

Промежуточный 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 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 фазы (первая колонка) позволяют проводить разделения при температурах существенно превышающих 300⁰С, то существующие в настоящее время полярные фазы (вторая колонка) имеют температурный лимит немного выше 250⁰С. Поэтому разделение высококипящих смесей представляет собой трудноразрешимую задачу. Отсюда возникает стремление поиска новых полярных фаз, способных выдерживать температуры порядка 300⁰С. 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 смесей методом двумерной газовой хроматографии.

Основные задачи

Основные проблемы, которые необходимо будет решить в рамках проекта:

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 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 необходимо предварительно обрабатывать с целью повышения адгезии фазы.

Полярность и селективность. Полученные колонки должны иметь высокую полярность по Мак-Рейнольдсу для обеспечения как можно более полной картины разделения. Кроме того, необходимо изучение селективности получаемых колонок по отношению к различным классам соединений, что позволит оценить эффективность использования изучаемых фаз для конкретной задачи.

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 двумерных разделений и обеспечивать решение актуальных аналитических задач катализа и анализе других сложных объектов, к примеру, для метаболомических исследований.

Методы и подходы, использованные на данном этапе исследований

Исследование термостабильности. Исследование термостабильности проводилось путем измерения уровня фонового тока детектора (пламенно-ионизационный или масс-спектрометр) при нагреве колонки с изучаемой НЖФ на основе ИЖ. Полученные данные сравнивались с данными термостабильности традиционных полярных и неполярных фаз.

Полярность и селективность. Полярность по Мак-Рейнольдсу изучаемых фаз измеряли согласно процедуры тестирования Мак-Рейнольдса, то есть проводили измерение индексов удерживания для тестовых веществ при температуре 120⁰С. Селективность фаз измеряли с использованием модели линейной зависимости свободной энергии (Абрахама). Данная модель позволяет оценить селективность фаз путем оценки вклада их межмолекулярных взаимодействий в удерживание аналита.

Стабильность на поверхности. Для успешного функционирования колонок для двумерной хроматографии необходимо чтобы они, во-первых: были стабильны после нагрева до высокой температуры (для обеих колонок), во-вторых: пленка фазы была устойчива к чрезвычайно высоким скоростям потока через колонку (для второй колонки). В первом случае, мы проводили измерение эффективности после нагрева колонок до 300⁰С. Во втором случае, измеряли удерживание тестовых аналитов после продувки большими скоростями газа при нагревании. Критерием стабильности в первом случае являлось сохранение эффективности после нагрева, а во втором сохранение эффективности и фактора удерживания (сохранение фактора удерживания говорит о том, что не произошел вынос фазы их колонки).

Получение первых разделений. Сделаны первые в рамках проекта двумерные разделения на колонках с ИЖ. Оценены качества колонок применительно к анализу реальных объектов, выдвинуты идеи улучшения их.

Полученные за отчетный период важнейшие научные результаты и их обсуждение

Исследование термостабильности. Из литературы известно, что ИЖ на основе имидазолевых и фосфониевых катионов обладают наиболее высокими значениями термостабильности и позволяют приготовить качественные колонки для высокотемпературных разделений. 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. В нашей работе используются имидазолевые ИЖ по двум причинам: они обладают высокой полярностью; они позволяют варьировать структуру катиона в широких пределах, позволяя при этом создать колонки с необходимыми характеристиками полярности и селективности.

Ранее нами были исследованы термостабильности колонок с ИЖ с имидазолевыми катионами. На рис. 1 можно видеть кривую фонового тока (масс-спектрометр) при нагреве их до температуры 300⁰С. Видно, что они обладают намного большей термостабильностью, чем наиболее часто применяемая в двумерной хроматографии (во вторичной колонке) фаза «Carbowax 20M».

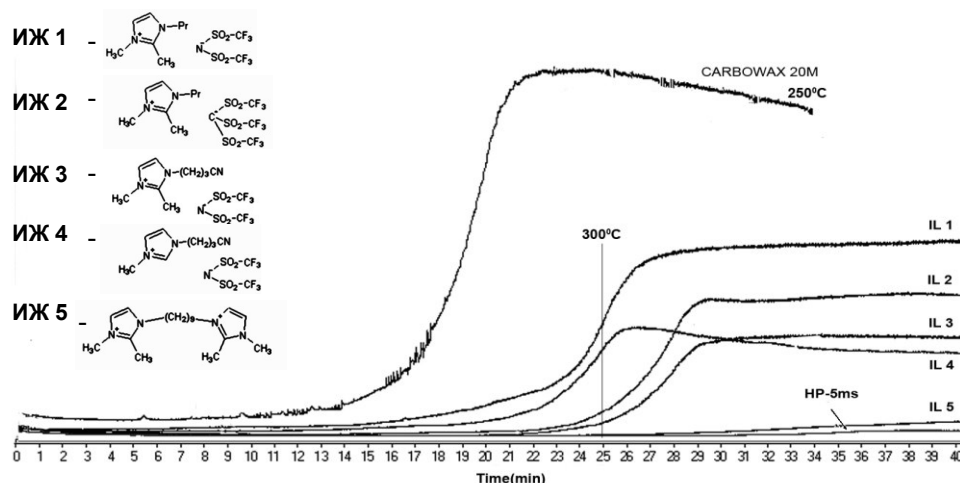


Рис. 1 Кривые фонового тока нагрева для колонок на основе имидазолевых ИЖ и фаз сравнения: HP-5ms и Carbowax 20M. Условия: программирование 50⁰С-300⁰С (Carbowax 250⁰С) со скоростью 10⁰/мин. Детектор: масс-спектрометр.

Из рис. 2 видно, что наиболее высокой термостабильностью обладает дикатионная ИЖ 5, уровень ее фонового тока близок к HP-5ms. Это означает, что использование ИЖ 5 наиболее предпочтительно в 2D-системе, где первая колонка HP-5ms, а вторая – ИЖ. Поэтому, на начальном этапе наших исследований именно эту фазу мы взяли для дальнейших испытаний.

Стабильность на поверхности. Для проверки стабильности на поверхности, приготовили колонку с параметрами 5м*0.22мм*0.15 мкм, где в качестве фазы была использована ИЖ 5. Процедура испытания заключалась в следующем. Колонка помещалась в тракт хроматографа. Через колонку пропускали чрезвычайно большой поток газа-носителя (20мл/мин) и производили нагрев её со скоростью 10⁰/мин до температуры 300⁰С. После чего колонку охлаждали и производили хроматографирование тестовой смеси. Процедуру повторяли трижды. Результаты испытаний показали, что эффективность колонки немного уменьшилась, но при этом, не произошло уменьшения фактора удерживания для всех тестовых веществ. Это означает, что уноса фазы не

произошло и, значит, данная колонка пригодна для высокотемпературных разделений при повышенных скоростях потока в двумерном хроматографе.

Полярность и селективность. Полярность и селективность ряда фаз на основе имидазольных ИЖ была измерена на основе данных удерживания тестовых соединений. 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. Для измерения селективности по Абрахаму вычисляют объемы удерживания для, как минимум, 15ти соединений различной природы, на основе которых с помощью модели линейной зависимости свободной энергии вычисляют параметры межмолекулярных взаимодействий. 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.

	Interaction parameters					r2	P
	e	s	a	b	l		
Имидазольные ионные жидкости							
DiMPrlmCTf3 (ИЖ 1)	-0.03	1.59	0.91	0.25	0.35	0.998	82
DiMPrlm (ИЖ 2)	-0.01	1.69	1.19	0.12	0.31	0.994	88
DiMPrcNlm (ИЖ 3)	0.25	1.97	1.61	0.61	0.40	0.997	94
DiMPrOHlm	0.22	1.49	1.26	0.70	0.34	0.998	94
bisDiMlm (ИЖ 5)	0.30	1.58	1.05	0.53	0.35	0.999	93
bisMPrcNlm	0.46	1.57	1.23	0.55	0.41	0.999	81
Фазы сравнения							
HP-5	-0.01	0.32	0.19	0.00	0.515	0.999	7
ZB-WAX	0.29	1.53	2.39	0	0.49	0.999	51

r2 – коэффициент корреляции

Параметр (e) отвечает за π-π и π-π 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 5 обладает наивысшей полярностью по Мак-Рейнольдсу, но по ряду параметров межмолекулярных взаимодействий, например диполь-дипольному (s) и параметрам водородной связи (a, b) она уступает другим ИЖ. Наибольшие значения коэффициентов специфических взаимодействий показывают фазы на основе цианопропилимидазольных ИЖ (**bisMPrcNlm**, **DiMPrcNlm**). Поэтому, эти ИЖ рассматриваются как наиболее перспективные для создания наиболее селективных систем для двумерного разделения и будут изучаться в дальнейшей работе в рамках проекта.

Получение пробных разделений. Подтверждением возможности использования колонок на основе ИЖ для получения качественных разделений при высокой температуре является хроматограмма (рис. 2), полученная с использованием ИЖ 5 в качестве 2й колонки.

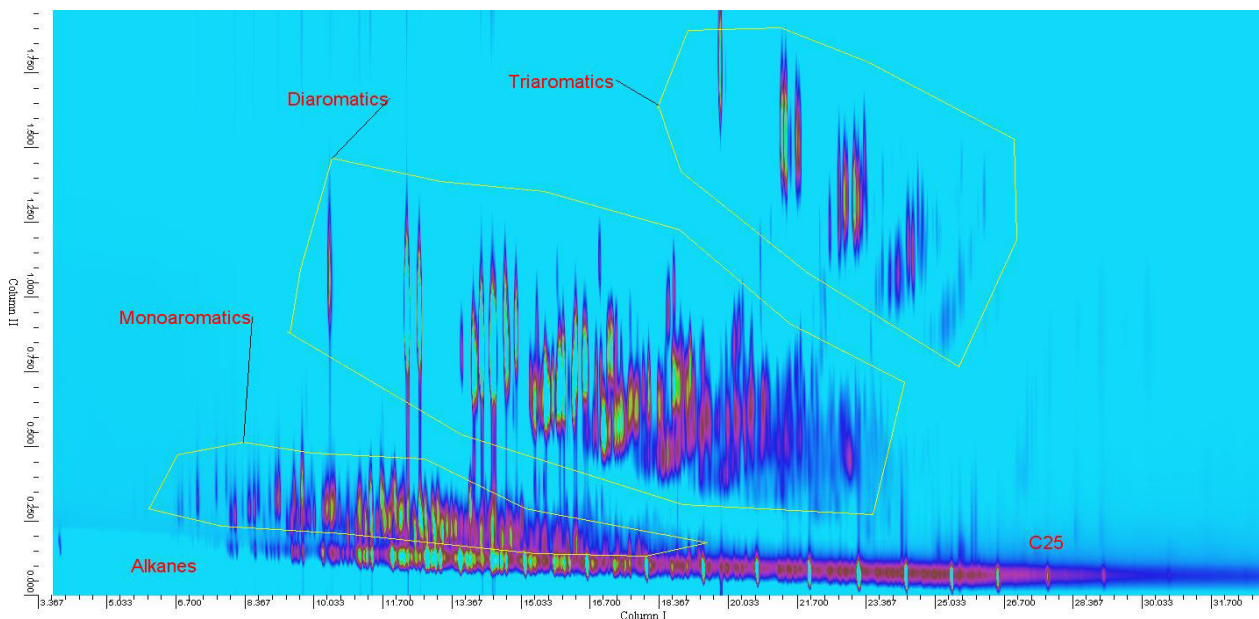


Рис. 2. 2D-хроматограмма газового конденсата с повышенным содержанием ароматики. Условия: программирование 70⁰С-280⁰С со скоростью 9⁰/мин. Колонка 1 – НР-5ms 25м*0.25мм*0.25мкм, колонка 2 – bisDiMPriIm 6м*0.22мм*0.15мкм.

Программа исследований на следующие три месяца.

Синтез новых ИЖ и приготовление колонок более высокой полярности и селективности. Для этого предполагается синтез дикатионных цианопропильных ИЖ и исследование свойств колонок на их основе. Предполагается, что данные колонки будут иметь полрность по Мак-Рейнольдсу более 100 и проявлять специфические взаимодействия высокой степени.

Получение разделений. Использование исследуемых колонок для разделений на двумерном хроматографе. Оценка возможности применение их для решения актуальных задач разделения объектов нефтеперарботки (бензин, дизтопливо, тяжелые фракции) а также для разделения биологических объектов (например, экстракты водорослей для производства биодизеля). Приоритет направлен на задачи, требующие высоких температур разделения. Рассматривается возможность применения колонок на основе ИЖ как в качестве первичной, так и вторичной колонки.

Рецензия на промежуточный отчет по проекту Шашкова М. В.

«Капиллярные колонки на основе ионных жидкостей для двумерной хроматографии»

Насколько можно судить по тексту отчета, работа ведется в соответствии с планом. Тем не менее, из-за ограниченного объема некоторые детали не освещены.

Кто занимался синтезом ИЖ, почему об этом ничего не сказано?

Какое кол-во циклов выдержит колонка с нанесённой ИЖ?

Вопрос для общего развития: почему при выборе ИЖ наибольшее значение имеют коэффициенты специфических взаимодействий (s,a,b), а не полярность?

Зачем приводить в тексте отчета результаты проведенных ранее экспериментов по исследованию термостабильности?

В тексте отчета ничего не сказано про катион дикатионной ИЖ-5, но при прочтении статьи автора [Anal Bioanal Chem (2012) 403:2673–2682] можно предположить, что катион - бис(трифторметилсульфонил)-имид.

Более общее замечание: следует указывать названия использованных ИЖ согласно номенклатуре, а не в том виде, в котором они внезапно появляются в таблице 1, к тому же с опечатками, не согласующимися с подписью к рис.2. Что такое DiMPrOHIm? Также интересует структура внезапно появившейся в таблице ионной жидкости bisMPrCNIm. В финальном отчете рекомендую следовать принятым самим автором сокращениям (ИЖ-1, ИЖ-2 и т.п.) во избежание путаницы.

Текст отчета пестрит множеством опечаток, просьба пояснить значение прилагательного «метаболомический». Рекомендую автору в будущем внимательнее и без спешки отнестись к оформлению результатов.

Поскольку целью работы являлось создание высокополярных колонок на основе ионных жидкостей, то методика нанесения неподвижной жидкой фазы должна быть приведена в тексте итогового отчета.

В итоговом отчете должна быть предоставлена количественная информация об изменении эффективности колонки и факторов удерживания. Кроме того, возможно, следовало бы отдельно оценивать стабильность НЖФ как под воздействием большого потока газа-носителя, так и при высокой температуре. В отчете же два типа воздействия накладываются один на другой.

Несмотря на высказанные замечания, работа является актуальной для Института, поэтому финансирование работы следует продолжить.

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

На мой взгляд, работа идёт по плану и, вероятно, в конце будут получены интересные результаты. Поэтому финансирование работы следует продолжить. Единственно, что хотелось бы от автора в заключение работы (лучше бы, конечно, сейчас, но я так понимаю это не требовалось на данном этапе) - это 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. По крайней мере, я бы настойчиво требовал от автора его соображения по этому поводу на финальном этапе, причём подкреплённые экспериментом и, обязательно, в сравнении с известными (лучшими) аналогами.