

анионы Cl^- , NO_3^- , NCS^- , должен наблюдаться вне зависимости от места координации низкочастотный сдвиг [11], по-видимому, нуждаются в экспериментальной проверке, так как в кристаллической структуре $\text{Cu}(\text{1-AT})_2\text{Cl}_2$, где $\text{AT}=\text{1-этилтетразол}$ [12], не обнаружены явно укороченные контакты, которые можно было бы отнести к связи $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{Cl}$ [13].

Полосы поглощения валентных колебаний CH связей алкильного заместителя расположены в характерной для *трет*-бутильной группы области [14] (см. табл. 3,4) и при комплексообразовании не претерпевают существенных изменений.

В спектрах КС L^1 и L^2 с тетрафтороборатом $\text{Cu}(\text{II})$, содержащих четыре молекулы лиганда, широкая и слабой интенсивности ПП ($\nu_{\text{as}} \text{BF}_4$) расщепляется на три компоненты (с одновременным увеличением интенсивности) и появляется ПП ν_{s} , что свидетельствует об искажении симметрии аниона вследствие его координации центральным атомом [15], в то время как в соединении $\text{CuL}_6(\text{BF}_4)_2$ форма полосы ($\nu_{\text{as}} \text{BF}_4$) остается практически без изменений.

Известно, что как сами 1- и 2-алкилтетразолы, так и их КС существенно отличаются по целому ряду физико-химических свойств, в том числе и по термостабильности [16]. Термическое разложение КС 1-АТ проходит взрывоподобно в экзотермическом режиме, в то время как термолиз комплексов 2-АТ идет с поглощением тепла [6]. В отличие от подобных комплексов 1-АТ, термическое разложение полученных КС 1-*трет*-бутилтетразола проходит в эндотермическом режиме, а начало процесса термолиза КС 2-*трет*-бутилтетразола смещается в сторону более высоких температур. Для выяснения причин отличия в поведении аналогичных КС АТ и N-*трет*-бутилтетразолов при нагревании необходимы специальные экспериментальные исследования.

1. Гапоник П. Н. Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. к 20-летию НИИ ФХП БГУ / Под ред. В.В. Свиридова. Мн., 1998. С. 185.
2. Лавренова Л. Г., Ларионов С. В. // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 6. С. 403.
3. Гапоник П. Н., Дегтярик М. М., Каравай В. П. и др. // ДАН БССР. 1984. Т. 28. № 6. С. 543.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976. С. 437.
5. Корень А. О., Гапоник П. Н. // ХГС. 1990. № 12. С. 1643.
6. Дегтярик М. М., Гапоник П. Н., Лесникович А. И., Врублевский А. И. // ЖОХ. 1985. Т. 55. Вып. 3. С. 516.
7. Гапоник П. Н., Дегтярик М. М., Лесникович А. И. и др. // Коорд. химия. 1986. Т. 12. Вып. 11. С. 1478.
8. Ivashkevich O. A., Gaponik P. N., Koren A. O. et al. // International Quantum Chem. 1992. Vol. 43. P. 813.
9. Пожарский А. Ф. Теоретические основы химии гетероциклов. М., 1985. С. 278.
10. Островский В. А., Панина Н. С., Колдобский Г. И. и др. // Журн. орган. химии. 1979. Т. 15. Вып. 4. С. 844.
11. Сидницкий В. П., Сокол В. И., Дутов М. Д., Фогельзанг А. Е. // Журн. неорг. химии. 1990. Т. 35. Вып. 9. С. 2226.
12. Лавренова Л. Г., Бикжанова Г. А., Богатиков А. Н. и др. // Журн. неорг. химии. 1996. Т. 41. № 4. С. 587.
13. Зефирюк Ю. В. // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 4. С. 317.
14. Сильверстейн Р., Бассер Г., Моррил Т. Спектроскопическая идентификация органических соединений. М., 1977. С. 154.
15. Накомото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., 1991. С. 143.
16. Левчик С. В., Дегтярик М. М., Гапоник П. Н. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1990. № 6. С. 61.

Поступила в редакцию 26.01.2000.

УДК 543.544.45

В.А. ВИНАРСКИЙ, Р.А. ЮРЧЕНКО, А.П. АНТОНЧИК, В.А. МОЖАР

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПАРАМЕТРА СИММЕТРИИ ПИКА ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ВЕЩЕСТВ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

The influence of temperature of process of aliphatic alcohols ($\text{C}_6\text{--C}_{10}$) mixtures separation on symmetry parameters of registering peaks is studied at the fixed pressure of gas-carrier in capillary column, containing polar immovable liquid phase INNOWAX in temperature range 120–150°C.

28



This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.

To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm

The existence of temperature of separation process corresponding to coefficient of mass symmetry of registered peak, which is equal to one, is shown, and correlation between temperature of symmetry and failing temperature of studied substances at normal conditions is established.

Известно, что величины параметров удерживания, определяемые по положению максимумов пиков разделяемых компонентов на хроматограмме, зависят от большого числа факторов процесса разделения [1].

Поскольку точный учет влияния этих факторов на параметры удерживания не всегда возможен, достоверность получаемых таким способом результатов идентификации компонентов не является безусловной. В этой связи представляется целесообразным нахождение и использование таких параметров хроматографического пика, которые с большей степенью достоверности позволят решить задачу отнесения пиков.

В данной работе исследована возможность использования в качестве такого параметра величину коэффициента массовой симметрии хроматографического пика.

Материал и методика

Для выполнения исследований использовался газовый хроматограф фирмы Hewlett Packard марки HP 5890, серия – II, оснащенный автоматической системой ввода проб марки HP 7673 и масс-селективным детектором марки HP 5972.

Кварцевая капиллярная колонка производства фирмы Hewlett Packard длиной 50 м и внутренним диаметром 0,2 мм содержала полярную неподвижную жидкую фазу INNOWAX в виде пленки толщиной 0,4 мкм.

Газ-носитель – гелий. Давление газа-носителя на входе в колонку – 200 кПа – поддерживалось постоянным в течение всего процесса разделения в интервале температур термостата колонки 100–150°C. Температура испарителя – 250°C, объем анализируемой пробы – 3 мкл.

Весовым методом из индивидуальных компонентов квалификации х.ч. «для хроматографии» была приготовлена смесь нормальных алифатических спиртов $C_6 - C_{10}$. Концентрация каждого из спиртов в смеси составляла $1,5 \cdot 10^{-2}$ мас%. В качестве разбавителя использовался диэтиловый эфир.

В изотермическом режиме при температуре термостата колонки 100, 110, 120, 125 и 150°C получены хроматограммы анализируемой смеси спиртов (по пять хроматограмм для каждой температуры).

Регистрация и обработка хроматограмм осуществлялась с использованием системы ChemStation G 1701AA «Mustang».

После регистрации каждой хроматограммы проводилось кондиционирование колонки до температуры 235°C.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены хроматограммы разделения анализируемой смеси спиртов при температурах 100 и 125°C.

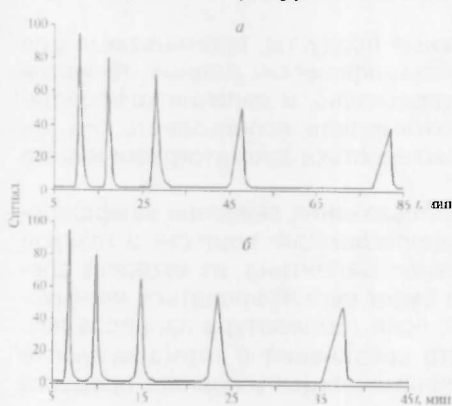


Рис. 1. Хроматограммы смеси алифатических спиртов при температурах колонки: а – 100°C, б – 125°C

Даже визуальный анализ профилей пиков показывает, что пики разделяемых соединений асимметричны в различной степени и степень асимметрии пика одного и того же вещества зависит от температуры процесса разделения.

В теории газовой хроматографии величина коэффициента асимметрии пика является достаточно хорошо известной его характеристикой [2]. Считается, что учет асимметрии пика наиболее важен тогда, когда необходимо установить, насколько хорошо отработана методика анализа или насколько хорошо воспроизведена рекомендуемая методика.

Математически асимметрия одномерного распределения вероятностей, аналогом которого является, по существу, хроматографический пик, выражается коэффициентом асимметрии γ , величина которого рассчитывается из соотношения:

$$\gamma = \frac{\mu_2}{\mu_3^{3/2}},$$

где μ_2 и μ_3 – центральные моменты второго и третьего порядков соответственно.

На практике для количественной оценки меры асимметрии пика используются более простые расчетные способы. Так, в качестве меры асимметрии предложено использовать отношение углов наклона нисходящей и восходящей ветвей пика в точках перегиба.

Рекомендуется характеризовать асимметрию пика отношением отрезков, отсекаемых на нулевой линии касательными к ветвям пика в точках перегиба на половине высоты пика.

Наконец, наиболее часто асимметрия пика характеризуется величиной коэффициента асимметрии, определяемой из соотношения:

$$K_a = \frac{b_n}{b_k},$$

в котором b_n и b_k – расстояния от соответствующих ветвей пика до перпендикуляра, опущенного из точки максимума пика (высоты пика). Численные значения b_n и b_k определяются на различных уровнях высоты пика, причем наиболее часто – на нулевой линии.

При таком способе определения симметричные пики будут иметь коэффициент асимметрии, равный 1, пики с хвостами – $K_a < 1$, а пики с пологим передним фронтом – $K_a > 1$.

Отмеченные способы расчета величин коэффициентов асимметрии пиков являются исключительно характеристикой геометрии пика и никак не характеризуют распределение массы исследуемого компонента в профиле пика до максимума и после него.

Из теории хроматографии известно, что в идеальных условиях процесса разделения компоненты регистрируются детектором на выходе из колонки в форме абсолютно симметричных пиков, причем на хроматограмме в точке, соответствующей максимуму пика, ровно половина общего количества исследуемого соединения находится в газе-носителе за пределами хроматографической колонки, а другая половина – в объеме колонки.

Следовательно, в точке максимума пика величина коэффициента массовой асимметрии, определяемая как отношение величин площадей частей пика до и после максимума, будет равна единице:

$$K_{ma} = \frac{S_n}{S_k}.$$

Существующие современные программные продукты, применяемые для регистрации, хранения и обработки хроматографических данных, позволяют производить расчет площадей, а следовательно, и величин коэффициентов массовой асимметрии, что дает возможность использовать эти коэффициенты в качестве достоверной характеристики хроматографического пика.

Теоретической основой возможного использования значений коэффициентов массовой асимметрии пиков для идентификации веществ в газовой хроматографии служит эмпирическое правило Валентина, из которого следует, что исследуемое соединение всегда будет регистрироваться на выходе из колонки в виде симметричного пика, если температура процесса разделения равна температуре кипения этого соединения в термодинамических условиях, соответствующих термодинамическим условиям процесса разделения [3].

Поскольку основными параметрами процесса разделения, определяющими эти термодинамические условия, являются температура термостата

колонки и величина перепада давления газа-носителя на входе и выходе из колонки. при фиксированном значении перепада давления газа-носителя должна существовать такая температура хроматографической колонки. при которой исследуемое соединение будет регистрироваться детектором в виде симметричного пика.

Средние значения коэффициентов массовой асимметрии при различных значениях температуры колонки, кипения и симметрии пиков исследованных веществ, °C

Вещество	Температура колонки					T _{кип}	T _{сим}
	100	110	120	125	150		
Гексанол	0.298	0.177	0.148	0.134	0.082	157.2	59.0
Гептанол	0.541	0.359	0.258	0.220	0.132	176.3	86.0
Октанол	1.343	0.553	0.350	0.323	0.139	195.2	99.7
Нонанол	3.796	1.426	0.563	0.445	0.161	213.0	115.3
Деканол	6.722	5.076	2.787	1.342	0.307	231.0	131.3

В таблице приведены величины рассчитанных средних значений коэффициентов массовой асимметрии пиков исследуемых соединений для изученных температур термостата колонки.

Установлено, что изменения значений коэффициентов мас-

совой асимметрии (y) от температуры колонки (x) для исследованных соединений хорошо описываются следующими степенными уравнениями:

$$y = 4,3 \cdot 10^{-7} x^{-2,62} \text{ — для гексилового спирта,}$$

$$y = 2,0 \cdot 10^{-7} x^{-3,77} \text{ — гептилового,}$$

$$y = 2,0 \cdot 10^{-10} x^{-5,17} \text{ — октилового,}$$

$$y = 8,0 \cdot 10^{-14} x^{-7,22} \text{ — нонилового,}$$

$$y = 9,0 \cdot 10^{-16} x^{-8,00} \text{ — децилового.}$$

Характер установленных зависимостей свидетельствует о том, что при фиксированных прочих условиях процесса разделения действительно существует такая температура колонки для каждого из изученных соединений, при которой хроматографический пик регистрируется на выходе из колонки как симметричный. Эта температура может быть названа температурой симметрии пика для данного соединения. Решение полученных уравнений $y=f(x)$ при условии $y=1$ относительно x позволяет рассчитать численные значения температуры симметрии для изученных соединений.

В таблице сопоставлены значения температур симметрии пиков, соответствующие выбранным условиям разделения, с температурами кипения изученных веществ при нормальных условиях.

Поскольку температура симметрии пика по своему физическому смыслу является температурой кипения данного соединения в условиях хроматографического разделения, можно предположить существование линейной зависимости между этими температурами и температурами кипения исследованных соединений при нормальных условиях.

Характер зависимости, существующей между этими величинами (рис. 2), свидетельствует в пользу этого предположения. Следовательно, величина температуры симметрии хроматографического пика в таких условиях разделения, когда изменение симметрии пика определяется только изменением температуры колонки, является такой же индивидуальной характеристикой разделяемых соединений, как и величина температуры кипения при нормальных условиях, а значит, может быть использована для идентификации веществ.

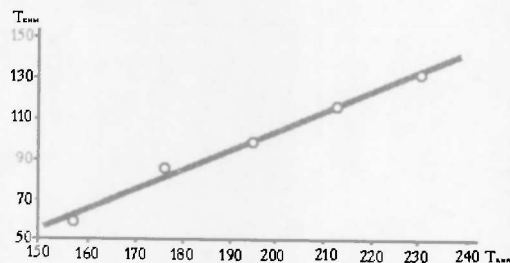


Рис. 2. Взаимосвязь между величинами температур симметрии пика и температур кипения алифатических спиртов

В связи с изложенным можно предложить следующую последовательность операций при анализе смеси неизвестного состава:

- получение массива хроматограмм смеси в выбранном оптимальном температурном интервале при зафиксированной разности давлений газа-носителя на входе и выходе из колонки и условиях разделения, когда изменение симметрии пика оп-

ределяется только изменением температуры процесса разделения;

- расчет величин коэффициентов массовой асимметрии пиков;
- получение для каждого из разделяемых веществ уравнения зависимости величины коэффициента массовой асимметрии пика от температуры колонки;
- решение уравнений при $K_{ма}=1$ и определение температур симметрии для разделяемых соединений;
- сопоставление полученных значений температур симметрии с базой данных по температурам симметрии соединений в данных условиях процесса разделения.

Поскольку предлагаемый параметр подвержен влиянию гораздо меньшего числа факторов процесса газо-хроматографического разделения, чем параметры удерживания, можно ожидать, что его использование позволит повысить степень достоверности результатов идентификации веществ при значительном снижении временных и материальных затрат.

1. Гиошон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля. М., 1991. Ч. 1. С. 173.
2. Коган Л. А. Количественная газовая хроматография. М., 1975. С. 21.
3. Roz B., Bonmati R., Hagenbach G. at all. // J.Chromatogr.Sci. 1974. Vol. 14. P. 367.

Поступила в редакцию 12.11.99.

