

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

«Капиллярные колонки на основе ионных жидкостей для двумерной хроматографии»

Шашков Михаил Владимович

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, где можно выделить области соединений, соответствующих определенным химическим классам (рис. 1).

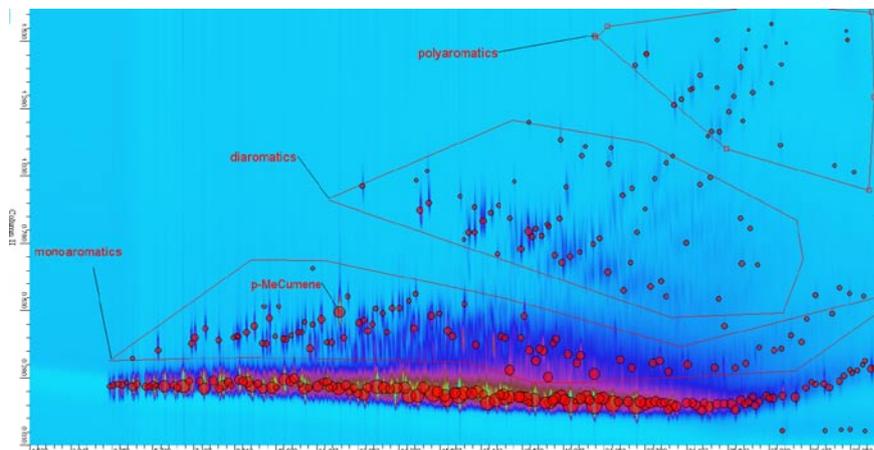


Рис. 1 Пример картины разделения в двумерной хроматографии. Смесь содержит предельные и ароматические углеводороды. 1я колонка: НР-5(30м*0.25мм*0.25мкм), 2я колонка: НР-WAX(5м*0.25мм*0.1мкм).

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. Ионные жидкости обладают рядом свойств, дающих преимущества при использовании их в качестве полярных фаз [1]. Среди них: высокая термостабильность при небольшом спектре продуктов термораспада [2], что важно с точки зрения влияния на фоновый сигнал детектора; высокая полярность благодаря ионной природе [3]; широкие возможности варьирования селективности благодаря использованию различных структур [3].

В настоящее время существует крайне ограниченный набор коммерческих фаз на основе ионных жидкостей (фирма Supelco) и показаны преимущества их использования в двумерной хроматографии [4, 5]. Вместе с тем, основные результаты связаны с использованием колонок на основе фосфониевых ионных жидкостей [4, 6], имеющих полярность на уровне полиэтиленгликолиевых фаз [5]. Использование фаз на основе других классов ионных жидкостей позволяет создать колонки с большей полярностью и селективностью иного типа, что дает возможность получить больше информации об исследуемых смесях. Примером ионных жидкостей, которые позволяют существенным образом варьировать селективность, при этом показывая высокую термостабильность, являются ИЖ на основе имидазолиевого и пиридиниевого колец.

Цель работы

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.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)

Поиск ионных жидкостей и испытание колонок на одномерной хроматографии. Использование ранее синтезированных ионных жидкостей, а также синтез новых. Отработка методик нанесения, первичные испытания готовых колонок, разделение тестовых смесей.

Исследование термостабильности. Измерение фонового тока полученных колонок при повышении температуры термостата. Отбор колонок с достаточной термостабильностью для дальнейшей работы.

Измерение полярности. Оценка полярности по Мак-Рейнольсу [7] для первичной оценки способности к разделению полярных веществ.

Оценка селективности. Выявление основных типов межмолекулярных взаимодействий, которые отвечают за селективность по отношению к определенным классам веществ. Для этого используется система Абрахама [8], которая позволяет из данных хроматографирования тестовых веществ оценить степень проявления различных типов межмолекулярных взаимодействий.

Приготовление колонок для двумерной хроматографии и получение картин двумерного разделения. Оценка применимости и преимуществ для решения реальных задач, в особенности для задач института катализа. В частности, для задач изучения состава смесей нефтепродуктов и анализа примесей в них, анализ жирных кислот биодизеля и продуктов его переработки и др.

Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование

Лаборатория располагает опытом в области разработки фаз и колонок на их основе. В области ионных жидкостей проведен цикл работ в области изучения термостабильности, полярности и селективности. Среди изученных типов ионных жидкостей можно выделить: имидазолиевые и пиридиниевые ионные жидкости, ИЖ с алкильными, цианопропильными и др. заместителями, одно- и дикатионные. Получены многочисленные разделения модельных и реальных смесей методами газовой хроматографии, хроматомасс-спектрометрии.

Для проведения исследований имеется все необходимое оборудование: комплексы для нанесения фазы, подготовки капилляра; несколько газовых хроматографов для испытания; двумерный газовый хроматограф Agilent 7890N.

Публикации по теме:

1. Однокатионные ионные жидкости в качестве высокополярных термостабильных неподвижных жидких фаз для капиллярной хроматографии // Ж. физ. химии, Т.86. 2012. № 1. с. 1-5.
2. Mass spectral evaluation of column bleeding for imidazolium-based ionic liquids as GC liquid phases // Anal. Bioanal. Chem. V. 403. 2012. N. 9. P. 2673-2682.
3. Исследование масс-спектрометрического фона капиллярных колонок с неподвижными жидкими фазами на основе ионных жидкостей с имидазолиевыми катионами // Масс-спектрометрия. №9 (2), 2012, с. 109-116.

Использованная литература

- [1] C. Ragonese, P.Q. Tranchida, P. Dugo, G. Dugo, L.M. Sidisky, M.V. Robillard, L. Mondello, Analytical Chemistry 81 (2009) 5561-5568.
- [2] M.V. Shashkov, V.N. Sidelnikov, Analytical and Bioanalytical Chemistry 403 (2012) 2673-2682.
- [3] C. Yao, J.L. Anderson, Journal of Chromatography A 1216 (2009) 1658-1712.
- [4] Q. Gu, F. David, F. Lynen, P. Vanormelingen, W. Vyverman, K. Rumpel, G.W. Xu, P. Sandra, Journal of Chromatography A 1218 (2011) 3056-3063.
- [5] Supelco, Supelco Ionic liquid GC column, Sigma-Aldrich, 2013.
- [6] J.V. Seeley, S.K. Seeley, E.K. Libby, Z.S. Breitbach, D.W. Armstrong, Analytical and Bioanalytical Chemistry 390 (2008) 323-332.
- [7] S.K. Poole, B.R. Kersten, R.M. Pomaville, C.F. Poole, Lc Gc-Magazine of Separation Science 6 (1988) 400-&.
- [8] M.H. Abraham, C.F. Poole, S.K. Poole, Journal of Chromatography A 842 (1999) 79-114.