



УДК 543.544

Капиллярная хромадистилляция – масс-спектрометрия для концентрирования и определения примесей

Гуляев И.В., Чепелянский Д.А., Ревельский А.И., Ревельский И.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Поступила в редакцию 11.02.2012 г.

Аннотация

Впервые осуществлена капиллярная хромадистилляция с непосредственным масс-спектрометрическим детектированием элюируемых компонентов в режиме электронной ионизации. Исследовано распределение легких и тяжелых примесей вдоль ступени основного компонента. Исследована зависимость распределения от температуры кипения примесей, температуры проведения опыта, концентрации примеси. Показана возможность использования хромадистилляции в сочетании с масс-спектрометрией для количественного определения примесей.

Ключевые слова: газовая хроматография, концентрирование на пустых капиллярах, концентрирование примесей, определение примесей, хромадистилляция, эффект растворителя

For the first time capillary chromadistillation coupled with direct EI mass-spectrometry detection was realized. Distribution of light and heavy admixtures along the main component eluting is investigated. Depending of the distribution from oven temperature, boiling temperatures of admixtures, concentration of admixtures is investigated. It was shown that capillary chromadistillation – mass-spectrometry can be used for quantity determination of admixtures.

Keywords: chromadistillation, chromatographic evaporation, determination of admixtures, fractionated evaporation, gas chromatography, sample concentration, solvent effect, solvent trapping, trapping on solvents, (concentration on) uncoated fused silica tube

Введение

Метод хромадистилляции (ХД) активно разрабатывался в СССР в 70-х и 80-х годах Жуховицким и сотр. [1, 2]. Разделение в методе хромадистилляции происходит за счет многократных процессов конденсации/испарения компонентов анализируемой пробы на поверхности инертного сорбента внутри набивной колонки (либо на поверхности капиллярной колонки без неподвижной фазы) [3], через которую продувается газ-носитель. Для увеличения эффективности разделения могут применяться отрицательный градиент температур вдоль колонки (термическая хромадистилляция) либо введение перед смесью в колонку вещества, летучесть которого выше летучести наиболее легкого компонента разделяемой смеси (ограничительная хромадистилляция). В отличие от газовой хроматографии, в

хромадистилляции парциальные давления компонентов стремятся к давлениям насыщенных паров, а количество неподвижной фазы к нулю [4].

Изучение хромадистилляционных процессов и развитие методов хромадистилляции на набивных и затем на капиллярных колонках показало возможность применения их для анализа смесей, препаративного непрерывного получения чистых веществ, разгонки смесей нефтепродуктов по температурам кипения, определения физико-химических характеристик чистых веществ и растворов. Хромадистилляция также может быть использована для концентрирования примесей [5].

Большое число работ Гроба и сотр. посвящено «эффекту растворителя» [6] и использованию в газовой хроматографии предколонок без неподвижной фазы (retention gaps), которые получают широкое распространение в последние годы благодаря целому ряду преимуществ [7] при вводе проб без деления потока. Большое распространение получили т.н. предколоники с возможностью сброса растворителя в месте соединения с аналитической колонкой и (или) обратной продувкой газохроматографической системы [8].

В результате наблюдается значительное улучшение формы пика, удается зарегистрировать пики, ранее (без использования предколоники) перекрывающиеся с пиком растворителя или пиками других компонентов, понижается предел обнаружения компонентов [6]. Однако при проведении этих исследований происходящие в предколонке процессы не рассматривались отдельно, а лишь в совокупности с хроматографическим разделением. При объяснении этих процессов учитывалось действие пленки растворителя в качестве динамической неподвижной фазы для примесных компонентов пробы. Однако не учитывалась разность в давлениях насыщенных паров компонентов, фактора, лежащего в основе теории хромадистилляции.

Распределение примесей в процессе хромадистилляции мало изучено. Вероятно, это было связано с невозможностью регистрировать примеси и основной компонент, элюируемые одновременно, одним детектором (до использования масс-спектрометрии). А при исследовании «эффекта растворителя» о процессах, происходящих на предколонке, можно было судить лишь по результатам последующего разделения компонентов на основной части колонки, содержащей неподвижную фазу.

В работе [9] экспериментально показано концентрирование примеси на конце ступени растворителя. Для регистрации сигнала примеси на фоне основного компонента автор применял дополнительный селективный детектор. Позже в работе [10] было изучено распределение примесей пентана при изотермическом (22°C) элюировании последнего из пустой капиллярной колонки (без неподвижной фазы). Для этого выходящие из колонки пары были последовательно сконденсированы в 10 ловушках. Каждая из 10 фракций была проанализирована газохроматографическим методом. Было показано, что наиболее летучие примеси концентрировались в первой и частично во второй фракциях, наиболее тяжелые примеси концентрировались в последних фракциях. При этом, чем тяжелее была примесь, тем больше был эффект концентрирования ее в последней фракции.

В работе [11] впервые было изучено распределение компонентов смеси методом капиллярной хромадистилляции и хромато-хромадистилляции с масс-спектрометрией с фотоионизацией при атмосферном давлении. Отмечается неполное разделение ступеней октана и декана при хромадистилляции эквимольной смеси. При использовании хромато-хромадистилляции показано отделение примесей толуола и ксилола в виде пиков на конце ступени основного компонента (бензола).

Настоящая работа посвящена изучению распределения легких и тяжелых примесей вдоль ступени основного компонента, полученного в результате капиллярной хромадистилляции в сочетании с масс-спектрометрией с ионизацией электронами (МС/ИЭ); а также зависимости этого распределения от температуры проведения опыта, разницы в температурах кипения (давлениях насыщенных паров) примеси и основного компонента, концентрации примеси.

Эксперимент

Установка для хромадистилляции (рис.1) была собрана на основе газового хроматографа фирмы Carlo Erba модель «5160 Mega Series» с пламенно-ионизационным детектором (2) и масс-спектрометра фирмы Finnigan модель «4500» (3) с квадрупольным масс-анализатором. Проба вводилась шприцом в испаритель (1), ($T_{\text{исп}}=250^{\circ}\text{C}$), соединенный с пустым металлическим капилляром длиной 1 м и внутренним диаметром 0.2 мм (4), расположенном в термостате хроматографа ($T_{\text{терм}}$ от 40 до 100°C в разных опытах). Для создания отрицательного градиента температур на начальном участке капилляра использовалась медная трубка (5) длиной 20 см. Верхняя часть трубки нагревалась за счет теплопередачи от более горячего испарителя, нижняя часть трубки охлаждалась до температуры термостата. В тройнике (6) поток гелия, насыщенный парами компонентов пробы, делился на два потока. Большая часть потока (от 3 до 5 мл/мин при $T_{\text{терм}}=50^{\circ}\text{C}$) направлялась в ПИД ($T_{\text{ПИД}}=250^{\circ}\text{C}$), где регистрировали общий аналитический сигнал. Меньшая часть потока (~ 0.2 мл/мин при $T_{\text{терм}}=50^{\circ}\text{C}$) направлялась через обогреваемую трубку (7), ($T_{\text{тр}}=200^{\circ}\text{C}$) в масс-спектрометр, где регистрировали селективный сигнал компонентов-примесей модельной смеси.

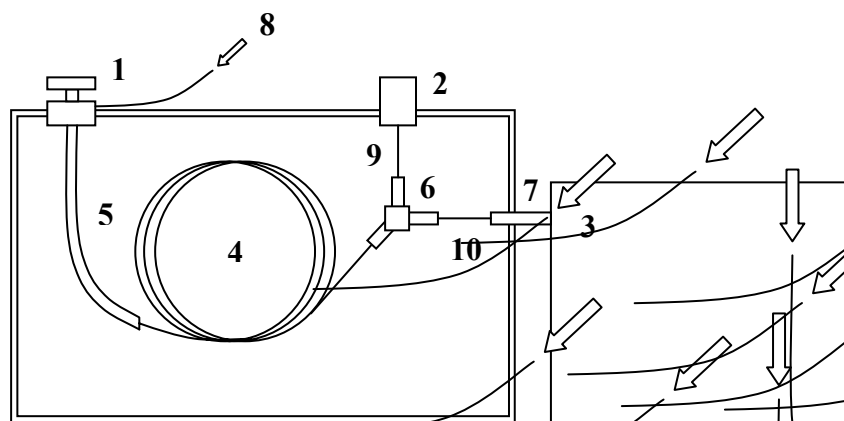


Рис. 1. Блок-схема установки для хромадистилляции. 1 – испаритель хроматографа; 2 – ПИД; 3 – масс-спектрометр; 4 – пустой металлический капилляр длиной 1 м и внутренним диаметром 0.2 мм; 5 – медная трубка; 6 – тройник; 7 – обогреваемая трубка, соединяющая термостат с масс-спектрометром; 8 – подводка гелия к испарителю; 9 – пустой кварцевый деактивированный капилляр, $d = 0.25$ мм; 10 – пустой кварцевый деактивированный капилляр, $d = 0.1$ мм

В качестве модельной смеси использовали раствор п-силлола (имитирующего легкую примесь) и мезитилена (имитирующего тяжелую примесь) с концентрациями $5 \cdot 10^{-7}$ г/мкл каждого в н-нонана. Сигнал основного компонента (н-нонана) регистрировали с помощью ПИД. Сигналы примесей регистрировали в

режиме SIM с электронной ионизацией (70 эВ) (п-ксилол и мезитилен регистрировали по m/z 91 и m/z 120 соответственно). Также использовали модельные растворы декана, додекана и тетрадекана с концентрациями $1 \cdot 10^{-6}$ г/мкл в нонане. Нонан, декан, додекан и тетрадекан регистрировали в режиме SIM по молекулярным ионам m/z 128, 142, 170 и 198 соответственно (20 эВ). Скорость сканирования во всех опытах 0.05 сек/скан.

Регистрировали сигналы указанных примесей при проведении хроматодистилляции 1 мкл модельной смеси. Изучали распределение примесей, а также зависимость распределения примесей от температуры термостата, от разницы температур кипения примеси и основного компонента. Изучали зависимость площади и высоты пика мезитилена от его концентрации в н-нонанае.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлена хроматодистикограмма 1 мкл смеси $5 \cdot 10^{-7}$ г/мкл п-ксилола и мезитилена в н-нонанае, полученная при температуре термостата 50°C . На рис. 3 представлены масс-хроматодистикограммы н-нонана, п-ксилола и мезитилена.

Из рис. 3 видно, что мезитилен, как более тяжелый компонент, концентрируется на конце ступени н-нонана (рис. 3б). Он регистрируется в виде острого пика (ширина пика на середине высоты 0,25 сек). Это условно соответствует эффективности $2 \cdot 10^6$ теор.т. (если считать такой пик аналитическим сигналом вещества при хроматографическом разделении). При этом концентрация мезитилена в газовой фазе (исходя из интенсивности сигнала мезитилена) в момент выхода пика оказывается в 500 раз выше, чем во время элюирования вдоль ступени н-нонана. Однако пику соответствует только $\sim 30\%$ (по площади) всего мезитилена, большая часть (порядка 70% по площади) его равномерно распределяется вдоль ступени н-нонана.

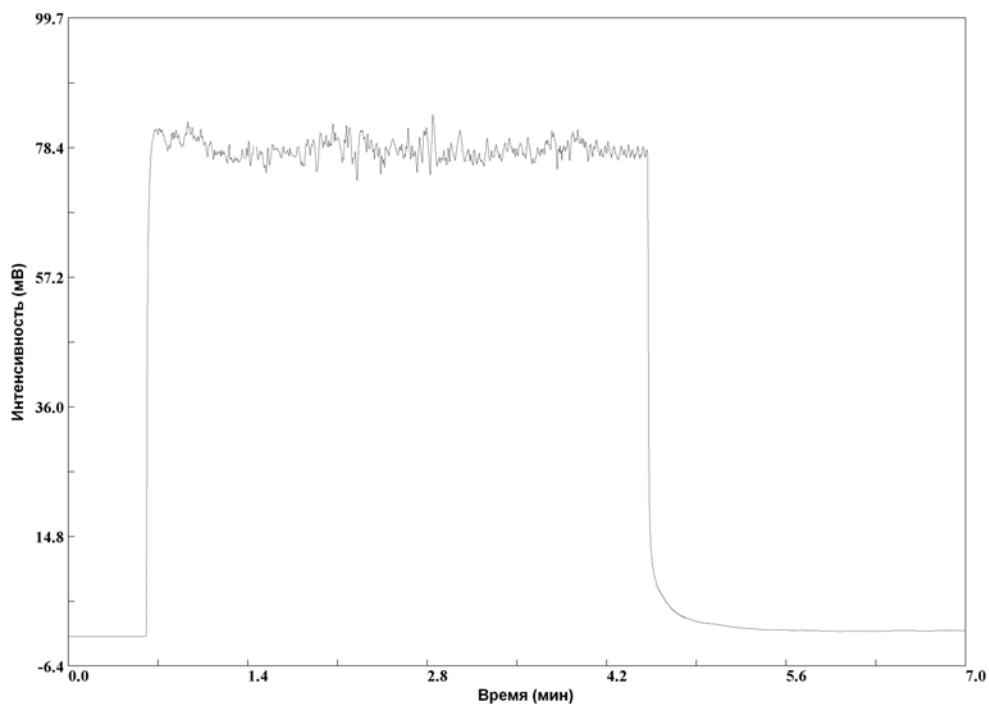


Рис. 2. Ступень 1 мкл н-нонана при $T_{\text{терм}} = 50^\circ\text{C}$, полученная с ПИД (коэффициент деления потоков ПИД/МС = 15-25)

Вероятно, отделение тяжелой примеси в данном случае обусловлено действием основного компонента как ограничителя.

П-ксилол как более легкий компонент (рис. 3в) концентрируется в начале ступени н-нонана (пик в конце ступени обусловлен мешающим сигналом мезитилена). В отличие от мезитилена, п-ксилол не образует острого пика и сильно размывается вдоль ступени н-нонана.

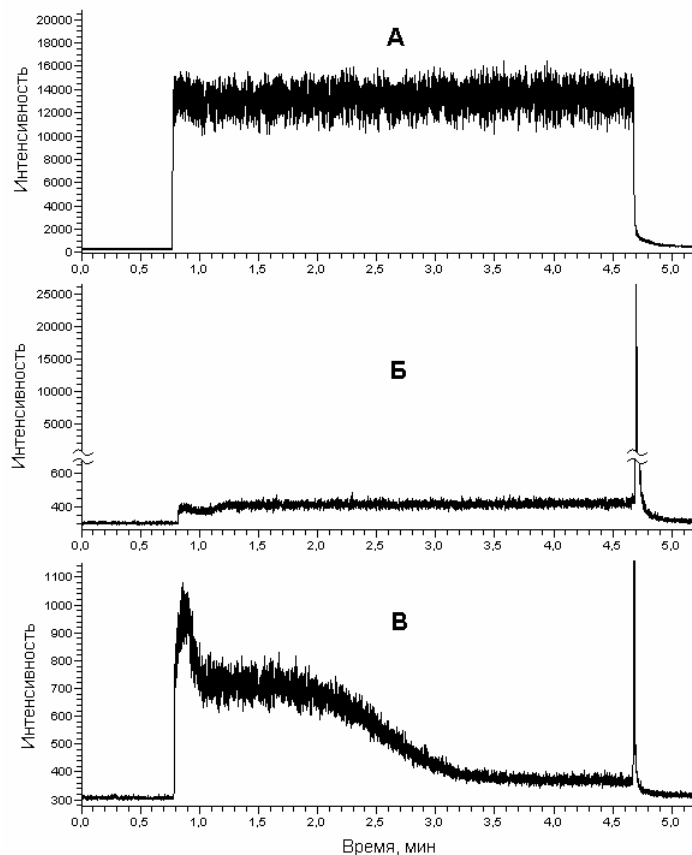


Рис. 3. Масс-хроматограммы 1 мкл $5 \cdot 10^{-7}$ г/мкл п-ксилола и мезитилена в н-нонана. $T_{\text{терм}} = 50^\circ\text{C}$.
а) нонан (m/z 128), б) мезитилен (m/z 120), в) п-ксилол (m/z 91).

Сравнение распределения мезитилена под ступенью н-нонана при разных температурах представлено на рис. 4. Учитывая зависимость коэффициента деления потока в тройнике 6 прибора от температуры, интенсивность сигнала нормирована по суммарной площади, отвечающей мезитилену.

С увеличением температуры термостата ширина ступени нонана уменьшается, высота увеличивается. Увеличивается как высота пика мезитилена, так и интенсивность его сигнала под ступенью н-нонана. Доля мезитилена в пике незначительно увеличивается (от 24% при 40°C до 36% при 60°C).

На рис. 5 (табл. 1) представлено распределение мезитилена и более высококипящих тяжелых примесей вдоль ступени н-нонана. Видно, что с увеличением разницы в $T_{\text{кип}}$ тяжелой примеси и основного компонента значительно увеличивается степень отделения. Доля примеси в пике для декана уже в 2 раза больше, чем для мезитилена, а додекан и тетрадекан отделяются целиком.

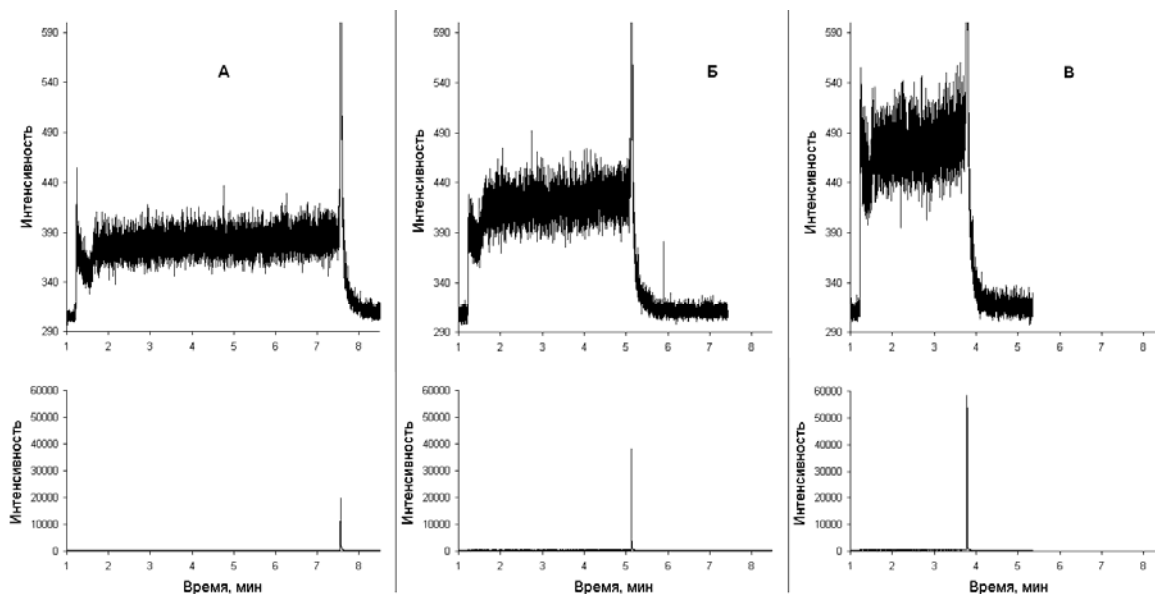


Рис. 4. Масс-хроматограммы (m/z 120), полученные для 1 мкл раствора мезитилена ($5 \cdot 10^{-7}$ г/мкл) в нонане при разной температуре термостата. А) $T_{\text{терм}} = 40^\circ\text{C}$, Б) $T_{\text{терм}} = 50^\circ\text{C}$, В) $T_{\text{терм}} = 60^\circ\text{C}$. (каждая хроматограмма представлена в двух масштабах)

Однако с увеличением $T_{\text{кип}}$ пик тяжелой примеси элюируется позже окончания ступени n -нонана, увеличивается ширина пика, пик становится более размытым.

Таблица 1. Распределение тяжелых примесей в зависимости от $T_{\text{кип}}$ вдоль ступени n -нонана ($T_{\text{кип}} = 150^\circ\text{C}$)

Тяжелая примесь	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Конц.-ия, г/мкл	Доля примеси в пике, %	Ширина пика на полувысоте, сек	Условная эффективность*, теор.г.
Мезитилен	165	$5 \cdot 10^{-7}$	30	0.25	$2 \cdot 10^6$
Декан	174	$1 \cdot 10^{-6}$	74	0.9	$1,5 \cdot 10^5$
Додекан	216	$1 \cdot 10^{-6}$	~100	8.2	1840
Тетрадекан	253	$1 \cdot 10^{-6}$	100	48	54

Прим. * - эффективность посчитана как для газовой хроматографии $N = (t_R/W_h)^2$.

На рис. 6 представлены зависимости площади и высота пика мезитилена от его концентрации в n -нонана ($5 \cdot 10^{-7}$, $1,5 \cdot 10^{-7}$ и $5 \cdot 10^{-8}$ г/мкл). Наблюдается корреляция как между площадью пика и концентрацией мезитилена, так и между высотой пика и концентрацией. Этот пример показывает принципиальную возможность использования в хроматодистилляции площади и высоты пика в качестве аналитического сигнала для количественного определения.

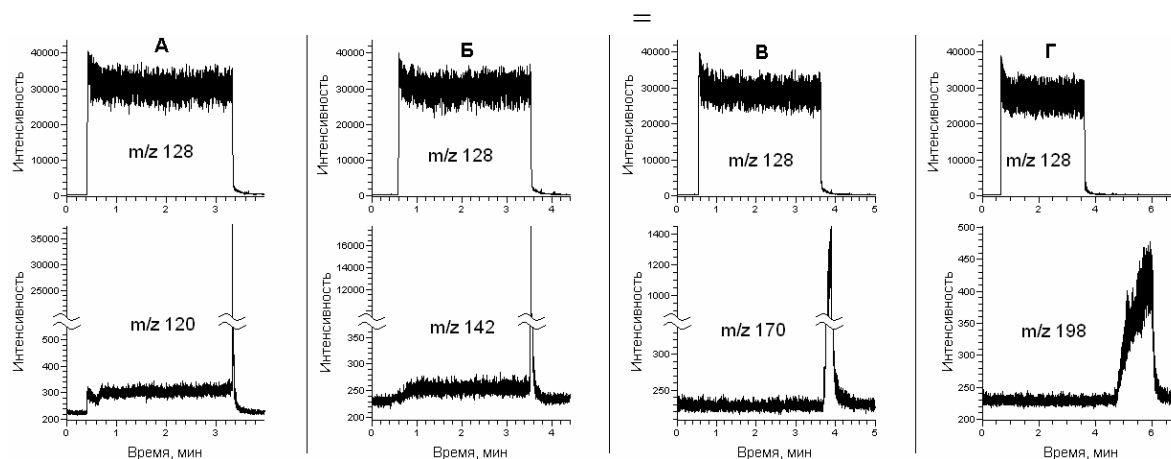


Рис. 5. Масс-хроматограммы проб, содержащих разные примеси. $T_{\text{терм}} = 50^{\circ}\text{C}$. а) н-нонан (m/z 128), мезитилен (m/z 120); б) н-нонан (m/z 128), декан (m/z 142); в) н-нонан (m/z 128), додекан (m/z 170); г) н-нонан (m/z 128), тетрадекан (m/z 198)

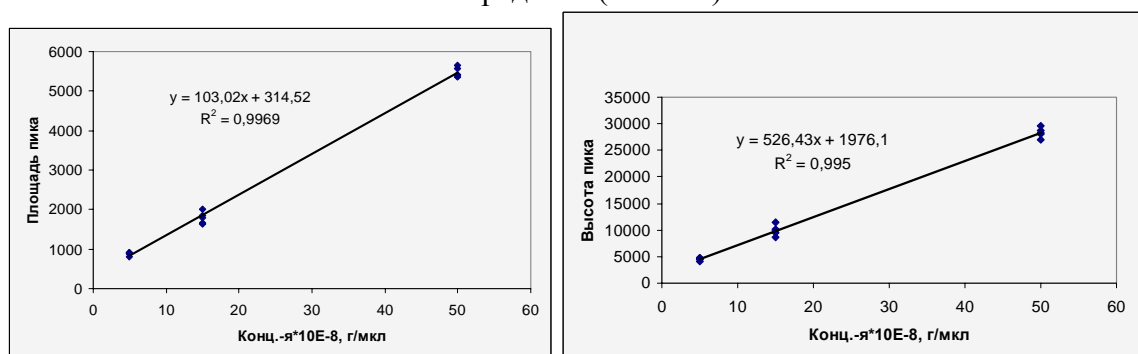


Рис. 6. Зависимость площади пика мезитилена от его концентрации (слева) и высоты пика мезитилена от его концентрации (справа)

Заключение

Впервые была осуществлена хроматодистилляция с масс-спектрометрическим детектированием в режиме электронной ионизации, что позволило исследовать непрерывное распределение примесей вдоль ступени основного компонента.

Выявлено, что тяжелые примеси, кипящие близко к основному компоненту ($\Delta T_{\text{кип}} < 25^{\circ}\text{C}$), не отделяются целиком при хроматодистилляции. При этом часть введенного количества примесей элюируется вместе с основным компонентом, и эта часть тем больше, чем меньше разница в температурах кипения примеси и основного компонента. Оставшаяся часть от введенного в колонку количества элюируется узким пиком, высота которого в сотни раз превышает высоту соответствующей ступени.

Для легких примесей эффективность отделения оказалась значительно ниже, примесь размывается вдоль ступени основного компонента, часть ее элюируется значительно более размытым пиком, чем в случае тяжелой примеси.

С увеличением $\Delta T_{\text{кип}}$ основного компонента и более высококипящей примеси наблюдается полное отделение примеси от основного компонента, но возрастает размывание соответствующего пика, что может быть связано с хроматографией на динамической неподвижной фазе, в качестве которой выступает пленка основного компонента (растворителя) на стенках капилляра.

На примере хроматидистилляции раствора *n*-нонана с примесью мезитилена показано, что в определенных условиях можно зарегистрировать элюируемую тяжелую примесь в виде острого пика непосредственно в момент спада ступени основного компонента. При этом условная эффективность разделения достигает $2 \cdot 10^6$ теор.т. Обнаружена корреляция между площадью, высотой пика мезитилена и его концентрацией. Это свидетельствует о возможности использования хроматидистилляции для количественного определения примесей, близко кипящих к основному компоненту, для которых стандартное хроматографическое определение часто невозможно в силу наложения пиков.

Список литературы

1. Жуховицкий А.А., Яновский С.М., Шварцман В.П., Ревельский И.А. Хроматидистилляция // Журнал физической химии. 1975. Т.49, №11. С. 2954-2955.
2. Жуховицкий А.А., Охотников Б.П., Яновский С.М., Логинова Л.Г. Хроматидистилляционное обогащение и анализ жидкостей // Журнал аналитической химии. 1979. Т.49, №3. С. 545-549.
3. Жуховицкий А.А., Яновский С.М., Алкснис О.Н., Соколов А.В. Капиллярная хроматидистилляция // Заводская лаборатория. 1977. Т. 43, №9. С. 1053-1057.
4. Жуховицкий А.А., Яновский С.М. Применение хроматидистилляции (Обзор) // Заводская лаборатория. 1981. Т. 47, №2. С. 7-15.
5. Яновский С.М. Применение хроматидистилляции для дозирования больших проб в газовой хроматографии при определении примесей // Успехи химии. 1986. Т.55, №7. С. 1162-1197.
6. K.Grob Jr. Solvent effects in capillary gas chromatography // Journal of Chromatography A. 1983. Vol.279, 25. P.225-232.
7. K.Grob, B.Schilling. Uncoated capillary column inlets (retention gaps) in gas chromatography // Journal of Chromatography. 1987. Vol.391. P.3-18
8. Matthew S. Klee. Gas chromatographic retention in uncoated fused silica capillaries // Journal of Separation Sciences. 2009. Vol.32. P.3133-3143.
9. D.R.Deans. The sample as its own stationary phase in gas chromatography // Analytical chemistry. 1971. Vol.43, №14. P.2026-2029.
10. J.Roeraade, S.Blomberg. Enrichment and Trapping of volatile trace components by means of chromatographic solvent evaporation // Chromatographia. 1983. Vol.17, №7. P.387-393.
11. Ревельский И.А., Яшин Ю.С., Жуховицкий А.А., Курочкин В.К., Костяновский Р.Г. Сочетание хроматидистилляции и хромато-хроматидистилляции с масс-спектрометрией // Заводская лаборатория. 1990. Т. 56, №7. С. 24-27.

Гуляев Иван Владимирович – аспирант, химический факультет, МГУ, Москва

Чепелянский Дмитрий Александрович – младший научный сотрудник, химический факультет, МГУ, Москва

Ревельский Александр Игоревич – к.х.н., ведущий научный сотрудник, химический факультет, МГУ, Москва

Ревельский Игорь Александрович – д.х.н., проф., ведущий научный сотрудник, химический факультет, МГУ, Москва

Gulyaev Ivan V. – PhD Student, Department of Chemistry, MSU, Moscow

Chepelyansky Dmitry A. – Research assistant, Department of Chemistry, MSU, Moscow

Revelsky Aleksandr I. – PhD, Leading researcher, MSU, Moscow

Revelsky Igor A. – Dr.Sci.Sci, Professor, Leading researcher, MSU, Moscow