

УДК 543.544

Т. М. Ковальчук, О. М. ЧеботарьовОдеський національний університет, кафедра аналітичної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65029, Україна**ЧУТЛИВІСТЬ ПОЛУМ'ЯНО-ІОНІЗАЦІЙНОГО,
ЕЛЕКТРОННО-ЗАХВАТНОГО І ПОЛУМ'ЯНО-
ФОТОМЕТРИЧНОГО ДЕТЕКТОРІВ ДО
ДІАЛКІЛДІТІОКАРБАМАТІВ МІДІ, НІКЕЛЮ ТА КОБАЛЬТУ**

Вивчали вплив будови вуглеводневого радикалу, складу хелата, а також експериментальних умов на чутливість детекторів при визначенні нікелю, міді та кобальту у вигляді їх діалкілдітіокарбаматів. Показано, що відгук полум'яно-іонізаційного детектора визначається довжиною радикалу реагента, а відгук полум'яно-фотометричного детектора залежить від кількості атомів сірки в молекулі хелату. Для електронно-захватного детектора одним з головних чинників є температура детектора, зміна якої призводить до зміни механізму захвату електрона.

Ключові слова: газова хроматографія, чутливість детекторів, діалкілдітіокарбамати

Одна з найважливіших характеристик аналітичної методики – границя визначення сполуки. При проведенні газо-хроматографічного визначення металів у вигляді їх летких хелатів мінімальна границя детектування металів визначається чутливістю детектора по відношенню до групи сполук, рівнем флуктуаційних шумів детектора, а також процесами, які відбуваються у хроматографічній колонці. При визначенні металів у вигляді їх діалкілдітіокарбаматів можливе використання полум'яно-іонізаційного, електронно-захватного, полум'яно-фотометричного, масс-селективного детекторів [1]. Однак чинники, що впливають на чутливість до діалкілдітіокарбаматів перерахованих детекторів вивчені недостатньо.

Метою цієї роботи було вивчення впливу будови вуглеводневого радикалу реагента, складу комплексної сполуки та експериментальних умов на відгук полум'яно-іонізаційного (ПІД), електронно-захватного (ЕЗД) і полум'яно-фотометричного (ПФД) детекторів при визначенні нікелю, міді, кобальту у вигляді їх діалкілдітіокарбаматів.

Експериментальна частина

Діалкілдітіокарбаматні комплекси одержували осадженням із водних розчинів солей металів (100 мкг/см^3) при додаванні 1% водних розчинів реагентів. Осаджені сполуки екстрагували 5 мл хлороформу протягом 2 хвилин. Екстракцію діетилдітіокарбаматів (ДЕДТК) міді, нікелю, кобальту проводили при рН-6, діізопропіддітіокарбаматів (ДІПДТК), діізобутилдітіокарбаматів (ДІБДТК) – при рН-3 із ацетатних буферних розчинів. Через те, що хлороформ може насичувати ЕЗД, проводили заміну розчинника: хлороформ випарювали на водяній бані, сухий залишок розчиняли в 1 мл ацетону.

Робота виконана на газовому хроматографі “Кристалл-2000” з комп’ютерною реєстрацією сигналу. Використовували скляну набивну колонку довжиною 1 м з внутрішнім діаметром 2 мм, заповнену Хроматоном-N-super (0,16 – 0,20) з 5% неполярної нерухомої фази OV-101. Температура колонки в ізотермічному режимі – 240°C, випарника – 260°C. Використовували ПІД, ЕЗД із джерелом Ni⁶³, ПФД з детектуванням по сірці (393 нм). Температура ПІД та ПФД – 280°C. Температуру ЕЗД, витрати газу-носія та допоміжного газу, в якості яких використовували азот, а також водню та повітря змінювали під час проведення експерименту. Пробу дозували мікрошприцем МШ-10. Об’єм проби для ПІД та ЕЗД становив 5 мкл. Відомо, що введення проб об’ємами, які перевищують 2 мкл, може призвести до затухання полум’я ПФД, тому для цього детектора об’єм проб становив 1 мкл.

Результати та їх обговорення

Відгук ПІД залежить від значення об’ємних швидкостей водню, повітря та газу-носія, які визначають характер полум’я детектора. ПІД слід віднести до групи потокових детекторів [2], тому дослідження залежності площі піку від значень об’ємних швидкостей потоку газу-носія (V_N) показало, що в межах значень 10 – 60 см³/хв площа піків не змінюється, а висота зростає при зростанні V_N . Об’ємна швидкість газу-носія – один з головних чинників, які впливають на ефективність хроматографічної колонки, і тому в подальших дослідженнях вона мала постійне значення (30 см³/хв). При зміні об’ємних швидкостей водню (V_H) при фіксованих значеннях витрат газу-носія та повітря оптимальною знайдена $V_H = 30-50$ см³/хв. Сигнал ПІД досягає найбільшого значення і мало залежить від об’ємної швидкості повітря ($V_{\text{повітря}}$) в інтервалі 300-400 см³/хв.

Відомо, що чутливість ПІД залежить від кількості атомів вуглецю в молекулі органічної сполуки, тому що його дія оснований на процесах утворення вільних радикалів CN , CN_2 , CN_3 та їх подальшої іонізації в полум’ї повітря-водень [3]. У зв’язку з цим, вивчали коефіцієнти чутливості (K_c) детектора до ДЕДТК, ДІПДТК, ДІБДТК міді та нікелю ($\text{Me}[\text{S}_2\text{CNR}_2]_2$), у складі яких 10, 14 і 18 атомів вуглецю, а також кобальту ($\text{Me}[\text{S}_2\text{CNR}_2]_3$), у складі яких 15,21 і 27 атомів вуглецю, відповідно. Значення K_c визначали як кутовий коефіцієнт графічної залежності площі піка від концентрації металу у розчині. На рис. 1. наведена графічна залежність коефіцієнтів чутливості ПІД для діалкілдітіокарбаматів міді (1), нікелю (2), кобальту (3) від кількості атомів вуглецю в молекулі комплексної сполуки. Із рис.1 можна побачити, що сигнал детектора змінюється пропорційно кількості атомів вуглецю в молекулі хелата, при чому коефіцієнт кореляції для цієї залежності наближається до 0,99. В межах наведеного механізму також можна пояснити зростання чутливості для хелатів кобальту, які мають склад 1:3, порівняно з комплексами нікелю та міді, а також більш різьке зростання значень K_c переході від діетил- до діізопропіл та діізобутил- радикалів для хелатів кобальту.

Наявність атомів сірки у складі молекул діалкілдітіокарбаматів дозволяє використовувати для їх визначення полум’яно-фотометричний детектор, в основі дії якого – вимірювання емісійного випромінювання на довжині хвилі 393 нм. Сигнал ПФД залежить від співвідношення об’ємних швидкостей водню, повітря

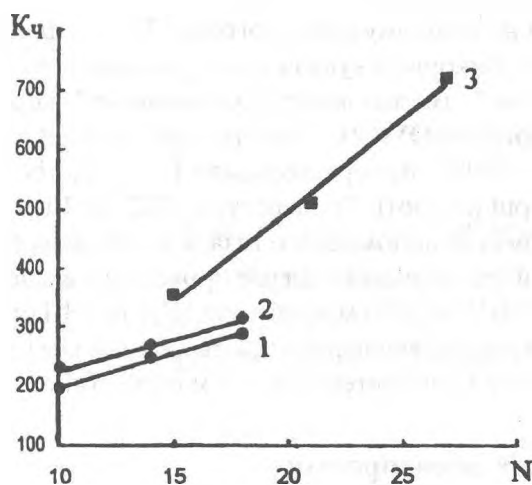


Рис. 1. Залежність коефіцієнта чутливості ПІД від кількості атомів вуглецю у молекулах діалкілдітіокарбаматів міді (1), нікелю (2), кобальту (3)

та загальної швидкості потоку. Максимальні показання ПФД для діалкілдітіокарбаматів металів були отримані при співвідношенні водень-повітря – 0,9 (V повітря – $100 \text{ см}^3/\text{хв}$), яке зумовлює відновлювальну природу полум'я. Через те, що зона детектування розташована над полум'ям, потік газа-носія та діаметр сопла повинні бути оптимізовані таким чином, щоб збуджені частини S^* досягали зони реєстрації. Залежність площі піку ДЕДТК нікелю, міді, кобальту від об'ємної швидкості газа-носія показана на рис.2. Аналіз ходи кривих 1-3 свідчить, що для малої швидкості потоку сигнал ПФД залежить від V_N . Хоча для значень V_N від 40 до 60 $\text{см}^3/\text{хв}$ відгук ПФД змінюється незначно. Коефіцієнти чутливості ПФД до ДЕДТК, ДІПДТК, ДІБДТК міді, нікелю, які мають у своєму складі 4 атоми

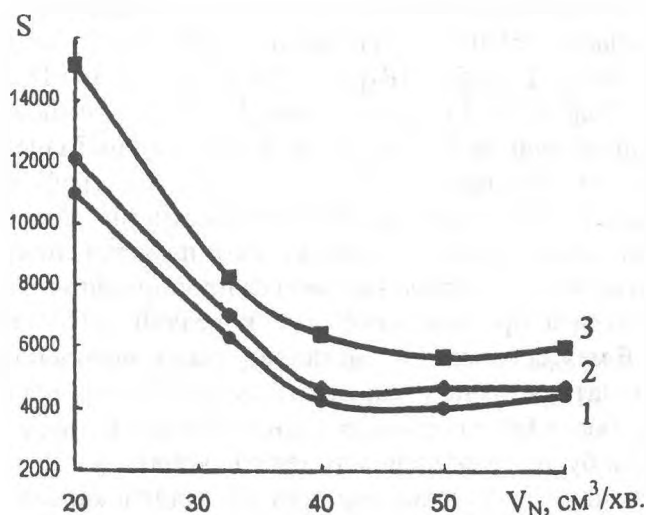


Рис. 2. Залежність площі піку ДЕДТК міді (1), нікелю (2), кобальту (3) від об'ємної швидкості газа-носія (V_N) крізь ячейку ПФД

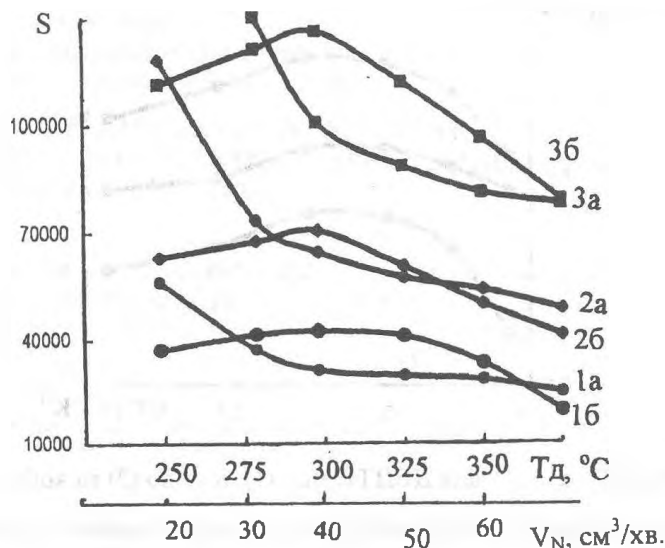


Рис.3. Залежність площі піку ДЕДТК міді (1), нікелю (2), кобальту (3) від об'ємної швидкості газу-носія (V_N) крізь ячейку ЕЗД (а), а також від температури детектора (б).

сірки, мають близькі значення. Дещо вища чутливість ПФД до ДАДТК кобальта, які мають у своєму складі 6 атомів сірки. Таким чином, границя детектування для хелатів нікелю та міді складає $2 \cdot 10^{-8}$ г металу у пробі, для хелатів кобальту $1 \cdot 10^{-8}$ г металу в пробі.

На відміну від ПІД та ПФД головними чинниками, які впливають на вихідні характеристики ЕЗД є швидкість потоку газу-носія крізь ячейку детектора та температура. Конструкцією детектора також передумовлений допоміжний потік азота, який дозволяє забезпечити продування мертвих об'ємів детектора. Через те, що об'ємна швидкість газу-носія, яка забезпечує найвищу ефективність хроматографічної колонки, становить 20 – 30 $\text{см}^3/\text{хв}$, змінювали витрати допоміжного газу через ячейку детектора. На рис.3 наведена графічна залежність площі піків ДЕДТК нікелю, міді та кобальту від значення сумарних витрат азоту. Из рис.3 можна побачити, що ЕЗД слід віднести до групи концентраційних детекторів, а його відгук максимальний при низьких об'ємних швидкостях потоку.

Відомо, що ЕЗД селективно реєструє сполуки, які захоплюють теплові електрони (галогенвмістні, металоорганічні, сполучені карбонільні групи). При цьому процес захвату електронів може відбуватися за двома механізмами: диссоціативним або недиссоціативним. Вивчення відуку ЕЗД для різних температур детектора дозволяє розглянути механізм захвату електронів [4]. Залежність площі піків ДЕДТК нікелю, міді та кобальту наведена на рис.3. Вигляд кривих свідчить, що оптимальним є температурний інтервал 275 – 300 °C. При зростанні температури детектора в межах 300 – 375 °C можна побачити різке зниження площі піка. Для дослідження причин появи максимумів на кривій залежності S від T вивчали похідну залежність $\lg ST^{3/2}$ від $1/T$ (рис.4). Из рис.4. можна побачити, що залежність має вигляд ломаної, яка складається з двох частин із максимумом, що відповідає температурі 300 °C. Частина кривої, яка характеризує температури від 250 до 300 °C, є прямою з негативним значенням тангенсу кута нахилу, що свідчить про наявність диссоціативного механізму захвату електронів. Наявність точки перегину свідчить про зміну механізму при 300-375 °C.

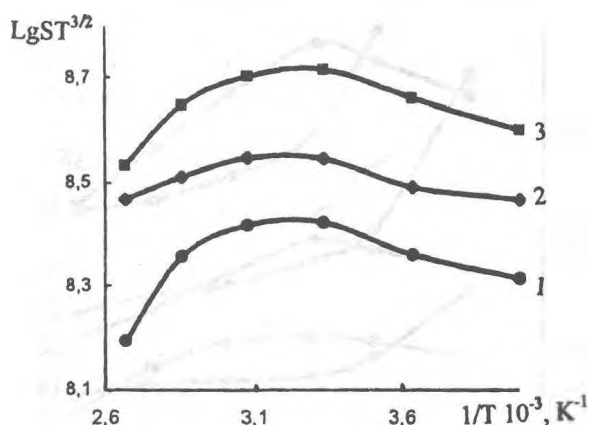


Рис. 4. Залежність $\lg ST^{3/2}$ від $1/T$ для ДЕДТК міді (1), нікелю (2) та кобальту (3).

Таким чином проведені дослідження дозволили оптимізувати експериментальні умови з метою отримання максимального сигналу ПІД, ЕЗД та ПФД при визначенні діалкілдитіокарбаматів нікелю, міді та кобальту, а також зробити висновки щодо впливу на чутливість детекторів природи сполук, що визначаються.

Література

1. Соколов Д. Н. Аналитическая газовая хроматография летучих комплексов металлов. // Успехи химии. — 1988. — Т. LVII, — № 10. — С. 1670-1687.
2. Бражников В. В. Детекторы для хроматографии. — М.: Машиностроение, — 1992. — 317 с.
3. Баффингтон Р., Уилсон М. Детекторы для газовой хроматографии. — М.: Мир, — 1993. — 79 с.
4. Гишон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография. — М.: Мир, — 1991. — Ч. 1. — 580 с.

Ковальчук Т. Н., Чеботарев А. Н.

Одесский национальный университет, кафедра аналитической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПЛАМЕННО-ИОНИЗАЦИОННОГО, ЭЛЕКТРОННО-ЗАХВАТНОГО, ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ДЕТЕКТОРОВ К ДИАЛКИЛДИТИОКАРБАМАТАМ МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

Резюме

Исследовано влияние строения углеводородного радикала лиганда, состава хелата, а также экспериментальных условий на чувствительность ряда детекторов при газохроматографическом определении никеля, меди и кобальта в виде диалкілдітіокарбаматов. Показано, что отклик пламенно-ионизационного детектора определяется длиной углеводородного радикала реагента, а отклик пламенно-фотометрического детектора зависит от числа атомов серы в молекуле хелата. Для электронно-захватного детектора одним из основных факторов является температура детектора, изменение которой приводит к смене механизма захвата электрона.

Ключевые слова: газовая хроматография, чувствительность детекторов, диалкілдітіокарбаматы.

Kovalchuk T. N., Chebotaryov A. N.

Odessa National University, Department of Analytical Chemistry,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

**SENSITIVITY OF FLAME-IONIZATION, ELECTRON-CAPTURE, FLAME-
PHOTOMETRIC DETECTORS FOR DIALKYLDITHIOCARBAMATS
OF COPPER, NICKEL AND COBALT**

Summary

The influence of the nature of chelat and experimental conditions on sensitivity of some detectors for gas chromatographic determination of copper, nickel and cobalt dialkyldithiocarbamats was studied. It was noted that the main factor for flame-ionization is the length of reagent radical, for flame-photometric detector – the composition of chelats and for electron-capture detector – the temperature.

Key words: gas chromatography, sensitivity of detectors, dialkyldithiocarbamats.