

Особенности теоретического описания свойств неподвижных фаз на основе ионных жидкостей

*Зайцева Елена Александровна
лаборатория сорбционных методов*

Введение

В зависимости от аналитической задачи в методе газовой хроматографии (ГХ) используют капиллярные колонки с неподвижными фазами (НФ) низкой, средней и высокой полярности. Перспективными фазами высокой полярности являются ионные жидкости (ИЖ), они имеют ряд преимуществ в сравнении с другими фазами, в частности, за счет высокой полярности и термостабильности. Не смотря на большое количество публикаций по изучению ионных жидкостей, всеобъемлющего описания их структурных свойств нет, что значительно осложняет характеризацию ИЖ как хроматографических фаз; таким образом, теоретическое описание свойств ионных жидкостей крайне актуально.

Для описания свойств НФ на основе ИЖ применяют различные способы классификации НФ по ряду параметров – наиболее популярны схема Роршнайдера-МакРейнольдса и модель сольватационных параметров Абрахама. Эти схемы не могут в полной мере описать свойства фаз и требуют проведения специальных экспериментов, что указывает на их низкую предсказательную способность и невозможность предсказания характеристик НФ по их структурной формуле. Избежать этих недостатков можно с помощью фундаментальной теории межмолекулярных взаимодействий (ММВ), в которой должны быть описаны все виды ММВ, возникающие в ГХ системе. Для этой цели был разработан метод трехпараметрической характеристики (ТПХ) НФ, основанный на теории ММВ в системе сорбат-сорбент [1].

Теоретическая часть

Предложенный метод ТПХ НФ в ГХ показал свою точность и информативность при описании хорошо изученных среднеполярных фаз и был адаптирован для ИЖ [2]. Показано, что параметры дисперсионных, электростатических и водородных связей для расчета взаимодействия ИЖ с молекулой сорбата являются суммой соответствующих характеристик катиона и аниона. Расчет характеристик НФ возможен двумя способами: по прямой задаче из структурной формулы ИЖ и по обратной задаче из данных хроматографического эксперимента констант Роршнайдера-МакРейнольдса. Проведен анализ полученных результатов на взаимное соответствие результатов расчета по прямой и обратной задачам. Продемонстрирована возможность классификации неподвижных фаз на основе ионных жидкостей по характеристикам полярности и гидрофильности путем их нанесения на карту селективности хроматографических фаз [2].

На карте селективности (рис. 1) видно хорошее соответствие результатов теоретического расчета и расчета из экспериментальных данных по удерживанию в виде констант МакРейнольдса. Наибольшее различие в результатах двух методов расчета может быть объяснено возможной неточностью в определении ОЗ, грубостью оценки дипольного момента, в экспериментальном определении констант МакРейнольдса. Однако, данными различиями можно пренебречь, они принципиально не противоречат экспериментальному расчету из констант МакРейнольдса, и можно сделать вывод, что метод ТПХ применим для расчета ИЖ.

Сравнивая на рисунке 1 характеристики ИЖ с характеристиками НФ на основе полиэтиленгликоля и полисилоксана с различными заместителями [2] (они обозначены крестиками на карте селективности), наблюдаем, что фазы на основе ИЖ обладают средней и высокой полярностью и высокой гидрофильностью - значения гидрофильности рассмотренных ИЖ больше чем в 2 раза выше, чем у распространенных полисилоксановых и полиэтиленгликолевых НФ. ИЖ считаются фазами с высокой "полярностью", однако, мы видим, что основной вклад в "полярность" вносит гидрофильность, иными словами способность ИЖ образовывать с аналитами Н-связь.

Однако, из-за расплывчатости общепринятого определения "полярности" для хроматографических фаз, можем сказать, что полученные результаты согласуются с результатами экспериментальных исследований свойств ионных жидкостей.

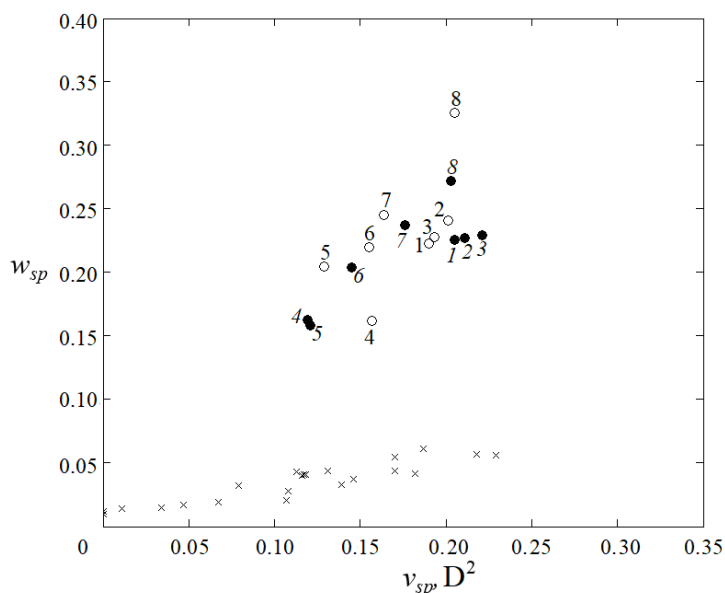


Рисунок 1. Карта селективности НФ на основе ИЖ [2]. Обозначения: черные кружки - данные расчета по обратной задаче из констант МакРейнольдса, пустые кружки - данные расчета по прямой задаче из структурной формулы ИЖ, крестики - данные расчета по обратной задаче для НФ на основе полиэтиленгликоля и полисилоксана.

Результаты

Таким образом, ионные жидкости впервые описаны теоретически по их структурной формуле как неподвижные фазы для газо-жидкостной хроматографии. Полученные результаты расчета характеристик селективности ионных жидкостей двумя способами не противоречат друг другу, что позволяет классифицировать неподвижные фазы на основе ионных жидкостей так же, как фазы на основе полисилоксанов и полиэтиленгликоля – по структурной формуле.

Список литературы

[1] Зайцева Е.А., Долгоносов А.М. Карта селективности неподвижных фаз – графический метод систематизации и поиска условий для газохроматографического анализа // Журнал аналитической химии. 2022. Т. 77. № 7. Р. 658-667.

[2] Zaitceva E.A., Dolgonosov A.A., Dolgonosov A.M. Theoretical characterization of ionic liquids as stationary phases for gas chromatography // Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2022. Vol. 22, No 5. pp. 598-611. doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9016