

УДК 5.54.543.544.32

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛЕНОК ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ  
МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ****М.В. Шашков<sup>1,2</sup>, В.Н. Сидельников<sup>1</sup>**<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

E-mail: shashkov@catalysis.ru

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет**Статья поступила 3 марта 2014 г.*

Пленки ионных жидкостей являются перспективным материалом для приготовления капиллярных колонок в газовой хроматографии, так как предоставляют новые возможности для проведения хроматографического анализа. В настоящей работе проведено исследование свойств пленок ионных жидкостей методом капиллярной газовой хроматографии. Изучению подвергались ионные жидкости на основе 4-метилпиридиниевого катиона, а также на основе 1,2-диметилимидазолевых катионов. Для сравнения использовали пленку полиэтиленгликоля марки "Carbowax 20M". Диффузионные свойства изучали путем определения зависимости высоты эквивалентной теоретической тарелки от скорости потока газа-носителя. Оказалось, что для пленок на основе ионных жидкостей характерны меньшие времена диффузии по сравнению с полиэтиленгликолем. Также в работе определяли величину загрузочной возможности пленок, которые для ионных жидкостей оказались сравнимы с полиэтиленгликолем.

**Ключевые слова:** ионные жидкости, газовая хроматография, неподвижные фазы, диффузия, загрузочная емкость.

**ВВЕДЕНИЕ**

Ионные жидкости — органические вещества ионного строения, имеющие температуру плавления ниже 100 °С и находящиеся в жидком состоянии в широком диапазоне температур [ 1 ]. Благодаря сочетанию физико-химических свойств ионные жидкости (ИЖ) являются перспективными веществами для создания функциональных материалов для различных областей применения [ 2 ]. В виде пленок ИЖ находят применение в различных областях аналитической химии. Пленки ИЖ обладают хорошей сорбционной активностью и в то же время хорошей электропроводностью, поэтому в качестве мембран они используются в химической сенсорике и аналитической электрохимии [ 3 ]. Высокая термостабильность ряда классов ИЖ позволяет использовать их для создания капиллярных газохроматографических колонок, обладающих новыми аналитическими возможностями [ 4 ].

Одним из методов изучения физико-химических свойств жидких пленок является капиллярная газовая хроматография [ 5 ]. В этом случае исследуемый материал в виде пленки, нанесенной на внутреннюю поверхность капилляра, используют как неподвижную фазу в колонке.

Удобным способом изучения диффузионных свойств служит зависимость высоты эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) от скорости потока газа-носителя, вид которой определяется скоростью диффузии молекул в газовой и жидкой фазах [ 6 ].

Оценка сорбционных свойств пленок может быть проведена как по удерживанию соединений различной химической природы, так и путем изучения загрузочной емкости колонки. По-

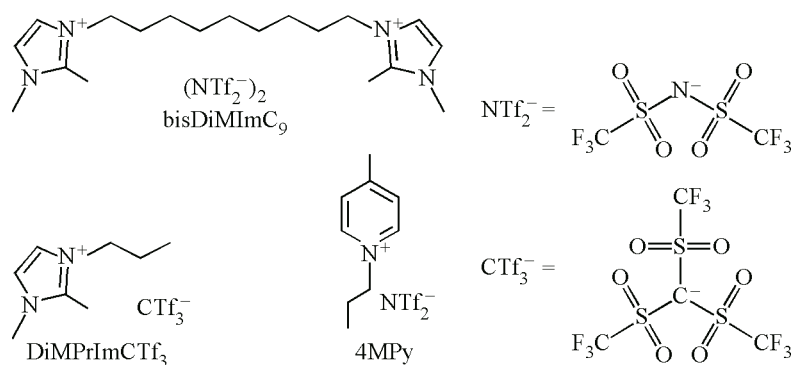


Рис. 1. Ионные жидкости, использованные в работе

следняя определяет максимальный объем пробы, который можно элюировать без потери эффективности колонки.

Данная работа посвящена изучению свойств пленок некоторых ИЖ с имидазольными и пиридиниевыми катионами. Для этого были получены зависимости ВЭТТ и изучены загрузочные возможности капиллярных колонок на их основе.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИЖ, использованные в данной работе, представлены на рис. 1. ИЖ DiMPrImCTf<sub>3</sub> приобретена в готовом виде у Sigma-Aldrich. ИЖ bisDiMImC<sub>9</sub> и 4MPy синтезированы согласно методикам, описанным в [ 7 ] и [ 8 ] соответственно. На основе данных ИЖ были приготовлены капиллярные колонки путем нанесения пленки ИЖ на стенку кварцевого капилляра статическим методом высокого давления. Описание методики приготовления дано в [ 9 ]. В результате получены капиллярные колонки 25 м, диаметром 0,22 мм, с толщиной пленки ИЖ 0,2 мкм. В качестве колонки сравнения была приготовлена колонка 25м×0,22мм×0,2мкм с пленкой полиэтиленгликоля "Carbowax 20M" (пр-во Ohio Valley).

Получение зависимостей ВЭТТ и измерение загрузочных емкостей проводили на хроматографе Agilent 7890N. Температура термостата 130 °С, испарителя и детектора — 250 °С, газ-носитель гелий. Для получения зависимостей ВЭТТ проводили хроматографирование смеси тридеканона-2, 2,6-диметилфенола и нафталина при разных значениях линейной скорости потока (от 5 до 50 см/с). Для каждого значения скорости получены два параллельных определения.

Измерение загрузочных емкостей проведено по методике, описанной в [ 10 ]. Измерения проводили также по тридеканону-2, 2,6-диметилфенолу и нафталину, для каждого объема пробы были сделаны по два параллельных определения. Тестовые вещества и температура термостата выбраны таким образом, чтобы фактор удерживания  $k'$  был больше 5.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

**Определение зависимостей ВЭТТ.** Зависимость ВЭТТ от скорости потока газа-носителя определяет оптимальный диапазон скоростей, в котором эффективность колонки будет максимальна. Чем меньше крутизна восходящей ветви, тем более широкий этот диапазон и тем больше возможностей для ускорения анализа. Данный аспект анализа важен для практической работы с готовыми хроматографическими колонками.

Вместе с тем, анализ зависимостей ВЭТТ позволяет оценивать и измерять диффузионные характеристики материалов в виде жидких пленок, нанесенных на поверхность капилляра. Известно, что для капиллярной хроматографии экспериментальная кривая ВЭТТ в большинстве случаев подчиняется уравнению Голея—Гиддингса (3) [ 6 ]:

$$H = \frac{B}{u} + (C_g + C_s)u, \quad (1)$$

где  $u$  — линейная скорость потока газа-носителя;  $B$  — коэффициент продольной молекулярной

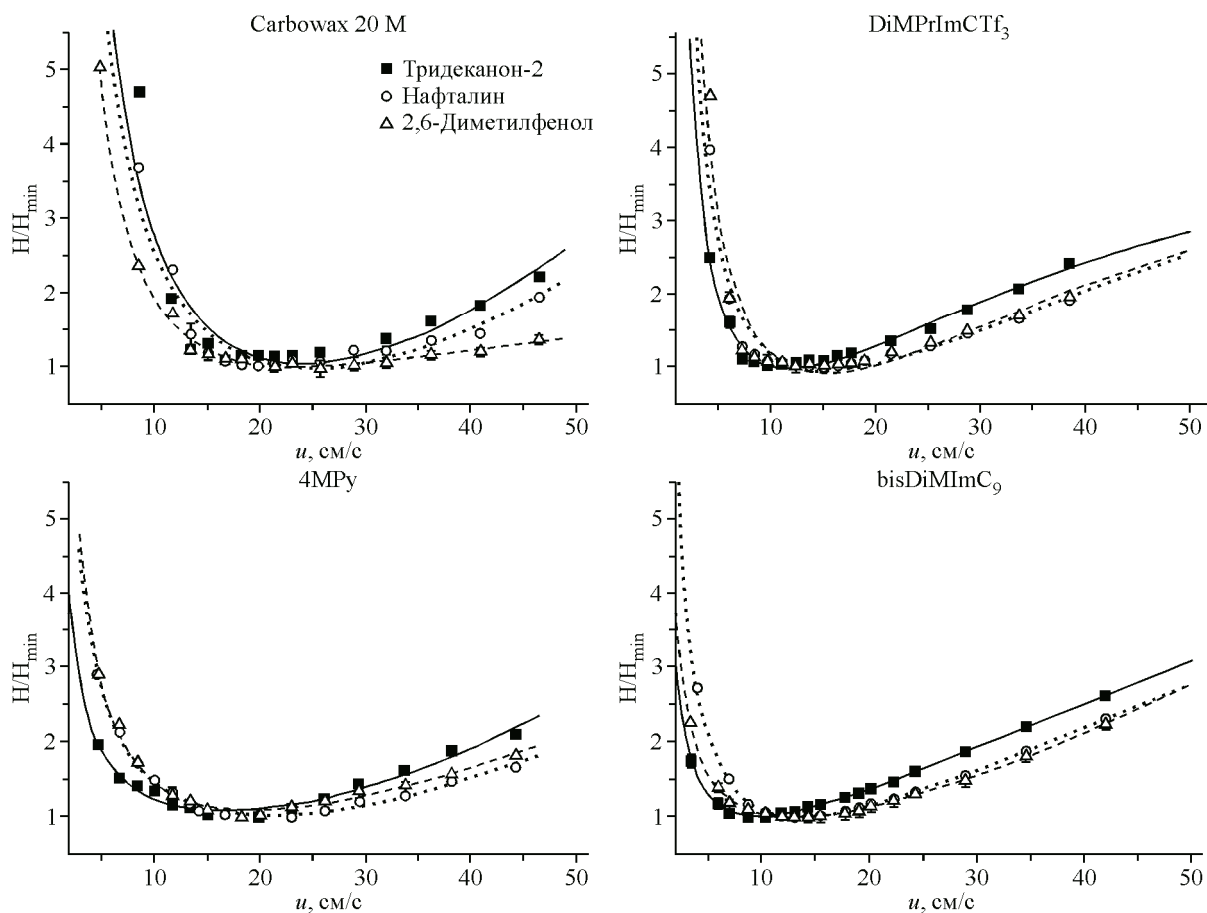


Рис. 2. Зависимость ВЭТТ для колонок на основе ИЖ и Carbowax 20M, измеренные по пикам тридеканона-2, нафталина и 2,6-диметилфенола

диффузии;  $C_g$  — коэффициент сопротивления массопередаче в газовой фазе;  $C_s$  — коэффициент сопротивления массопередаче в неподвижной фазе.

При этом положение минимума  $u_{opt}$  на графике ВЭТТ определяется выражением

$$u_{opt} = \sqrt{B / (C_g + C_s)}. \quad (2)$$

В этих выражениях параметры  $B$  и  $C_g$  определяются диффузией в газовой фазе, а  $C_s$  — диффузией в жидкой фазе [ 6 ]. При условии постоянства природы газа-носителя и температуры коэффициенты  $B$  и  $C_g$  будут являться константами. В этом случае положение минимума ВЭТТ ( $u_{opt}$ ) и угол наклона восходящей ветви графика согласно выражениям (1) и (2) будут зависеть только от  $C_s$ , т.е., в конечном счете, от коэффициентов диффузии тестируемых веществ в пленке жидкой фазы. Причем при снижении коэффициентов диффузии положение минимума будет смещаться в область низких скоростей, а угол наклона восходящей ветви ВЭТТ — будет увеличиваться.

На рис. 2 приведены полученные зависимости ВЭТТ для трех тестовых веществ на изучаемых фазах с ИЖ (DiMPrImCTf3, bisDiMImC9, 4MPy) и фазе сравнения (Carbowax 20M).

Видно, что наибольший наклон на всех фазах наблюдается для тридеканона-2. Это говорит о пониженной скорости его диффузии в пленке фазы по сравнению с остальными веществами. Такое поведение можно объяснить наличием длинного неполярного алкильного радикала в структуре кетона, который затрудняет его диффузию в пленках полярных фаз. Вероятно, по той же причине нафталин (ароматическое соединение) имеет относительно затрудненную диффузию в пленке неароматического полиэтиленгликоля. В то время как на всех колонках с ИЖ (выраженные ароматические свойства) нафталин имеет меньший наклон восходящей ветви.

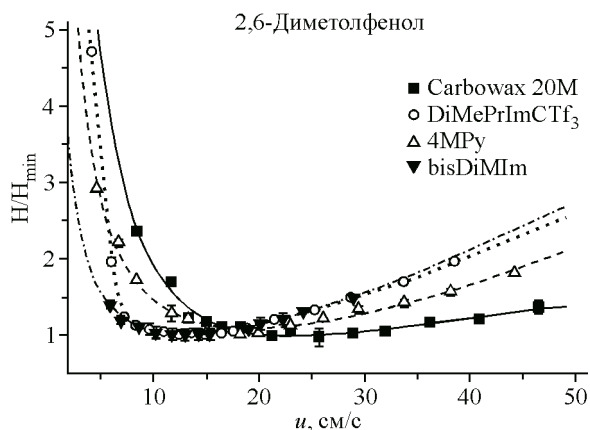


Рис. 3. Зависимость ВЭТТ для колонок на основе ИЖ и Carbowax 20M по пику 2,6-диметилфенола

Внешний вид графиков для ИЖ на основе имидазола (DiMePrImCTf<sub>3</sub>, bisDiMImC<sub>9</sub>) практически идентичен — по сравнению с 4MPy и Carbowax 20M их графики характеризуются достаточно узким минимумом и более сильным наклоном восходящей ветви. В отличие от них, для колонок с пиридиновой ИЖ (4MPy) и Carbowax 20M характерно не такое резкое возрастание ветви и минимум более сглажен.

Это хорошо видно на рис. 3, где на одной координатной оси приведены графики зависимости ВЭТТ на всех испытываемых фазах по пику выбранного тестового вещества (2,6-диметилфенол).

Видно, что наибольший наклон восходящей ветви наблюдается на графиках для имидазольных ИЖ (DiMePrImCTf<sub>3</sub>, bisDiMIm). Пиридиновая ИЖ (4MPy) занимает промежуточное положение, а наклон для Carbowax 20M наименьший. Эта зависимость коррелирует с соответствующими положениями минимума, которые наблюдаются при 12,5 см/с для DiMePrImCTf<sub>3</sub>, 13,1 см/с для bisDiMIm, 18,3 см/с для 4MPy и 21,3 см/с для Carbowax 20M. Примерно такие же закономерности характерны для нафталина и тридеканона-2 (поэтому их графики не приведены).

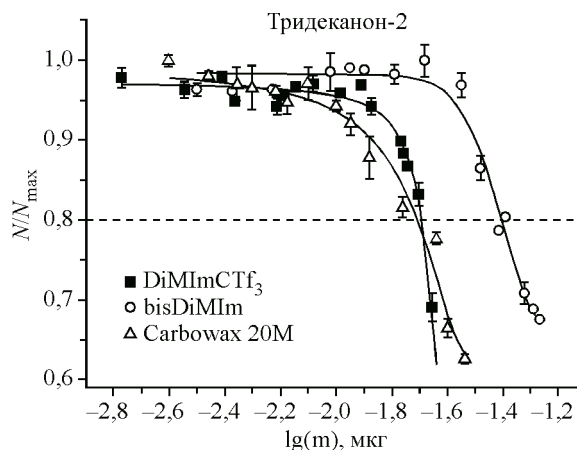
Полученные результаты говорят о том, что в пленках ИЖ скорость диффузии меньше по сравнению с полиэтиленгликолем, особенно для имидазольных ИЖ (DiMePrImCTf<sub>3</sub>, bisDiMIm). Большая скорость диффузии для 4MPy по сравнению с DiMePrImCTf<sub>3</sub>, bisDiMIm легко объясняется меньшей вязкостью 4MPy [8, 11]. В то же время, несмотря на сравнительно более высокую вязкость полиэтиленгликоля [11, 12], для него характерны самые высокие скорости диффузии по сравнению с пленками на основе ИЖ. Одно из предположений, объясняющее такую закономерность, заключается в том, что перемещение незаряженных молекул в матрице ИЖ, состоящей из заряженных частиц, более затруднено, нежели в структуре нейтрального полимера (полиэтиленгликоль).

Учитывая замедленную (по сравнению с полиэтиленгликолем) диффузию молекул в тестируемых ИЖ, в особенности в имидазольных, следует ожидать, что и сорбционная емкость по тем же анализам может быть ниже. Для проверки этого утверждения необходимо провести измерение загрузочной емкости изучаемых колонок.

**Изучение загрузочной емкости.** Основным процессом, определяющим разделение в газожидкостной хроматографии является растворение аналитов в пленке жидкости, нанесенной на поверхность капилляра. При слишком большом объеме вводимой пробы возникает ситуация, когда лишь часть вещества растворяется в пленке фазы. Избыток вещества выходит раньше, в результате чего параметры пика ухудшаются (уменьшается эффективность, возникает асимметрия). Это явление называется перегрузкой колонки. Помимо того, что знание загрузочных возможностей необходимо для практической работы с колонками, они позволяют оценить сорбционные возможности пленок жидкостей. Поскольку сорбционные возможности пленок с ИЖ равно как и колонок на их основе ранее не изучались, то нами проведены такие измерения.

Процедура измерения загрузочных емкостей колонок описана в работе [10]. В качестве критерия перегрузки принимается падение эффективности на 20%. Загрузочные емкости получали для колонок на основе DiMImCTf<sub>3</sub>, bisDiMImC<sub>9</sub> и Carbowax 20M. Температура термостата 130 °С. Для измерения использовали смеси нафталина, 2,6-диметилфенола, тридеканона-2 в диапазоне концентраций 0,01—0,1 мг/мл. Размер пробы от 1 до 5 мкл. Для каждой точки сделаны два параллельных определения.

Рис. 4. Графики зависимости относительной эффективности от логарифма величины пробы тридеканона-2 для капиллярных колонок с ИЖ (DiMeImCTf3, bisDiMeImC9) и Carbowax 20M. Параметры колонок 25м×0,22мм×0,2мкм, газ-носитель гелий. Пунктиром отмечена относительная эффективность, ниже которой колонка считается перегруженной



Обычно критерием загрузочной емкости колонки является количество пробы, при котором эффективность колонки составляет 80 % от максимальной ( $N/N_{\max} = 0,8$ ) [13]. Вместо абсолютных значений эффективности используют относительное значение ( $N/N_{\max}$ ), это необходимо для наглядного сравнения графиков загрузочных емкостей между собой. Для большей наглядности этой зависимости значение массы приведено в логарифмической шкале.

Типичный вид зависимости относительной эффективности от величины пробы, полученный для тридеканона-2, приведен на рис. 4. Видно, что наибольшей загрузочной емкостью по тридеканону-2 обладает дикатионная ИЖ (bisDiMeImC9), а загрузочная емкость Carbowax 20M и DiMPriImCTf3 примерно в 2 раза ниже.

Виды графиков загрузок для остальных тестовых соединений выглядят аналогично, поэтому они не приведены. Но величины соответствующих загрузочных емкостей по тридеканону-2, нафталину и 2,6-диметилфенолу приведены в таблице.

Из данной таблицы видно, что наибольшая загрузка для всех колонок наблюдается по 2,6-диметилфенолу. По нафталину и тридеканону-2 загрузочные емкости для всех колонок ниже, чем по 2,6-диметилфенолу. Однако разница в загрузках не превышает одного порядка величины.

Видно, что значения загрузок для ИЖ находятся в диапазоне от 0,02 до 0,085 мкг. Ранее было найдено, что загрузка капиллярной колонки с неполярной неподвижной фазой SE-30 по *n*-декану составляет 0,09 мкг [10]. Таким образом, мы видим, что несмотря на относительно низкую скорость диффузии загрузочные способности их пленок сравнимы с силиконовыми и полиэтиленгликолевыми полимерами.

Таким образом, на основании зависимостей ВЭТТ от скоростей потока можно сделать вывод о диффузионных свойствах пленок ИЖ, а в ряде случаев сделать количественную оценку коэффициентов диффузии в них. Как оказалось, несмотря на низкомолекулярную природу и более низкую вязкость изученных в работе ИЖ для них характерны пониженные скорости диффузии по сравнению с высокомолекулярным полиэтиленгликолем.

Что касается загрузочных емкостей, то на их основе возможно определение диапазона равновесных концентраций вещества в пленке. Эти данные полезны при использовании пленок в качестве сенсоров или для разделительных технологий, к примеру, для пробоподготовки.

С другой стороны, полученные данные прежде всего полезны для хроматографии, поскольку позволяют проводить оценку как оптимальной скорости газа-носителя, так и предсказать диапазон определяемых концентраций, при которых возможно получение качественных хроматографических разделений.

Загрузочные емкости (мкг) по тридеканону-2, нафталину и 2,6-диметилфенолу для капиллярных колонок на основе DiMeImCTf3, bisDiMeImC9, Carbowax 20M

ИЖ	Тридеканон-2	Нафталин	2,6-Диметилфенол
DiMeImCTf3	0,020	0,074	0,079
bisDiMeImC9	0,040	0,025	0,085
Carbowax 20M	0,018	0,035	0,10

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vidal L., Riekkola M.L., Canals A. // *Analytica Chim. Acta.* – 2012. – **715**. – P. 19 – 41.
2. *Ionic liquids in Synthesis.* / P. Wasserscheid T.W. – Weinheim: Wiley – VCH, 2002.
3. Shamsi S.A., Danielson N.D. // *J. Separat. Sci.* – 2007. – **30**, N 11. – P. 1729 – 1750.
4. Armstrong D.W., He L.F., Liu Y.S. // *Analyt. Chem.* – 1999. – **71**, N 17. – P. 3873 – 3876.
5. Katsanos N.A., Thede R., Roubani-Kalantzopoulou F. // *J. Chromatography A.* – 1998. – **795**, N 2. – P. 133 – 184.
6. Berezkin V.G., Korolev A.A., Malyukova I.V., Popova P., Shiryayeva V.E., Khotimskii V.S., Yampol'skii Y.P. // *Russ. J. Phys. Chem.* – 2003. – **77**, N 6. – P. 987 – 995.
7. Shashkov M.V., Sidel'nikov V.N. // *Analyt. Bioanalyt. Chem.* – 2012. – **403**, N 9. – P. 2673 – 2682.
8. Crosthwaite J.M., Muldoon M.J., Dixon J.K., Anderson J.L., Brennecke J.F. // *J. Chem. Thermodyn.* – 2005. – **37**, N 6. – P. 559 – 568.
9. Shashkov M.V., Sidel'nikov V.N. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2012. – **86**, N 1. – P. 138 – 141.
10. Patrushev Y.V., Nikolaeva O.A., Sidel'nikov V.N. // *J. Analyt. Chem.* – 2010. – **65**, N 11. – P. 1129 – 1131.
11. Fredlake C.P., Crosthwaite J.M., Hert D.G., Aki S., Brennecke J.F. // *J. Chem. Engineer. Data.* – 2004. – **49**, N 4. – P. 954 – 964.
12. Buijten J., Blomberg L., Hoffmann S., Markides K., Wannman T. // *J. Chromatography.* – 1984. – **301**, N 1. – P. 265 – 269.
13. Harynyuk J., Gorecki T., de Zeeuw J. // *J. Chromatography A.* – 2005. – **1071**, N 1-2. – P. 21 – 27.