки на основе **bis2MPyC₉**. Это хорошо проявляется на группе диароматики. И, несмотря на большее время удержания при использовании **bis2MPyC₉**, пики на картине с использованием эталона выглядят компактнее и более разрешенными. Кроме того, при переходе к хроматограммам диз.топлива также видно, что в случае **bis2MPyC₉**, пики значительно уширены по сравнению с эталоном и, более того, отчетливо проявляются «хвосты» в виде протяженных полос. При этом, данные хвосты от предыдущих циклов отбора пробы во вторичную колонку накладываются на последующие циклы, что заметно по самой нижней части хроматограммы (рис.6). Автор

отмечает данный факт, только описывая данные на рис.10, когда хвосты особенно заметны. Далее автор пишет, что дальнейшие исследования будут направлены на решение данных проблем. Здесь остается поверить автору. Тем не менее, на мой личный взгляд, данные по сравнительной эффективности вторичных колонок на основе ИЖ и на основе эталона (отдельно от 2D-хроматографии) здесь были бы очень уместны.

В целом работа производит хорошее впечатление. Посланные задачи, в общем, выполнены. Тот факт, что некоторые, из полученных в работе данные отличаются от ожидаемых, на мой взгляд, как-раз и отражает поисковый характер работы. А наличие двух публикаций по результатам проекта, безусловно, позволяет считать проект полностью выполненным.

Н.с. к.х.н., Гуляев Р.В.

**Рецензия на отчет по проекту Шашкова М. В.
«Капиллярные колонки на основе ионных жидкостей для двумерной
хроматографии»**

Насколько можно судить по представленному отчёту, автором проведён синтез 11-ти ионных жидкостей, семь из которых были использованы для приготовления капиллярных колонок для их тестирования на стабильность, полярность и селективность, и три, лучшие, в двумерном хроматографическом разделении. В этом смысле работу следует считать выполненной. Однако возникают вопросы с применимостью результатов работы. Во-первых, автором отмечено снижение эффективности колонок при двукратном пропускании потока газа-носителя со скоростью 20 мл/мин и нагреве со скоростью 100/мин до температуры 300⁰С (280⁰С для bis2MPyC9) с 2100 теор. т до 2000 теор. т. На первый взгляд – это небольшое изменение (5%) эффективности. Но необходимо помнить, что колонки используются многократно и в случае линейного характера снижения эффективности, за 10 циклов эффективность снизится уже в полтора раза. При таком предположении нет оснований считать такие колонки стабильными. Во-вторых, сравнение в 2D-хроматографических разделениях с коммерческими колонками не позволяет утверждать о наличии каких-либо преимуществ у колонок, разработанных автором. За рамками работы остался вопрос о возможности количественного анализа сложных смесей. Представленные двумерные хроматограммы не выявляют влияние селективности и полярности на качественную картину. Пожелание рецензента, высказанное на промежуточном этапе, а именно просьба «обозначить ту область, в которой полученные материалы решали бы ранее не решённую задачу. Причём не с точки зрения хроматографиста, а с точки зрения потребителя (т.е. некоторую реально важную, а не гипотетическую, задачу). Пока не ясно, стоило ли разрабатывать такие колонки, если существующие решения обеспечивают необходимые разделения.» осталась не проработанной. Надеемся, что автор ответит на этот простой вопрос на докладе при защите результатов своей работы.