

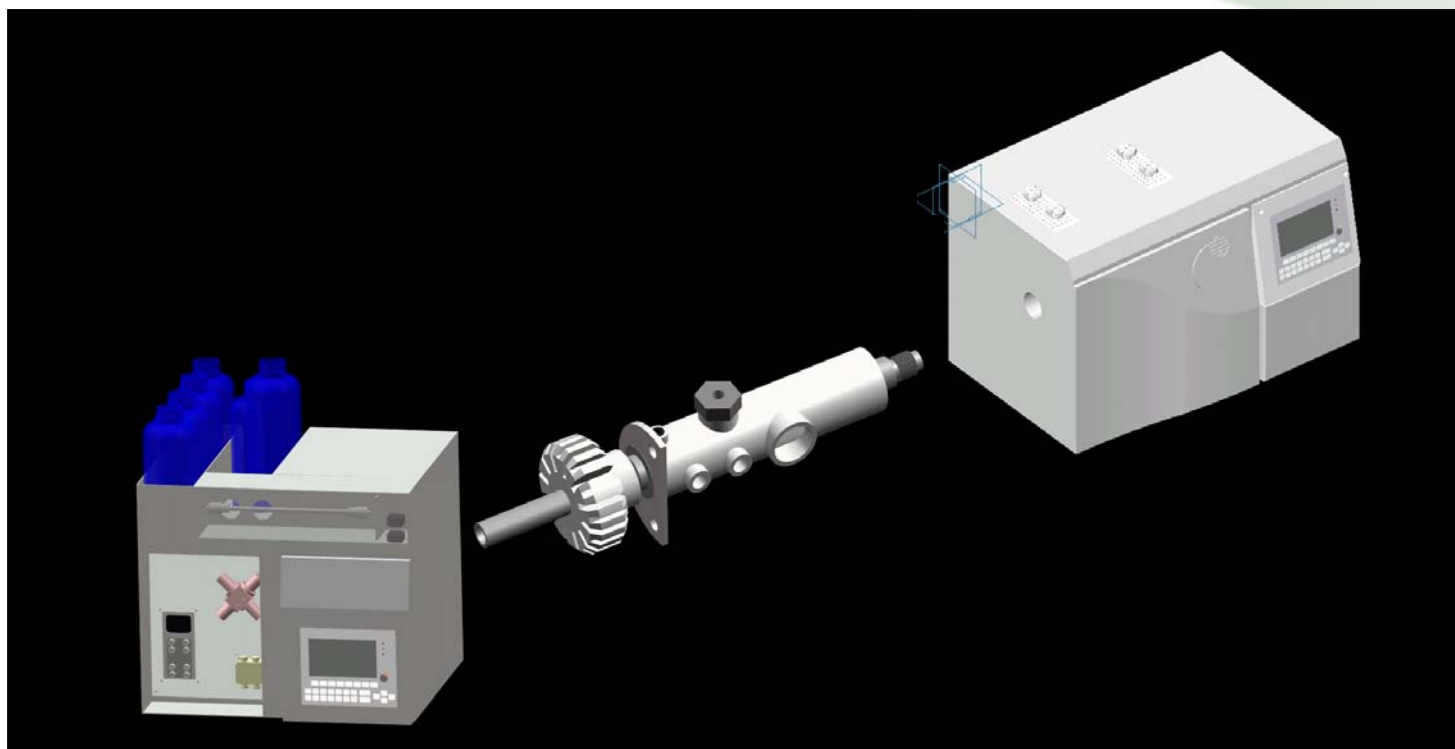
# Автоматическая очистка и анализ сложных проб методом ЖХхГХ с помощью системы КОНИК К2



# СИСТЕМА КОНИК К2 ДЛЯ ВЭЖХ+ГХВР

## Большой объем пробы ГХ

## Сопряжение ГХ+ЖХ



# АНАЛИЗ ФРАКЦИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ В ОБРАЗЦАХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

## Основная цель:

- Оценить возможности многомерной сопряженной системы ВЭЖХ+ГХВР КОНИК К2 при разделении углеводородных фракций нефтепродуктов (алифатические углеводороды, моно-, ди- и полиароматические) без смешивания перед анализом методом ГХ или ГХхЖХ. Автоматическая система ВЭЖХхГХ позволяет избежать ручного сбора фракций разных групп углеводородов из системы ВЭЖХ. Углеводороды элюируются из колонки ВЭЖХ группами и нужная фракция переносится в систему ГХ.
- Показать хорошие рабочие характеристики системы ВЭЖХ-ГХВР-МС для определения свойств углеводородных фракций, распределенных по равному числу ароматических колец.

# УСЛОВИЯ ВЭЖХ+ГХВР+МС

<b>ВЭЖХ</b>	<p><b>КОНИК ВЭЖХ 600</b></p> <p>Колонка: Spherisorb NH2 (25 см x 4.6 мм внутр. диам.)</p> <p>Подвижная фаза: n-гексан (изократич. элюирование) 1 мл/мин.</p> <p>Объем: 20 мл</p> <p>Темп. термостата: 30°C</p> <p>Детектор: По показателю преломления</p>
<b>УЗЕЛ СОПРЯЖЕНИЯ</b>	<p>Сорбент: Тенах сито ТА 80-100 (1 см)</p> <p>Температура: 40°C (адсорбция); до 270°C при 2°C/сек (десорбция)</p> <p>Скор. потока He: 30 мл/мин</p> <p>Объем переноса: Различный (от 0.3 до 1 мл; 0.2 мл в режиме впрыскивания в поток)</p> <p>Скорость переноса: 100 мл/мин.</p> <p>Время удаления растворителя: 1 мин 30 сек.</p>
<b>ГХВР</b>	<p><b>Серия 4000В</b></p> <p>Колонка ГХ: КАР-5MS, 60 м, 0.25 мм, 0.25 мкм</p> <p>Носитель: Гелий при 32 psi (эквивалентно 1-2 мл/мин; внутр. He)</p> <p>Инжектор: 40°C, традиционный режим</p> <p>Темп. термостата: 50°C (различное время); 5°C/мин; 280°C (15 мин)</p> <p>Детектор: ПИД, 300°C, газы детектора: H2 при 38 мл/мин, воздух при 220 мл/мин, He при 25 мл/мин</p>



# УСЛОВИЯ ВЭЖХхГХВР-МС

<p><b>УСЛОВИЯ МС</b></p>	<p><b>КВАДРУПОЛЬ КОНИК Q12</b></p> <p>Режим ионизации: ЭИ+ (70эВ)</p> <p>Режим анализа: Полное сканирование</p> <p>Диапазон: m/z 35-400</p> <p>Время сканирования: 350 мс</p> <p>Температура источника: 150°C</p> <p>Температура узла сопряжения: 290°C</p> <p>Фотоумножитель: 870 В</p>
<p><b>ОБРАЗЦЫ</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Стандартный раствор IPF (27 компонентов)</li> </ul> <p>Исследование стадии предварительного переноса:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Первичный раствор стандарта в пентане, гексане или гептане (концентрация компонентов 0.15-0.30%)</li> <li>✓ Стандартный раствор 200-кратного разведения в гексане для впрыскивания в поток</li> </ul> <p>Исследования МС:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Вторичный стандартный раствор 30-кратного разведения в гексане для ВЭЖХ (20 мкл)</li> <li>✓ <b>Образцы нефтепродуктов</b></li> </ul>

# УСЛОВИЯ ВЭЖХxГХВР-МС

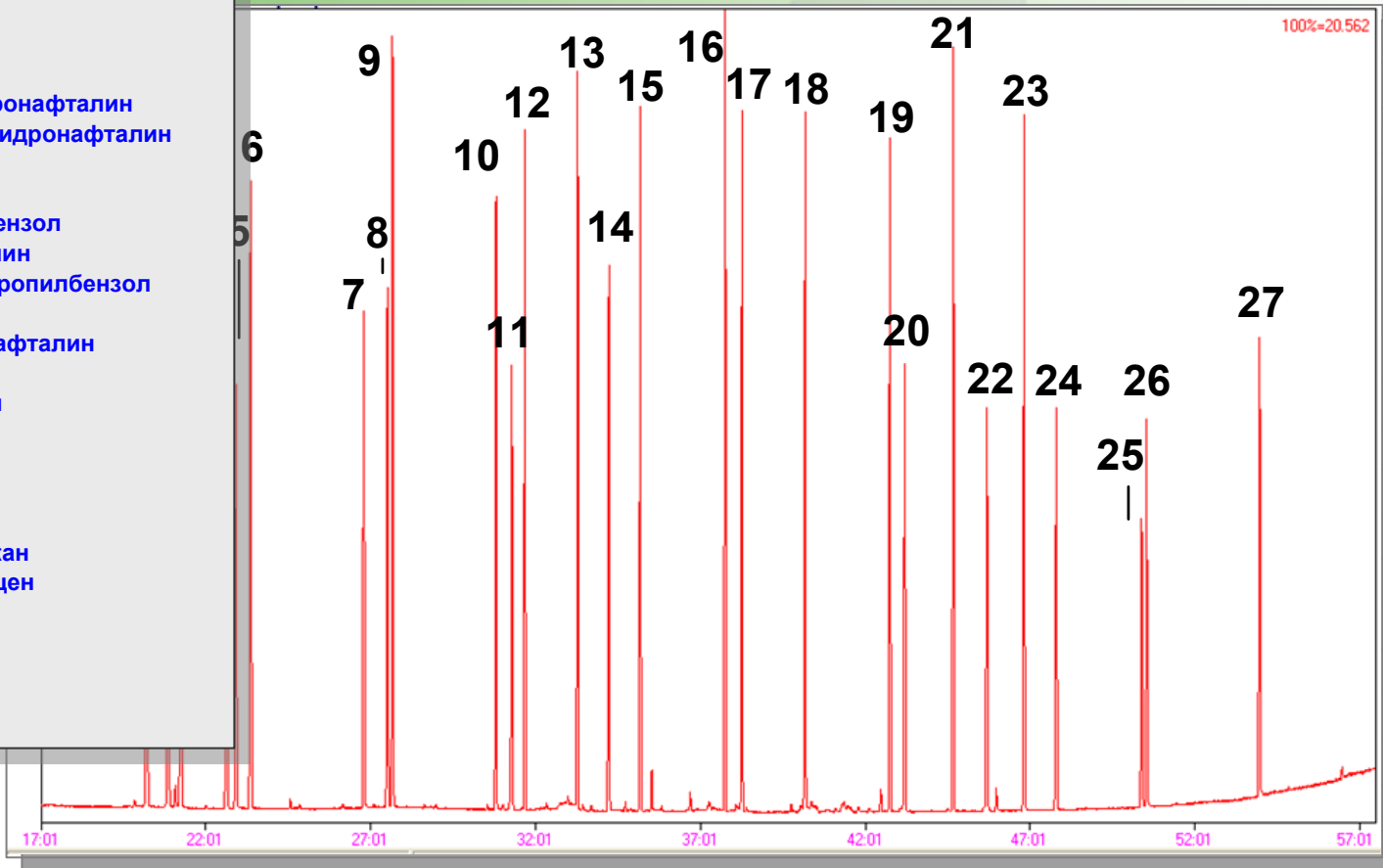
## ✓ Состав стандартного раствора IPF

Семейство	Продукт	Масса (г)	% (м/м)
полиароматические	2-метилантрацен	0.147	3.066
	2-этилантрацен	0.153	3.195
	антрацен	0.194	4.060
	2-третбутилантрацен	0.115	2.409
диароматические	1.3-диметилнафталин	0.225	4.694
	1-метилнафталин	0.189	3.945
	нафталин	0.193	4.037
моноароматические	1,3,5-триизопропилбензол	0.195	4.079
	1,3,5-триметилбензол	0.170	3.546
	1-фенилнонан	0.219	4.572
	1-фенилдекан	0.179	3.743
	1-фенилоктан	0.178	3.718
	1-фенилдодекан	0.180	3.753
	дитретбутилбензол	0.186	3.881
	1,2,3,4-тетрагидронафталин	0.177	3.703
	инден	0.187	3.897
индан	0.187	3.912	
алифатические	трансдекагидронафталин	0.185	3.874
	третбутилхлоргексан	0.178	3.716
	nC10	0.176	3.678
	nC12	0.178	3.713
	nC14	0.180	3.762
	nC16	0.176	3.686
	nC18	0.168	3.517
	nC20	0.175	3.663
	nC22	0.125	2.621
nC24	0.170	3.559	

# ГХ-МС

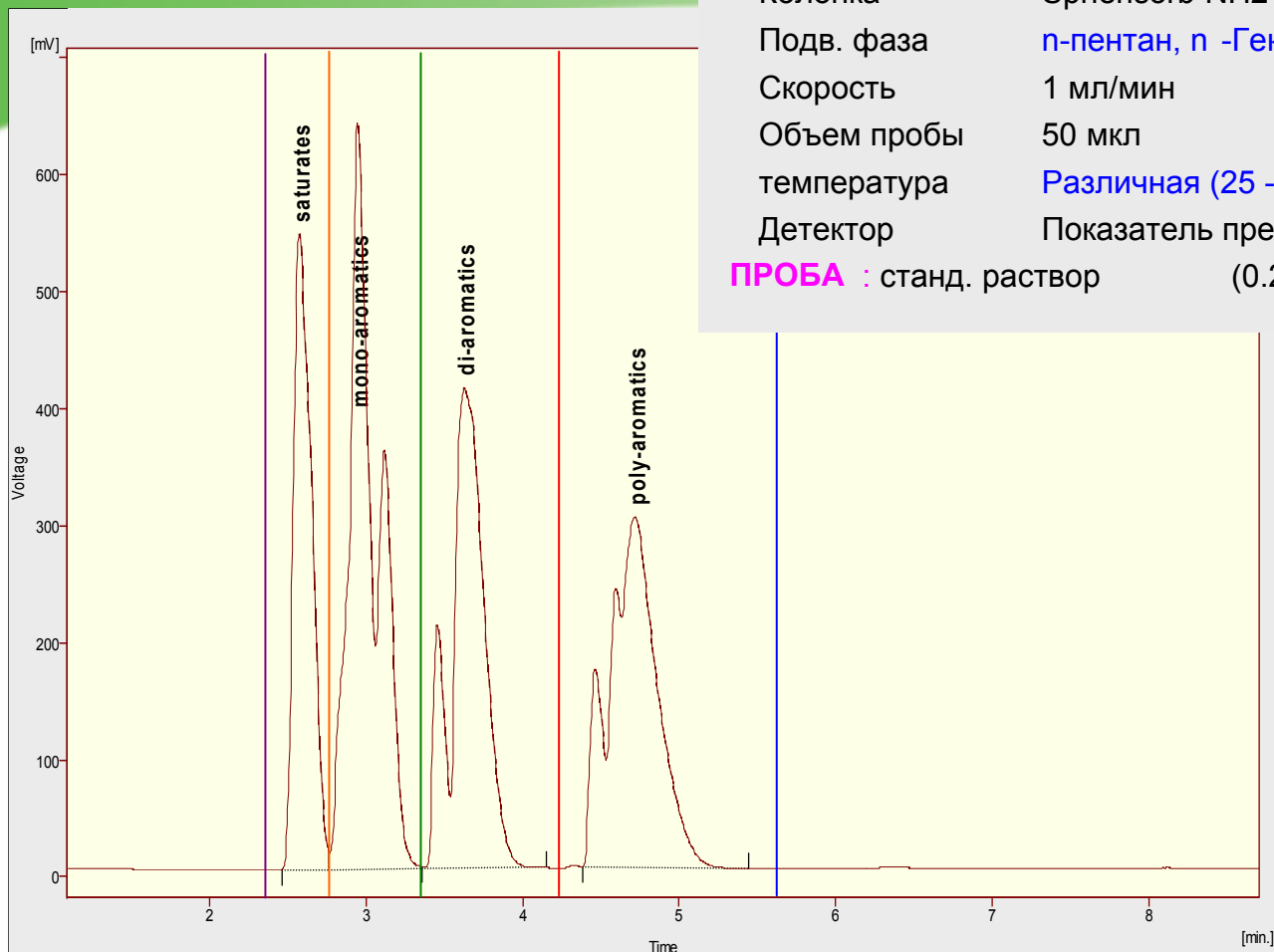
## Исторический стандартный раствор IPF в пентане

- |    |                             |
|----|-----------------------------|
| 1  | 1,3,5 -триметилбензен       |
| 2  | третбутилхлоргексан         |
| 3  | nC10                        |
| 4  | индан                       |
| 5  | инден                       |
| 6  | трансдекагидронафталин      |
| 7  | 1,2,3,4 -тетрагидронафталин |
| 8  | нафталин                    |
| 9  | nC12                        |
| 10 | дитретбутилбензол           |
| 11 | 1метилнафталин              |
| 12 | 1,3,5 -триизопропилбензол   |
| 13 | nC14                        |
| 14 | 1.3 -диметилнафталин        |
| 15 | 1-фенилоктан                |
| 16 | 1-фенилнонан                |
| 17 | nC16                        |
| 18 | 1-фенилдекан                |
| 19 | nC18                        |
| 20 | антрацен                    |
| 21 | 1-фенилдодекан              |
| 22 | 2-метилантрацен             |
| 23 | nC20                        |
| 24 | этилавантрацен              |
| 25 | третбутилантрацен           |
| 26 | nC22                        |
| 27 | nC24                        |



# РАЗДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ ВЭЖХ

Начальные условия: Edam et al. (2005): подвижная фаза – гептан, температура термостата 40°C



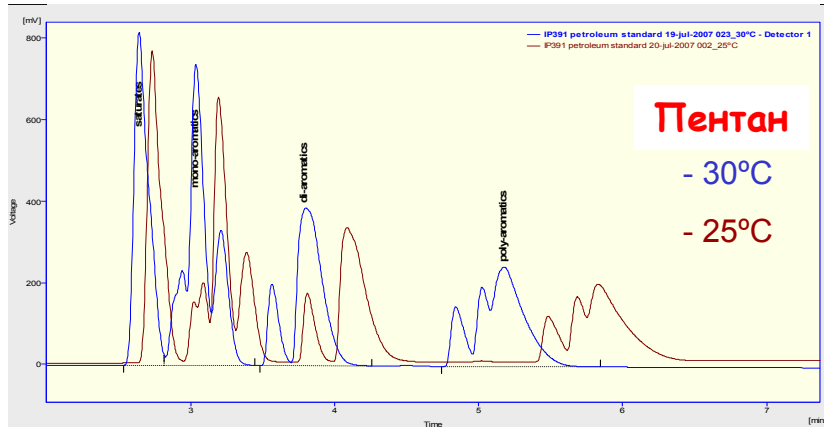
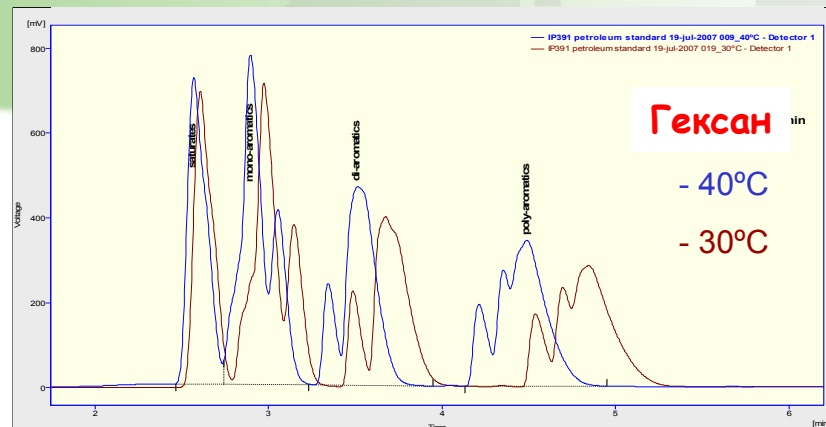
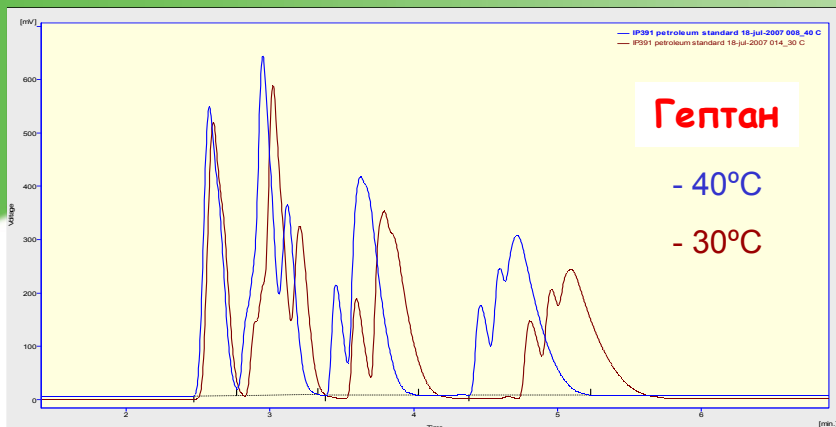
## ВЭЖХ

Колонка	Spherisorb NH2 25 см x 0.46 мм, 5 мкм
Подв. фаза	n-пентан, n -Гексан или n гептан 100% изокр.)
Скорость	1 мл/мин
Объем пробы	50 мкл
температура	Различная (25 - 40°C)
Детектор	Показатель преломления
<b>ПРОБА</b>	станд. раствор (0.25 г) в подв. фазе (5 ml)



# РАЗДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ ВЭЖХ

## Оптимизация подвижной фазы и температуры



- ✓ n-пентан и n-гексан с более низкой температурой кипения, чем у n-гептана, были испытаны в качестве подвижной фазы для снижения потерь анализируемых веществ на стадии переноса из системы ГХ через узел сопряжения K2.
- ✓ Хроматограммы, полученные с n-гексаном и n-пентаном при разных температурах, показывают сходный состав и время удерживания групп углеводородов, в отличие от n-гептана. Таким образом, для разделения углеводородов можно использовать оба этих растворителя.
- ✓ Лучшее разделение насыщенных и моноароматических углеводородов достигалось при 30°C с использованием n-гексана и n-гептана, и 25°C при использовании пентана.
- ✓ n-гексан был предложен в качестве подвижной фазы, чтобы свести к минимуму образование пузырьков и сделать возможной криогенную стадию при удалении растворителей из инжектора.

# ОПТИМИЗАЦИЯ СТАДИИ ПЕРЕНОСА

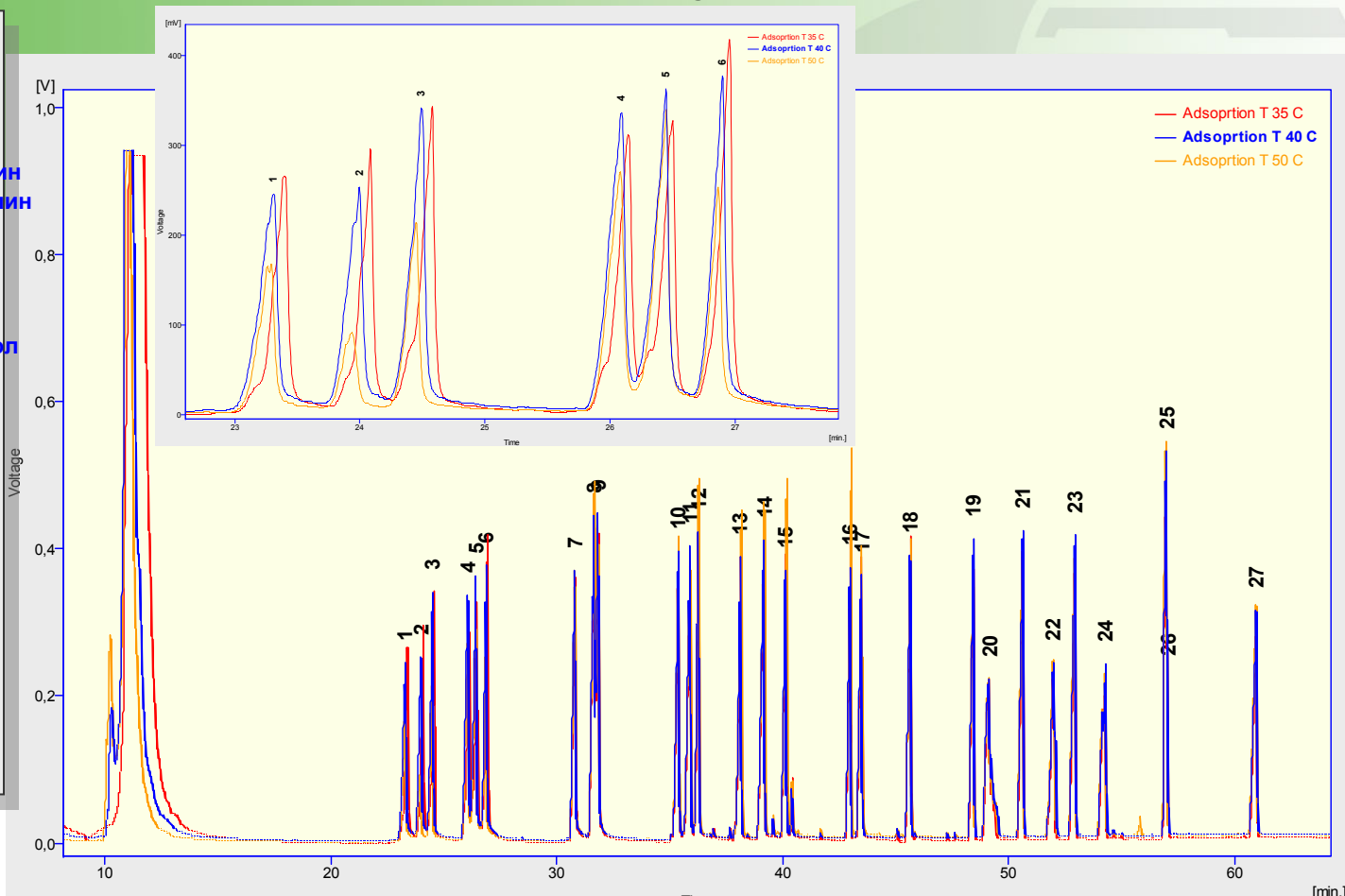
✓Цель: оптимизировать условия системы K2 на стадии переноса (начальная адсорбция, температура, время удаления растворителя) для ловушки с сорбентом Tenax, чтобы свести к минимуму потери анализируемых компонентов и добиться сходного отклика для всех компонентов при использовании ГХ-ПВД. Перенос производится методом впрыскивания в поток стандартного раствора в гексане

<p><b>УЗЕЛ СОПРЯЖЕНИЯ</b></p> 	<p>Сорбент: Tenax TA 80-100 сито (1 см)</p> <p>Темп.: 35°C-50°C (адсорбция); до 270°C при 2°C/сек (десорбция)</p> <p>Внутр. поток He: 25-60 мл/мин</p> <p>Объем переноса: 200 мкл</p> <p>Transfer flow: 100 µL/min</p> <p>Время удаления растворителя: 1 мин. 30 сек. - 3 мин.</p>
<p><b>ГХВР</b></p>	<p><b>Серия 4000В</b></p> <p>Колонка ГХ: KAP-5MS, 60 м, 0.25 мм, 0.25 мкм</p> <p>Носитель: Гелий при 32 psi (экв. 1-2 мл/мин; внутр. He)</p> <p>Темп. термостата: 50°C (различное время); 5°C/мин; 280°C (15 мин)</p> <p>Детектор: ПВД, 300°C, gaps lntrnjhf: H2 при 38мл/мин, воздуха при 220 мли/мин, He при 25 мл/мин</p>

# ОПТИМИЗАЦИЯ СТАДИИ ПЕРЕНОСА

Адсорбция при **35°C**, **40°C** и **50°C**, время удаления растворителя 2 мин

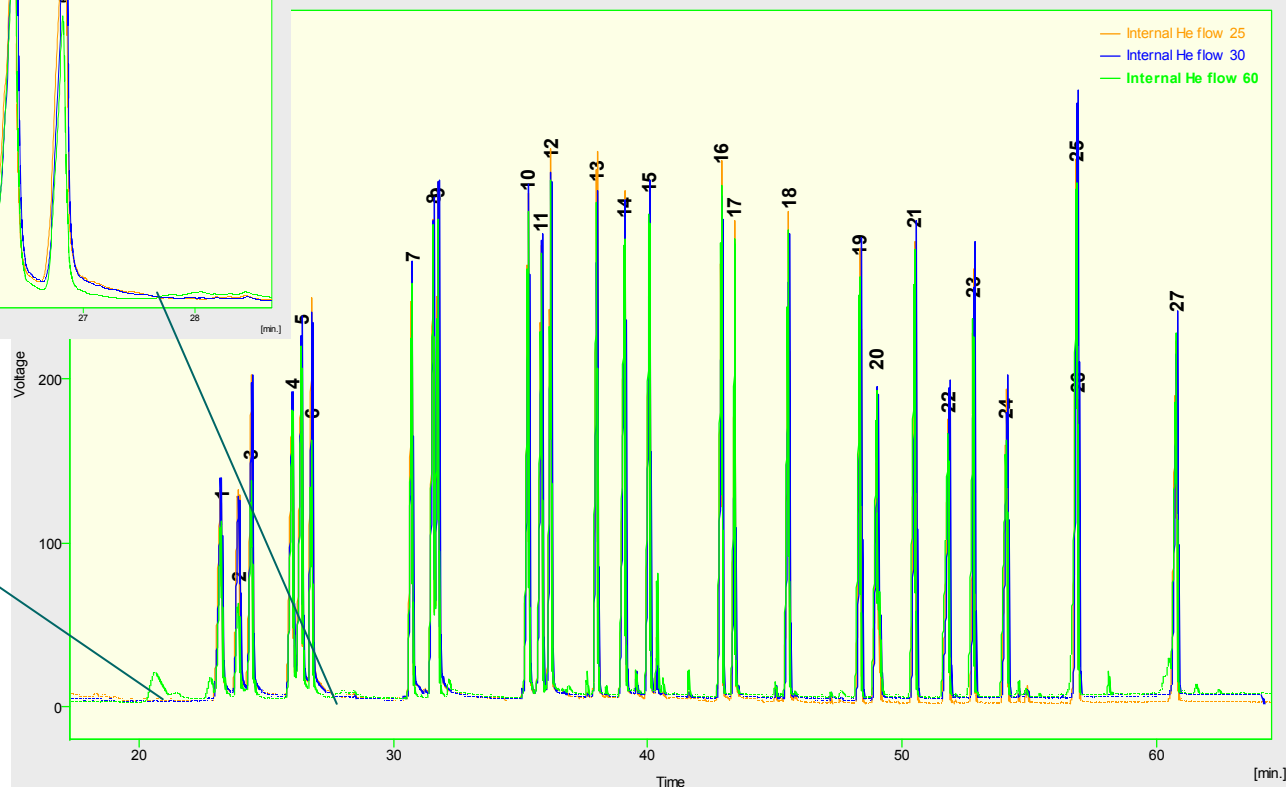
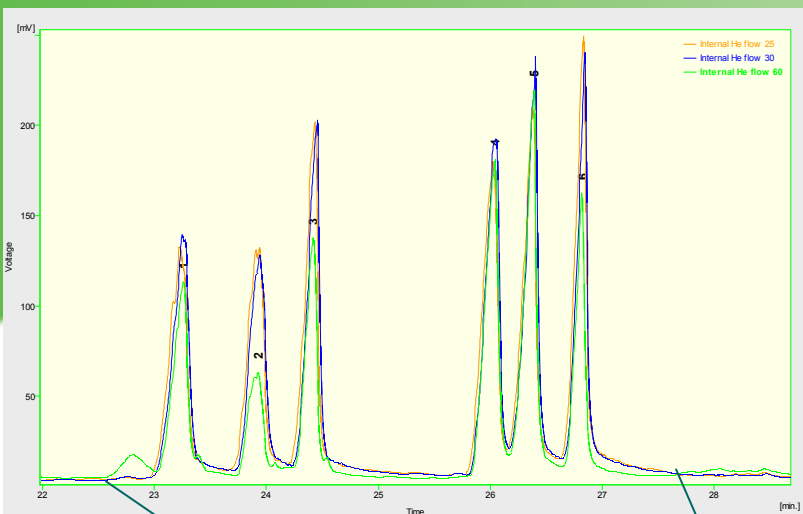
- 1 1,3,5триметилбензен
- 2 третбутилхлоргексан
- 3 nC10
- 4 индан
- 5 инден
- 6 трансдекагидронафталин
- 7 1,2,3,4тетрагидронафталин
- 8 нафталин
- 9 nC12
- 10 дитретбутилбензол
- 11 1метилнафталин
- 12 1,3,5триизопропилбензол
- 13 nC14
- 14 1.3диметилнафталин
- 15 1-фенилоктан
- 16 1-фенилнонан
- 17 nC16
- 18 1-фенилдекан
- 19 nC18
- 20 антрацен
- 21 1-фенилдодекан
- 22 2-метилантрацен
- 23 nC20
- 24 2-этилантрацен
- 25 2- третбутилантрацен
- 26 nC22
- 27 nC24



- ✓ Адсорбция при температуре **35°C** и **40°C** значительно улучшает сигналы, соответствующие более летучим компонентам, особенно третбутилгексану. Однако при **35°C** наблюдались передние пики.
- ✓ Наилучший отклик для промежуточных компонентов (пики 10-18) был получен при **50°C**.
- ✓ Для компонентов, элюирующихся последними, отклики практически не зависели от температуры адсорбции.
- ✓ Для улучшения адсорбции менее летучих компонентов оптимальная температура **40°C**.

# ОПТИМИЗАЦИЯ СТАДИИ ПЕРЕНОСА

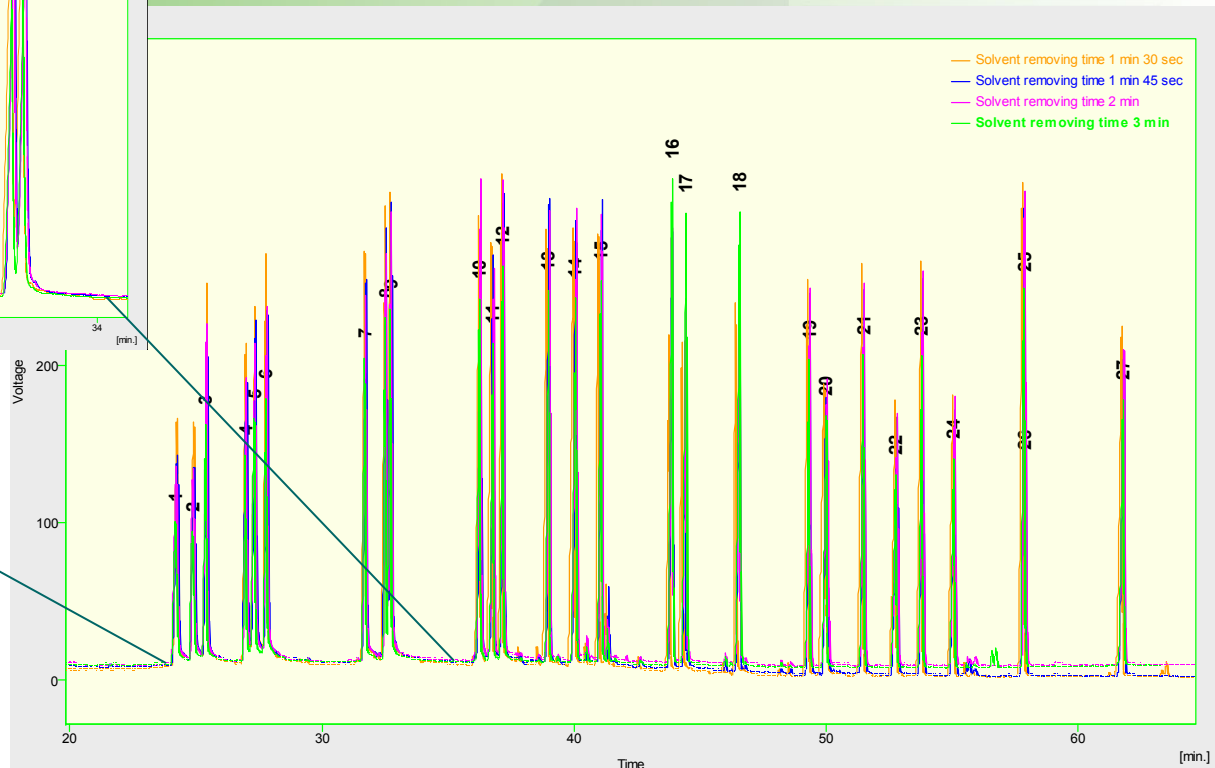
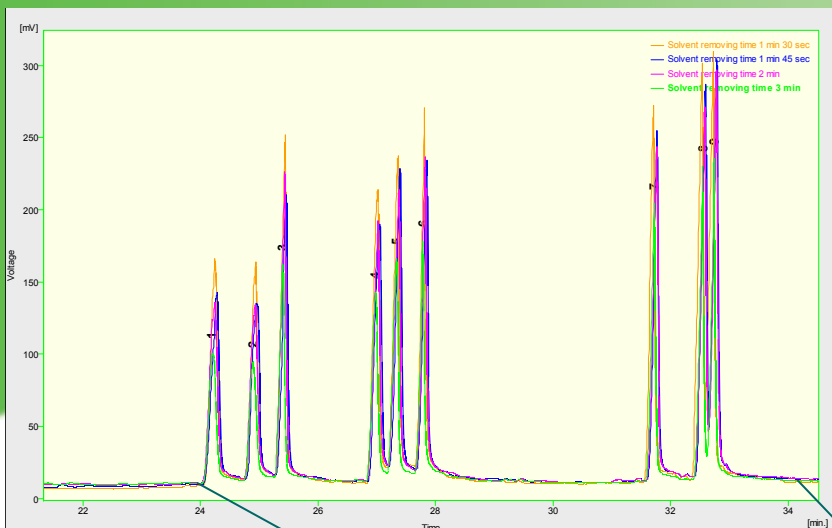
Скорость внутреннего потока He от 25 до 60 мл/мин: хроматограммы, полученные при 25, 30 и 60 мл/мин



✓ При скорости потока 25 и 30 мл/мин, были получены сходные отклики для всех компонентов. При более высокой скорости - 50 и 60 мл/мин отмечены потери анализируемых компонентов, особенно самых летучих. Поэтому для последующего анализа была выбрана скорость **30 мл/мин**.

# ОПТИМИЗАЦИЯ СТАДИИ ПЕРЕНОСА

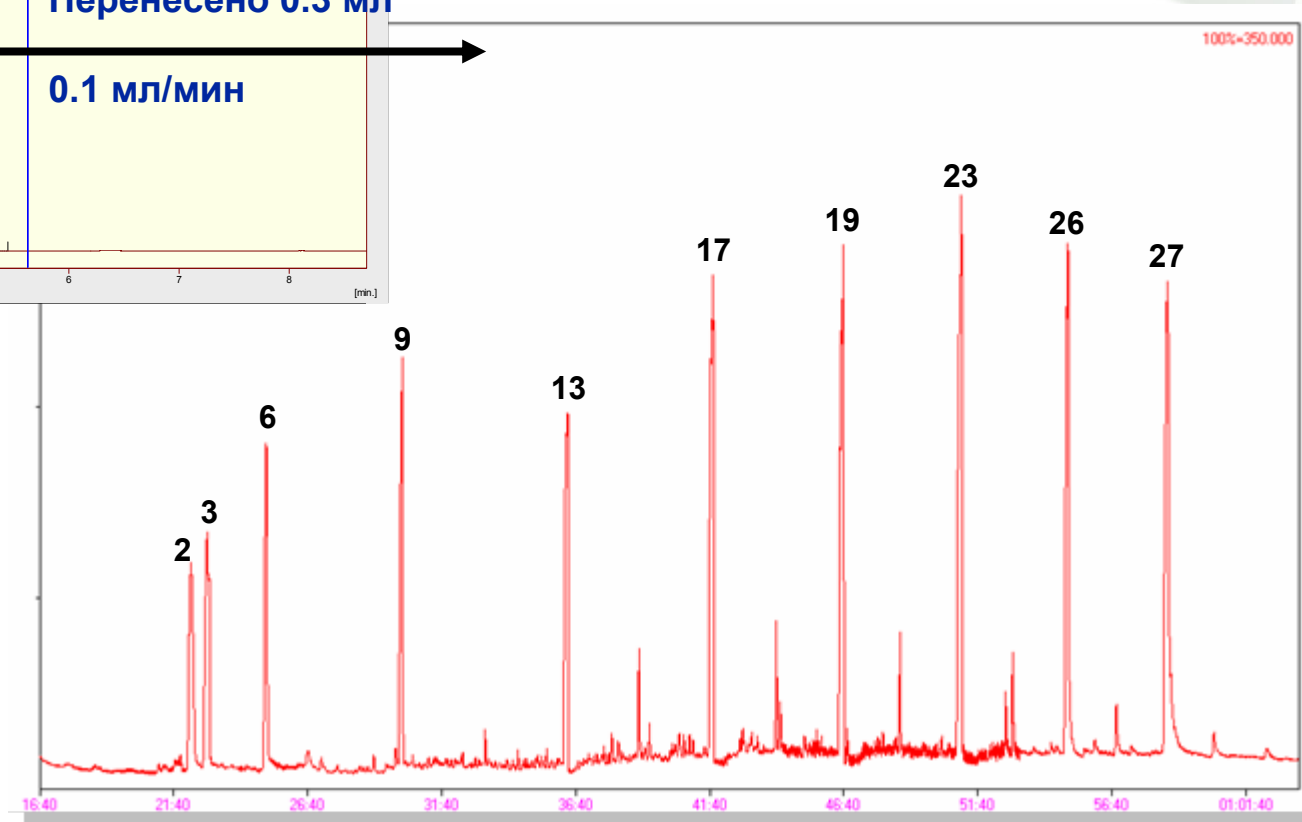
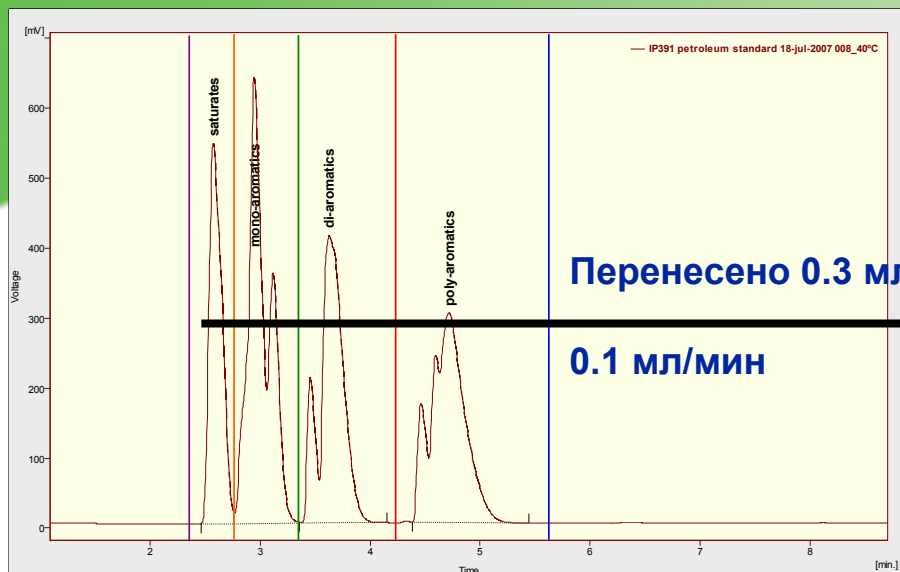
Время удаления растворителя от **1 мин 30 сек** до **3 мин**



✓ Наилучший отклик для промежуточных компонентов (пики 16-18) получен при времени удаления растворителя 3 мин. Однако в целом сигналы, соответствующие наиболее и наименее летучим компонентам, значительно снижались при наибольшем времени удаления растворителя. Таким образом, растворитель удаляли через **1 мин 30 сек** после стадии переноса.

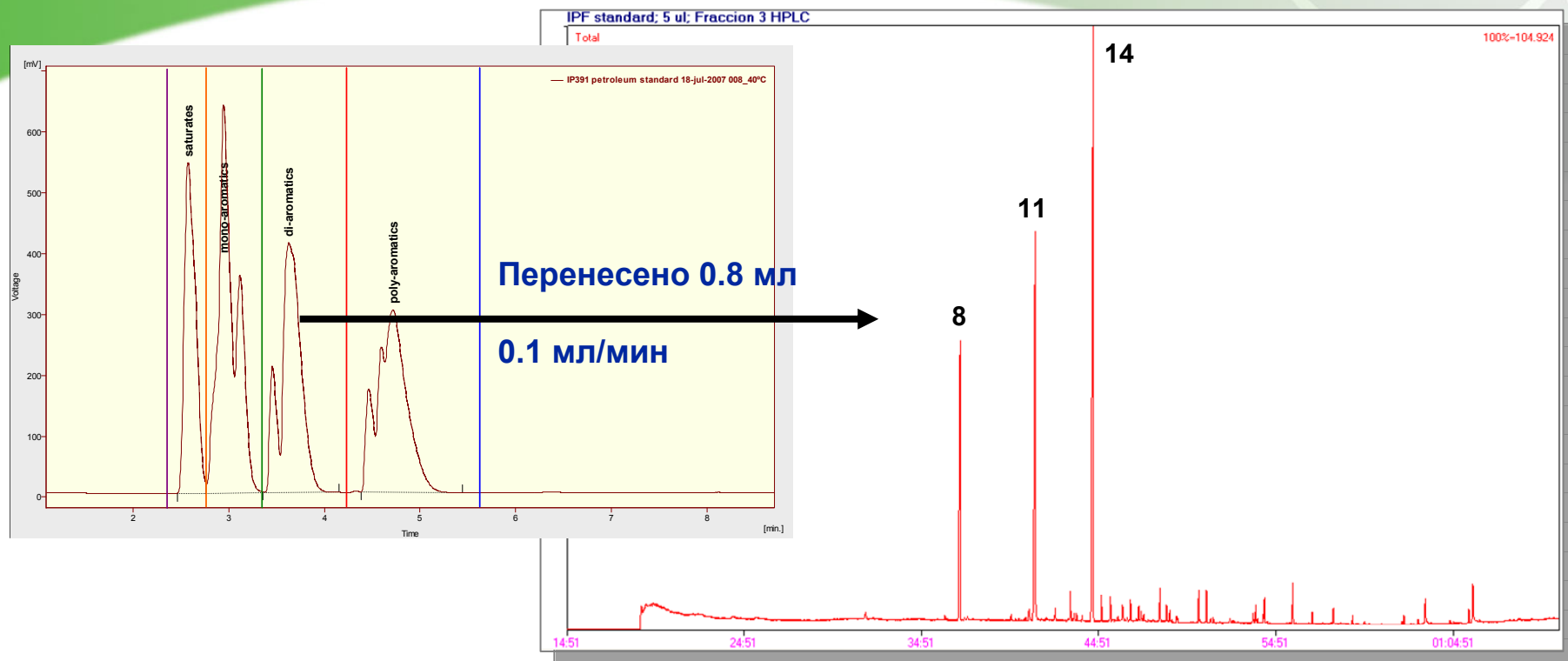
# АНАЛИЗ ФРАКЦИЙ МЕТОДОМ ВЭЖХ<sub>х</sub>ГХВР-МС

✓ Раствор IPF : НАСЫЩЕННАЯ ФРАКЦИЯ



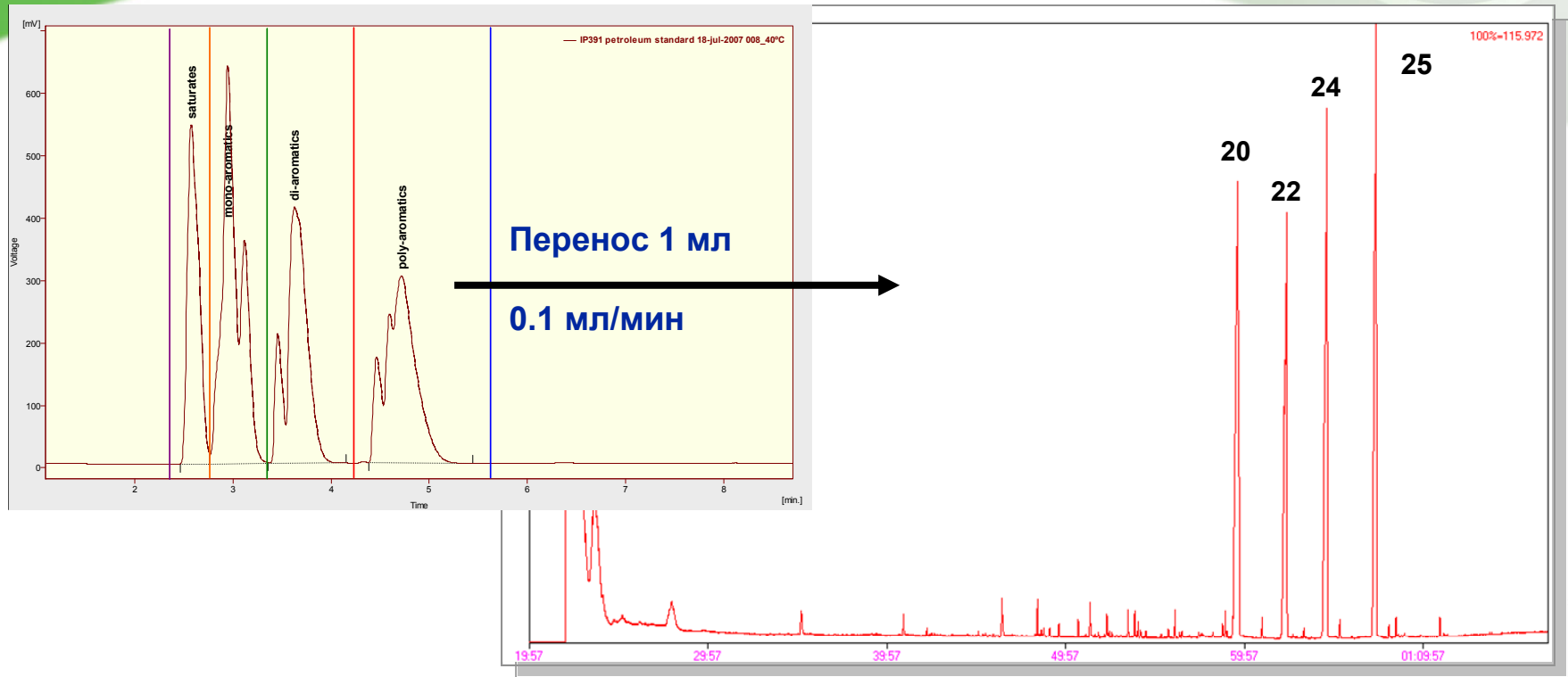
# АНАЛИЗ ФРАКЦИЙ МЕТОДОМ ВЭЖХ<sub>х</sub>ГХВР-МС

✓ Раствор IPF: ФРАКЦИЯ ДИ-АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ



# АНАЛИЗ ФРАКЦИЙ МЕТОДОМ ВЭЖХ<sub>х</sub>ГХВР-МС

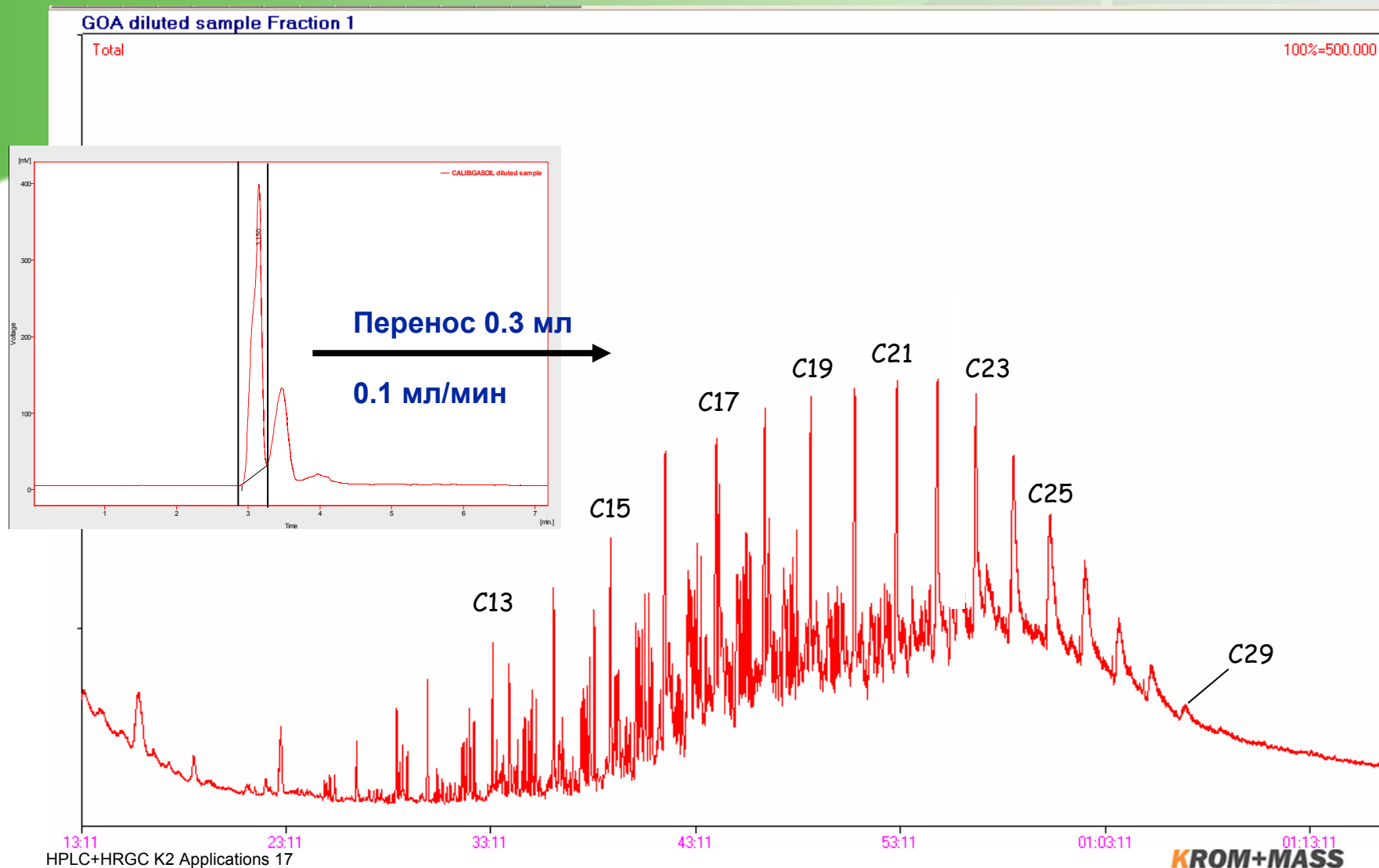
✓ Раствор IPF: ПОЛИАРОМАТИЧЕСКАЯ ФРАКЦИЯ





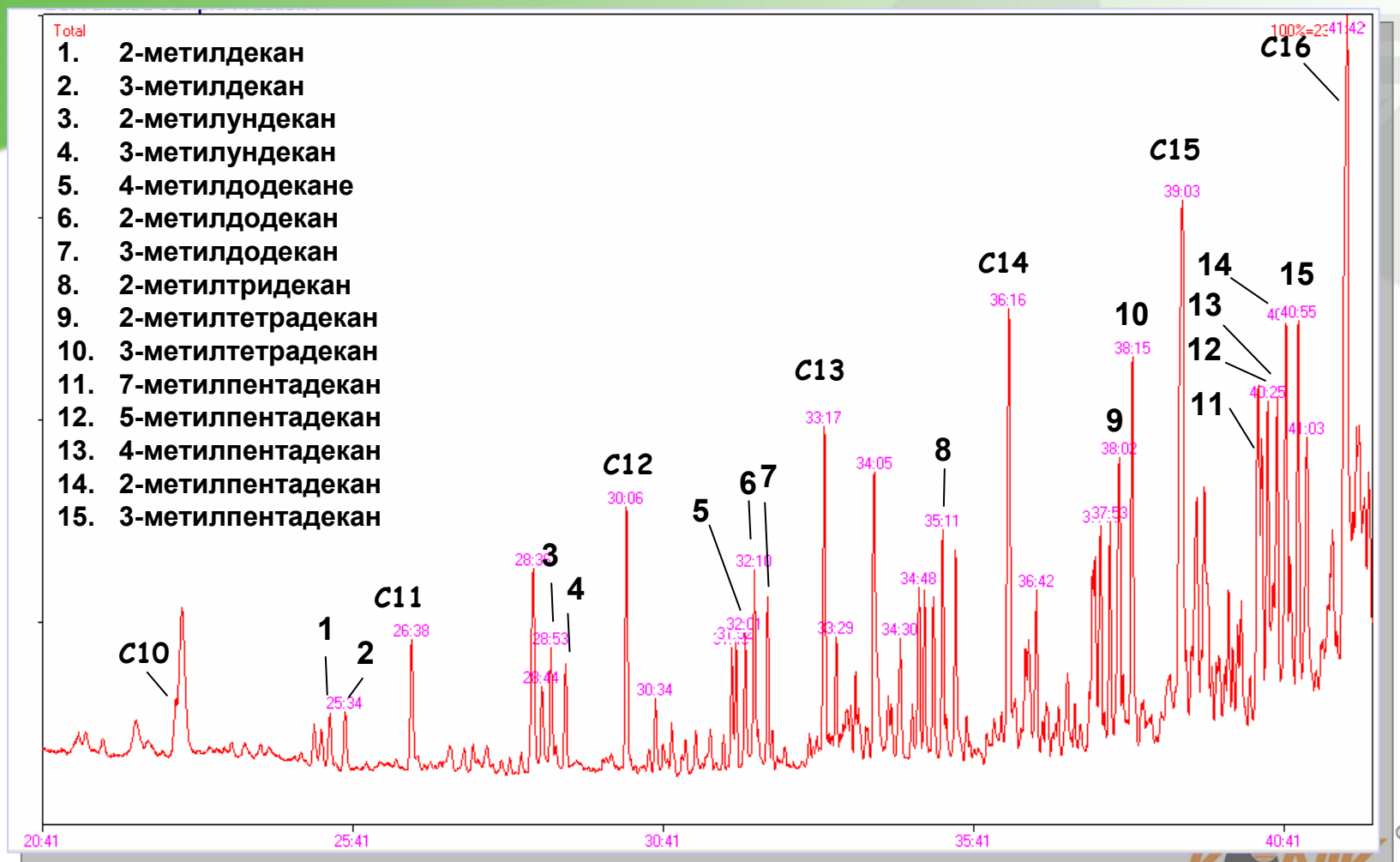
# АНАЛИЗ ФРАКЦИЙ МЕТОДОМ ВЭЖХ<sub>х</sub>ГХВР-МС

✓ Раствор IPF: НАСЫЩЕННАЯ ФРАКЦИЯ В РАЗБАВЛЕННОЙ ПРОБЕ ГАЗОЙЛЯ



# АНАЛИЗ ФРАКЦИЙ МЕТОДОМ ВЭЖХ<sub>г</sub>ГХВР-МС

✓ Раствор IPF: НАСЫЩЕННАЯ ФРАКЦИЯ В РАЗБАВЛЕННОЙ ПРОБЕ ГАЗОЙЛЯ



# АНАЛИЗ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ В ОБРАЗЦАХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

## Заключения и дальнейшая работа:

1. Использование системы ВЭЖХхГХВР К2 позволяет автоматически разделять различные углеводородные фракции нефтепродуктов (алифатических, моно-, ди- и полиароматических углеводородов) без их смешивания.
2. Кроме того, сочетание ВЭЖХхГХВР-МС позволяет точно определять различные компоненты.
3. Применимость этого метода для анализа реальных образцов успешно продемонстрирована.
4. В настоящее время изучается возможность применения системы для анализа различных типов нефтепродуктов.

# ВЭЖХхГХВР К2

- Упрощение пробоподготовки
- Полная автоматизация
- Меньшее время анализа
- Меньший расход растворителя
- Возможность простой и быстрой модернизации существующих аналитических методом и разработки новых
- Гарантия сохранения свойств пробы при повышении выхода и точности количественного анализа
- Универсальное и избирательное определение. Понижение пределов обнаружения.
- Качественное подтверждение при плановом анализе благодаря двойному времени удерживания

## Возможность анализировать сложные пробы на самые разнообразные вещества с использованием:

- Любых колонок для ВЭЖХ и ГХВР
- Любых растворителей для ВЭЖХ
- Любых сорбентов и сред

### Разработка новых методов:

- Пищевые продукты: пестициды, жирные кислоты, спирты, ароматизаторы, витамины ...
- Вода и образцы из окружающей среды: пестициды, ПХБ, диоксины, моющие средства...
- Нефтепродукты: алифатические и ароматические углеводороды, нафтены, полиолефины, парафины, олефины, нафталин....
- Продукты обмена в моче и плазме: фармакология, клиническая биохимия, ранняя диагностика ....
- Натуральные продукты и ароматизаторы: эфирные масла, биологически активные вещества ...
- Токсикология: промышленная гигиена, злоупотребление наркотиками ....
- Фармакология: анальгетики, антибиотики ...



# KONIK IKAI

