

Полученные результаты важны для установления оптимальных режимов использования цинк-сульфидных датчиков концентрации тяжелых металлов. Так, для анализируемых образцов воды с концентрацией солей не выше 10^{-3} моль/л и pH 5–6 применимы градуировочные графики, построенные на основе данных по растворам в дистиллированной воде. При концентрации фона до 10^{-2} моль/л завышенные результаты (до 20%) возможны по ионам свинца. В случае большого содержания солей и pH ниже 4 необходима специальная градуировка на фоне среды, близкой по составу к анализируемой.

1. Саввин С.Б., Михайлова А.В. // Журн. аналит. химии. 1996. Т.51. №1. С.49.
2. Золотов Ю.А. // Вестн. Рос. АН. 1997. Т.67. №6. С.508.
3. Мечковский С.А., Абугоффа А.А., Муравская Н.В. // Химия и хим. технология. 1993. №10. С.27.
4. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М., 1996. С.270.
5. Чарыков А.К. // Журн. аналит. химии. 1984. Т.39. №9. С.1708.
6. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М., 1979. С.286.
7. Артюхин П.И. // Изв. СО АН СССР. Сер.хим.наук. 1984. №11. Вып.4. С.3.

Поступила в редакцию 22.05.98.

УДК 543.544.45

В.И.КУЛИКОВ, В.А.ВИНАРСКИЙ, Р.А.ЮРЧЕНКО, Л.А.ДАНИЛЬЧИК

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ КОМПОНЕНТОВ НА ПАРАМЕТРЫ УДЕРЖИВАНИЯ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

The influence of changes quantitative ratio of components in mixture the toluene, o-xylene, butanol and n-heptane and also the influence of changes standard's concentration on the retention parameters was studied in optimal separated conditions on packed columns by using apieson-L and PEG-1500 as stationary liquid phases.

В газовой хроматографии для решения вопросов отнесения пиков чаще всего используются величины параметров удерживания компонентов разделяемых смесей, определяемых по положению максимумов пиков компонентов на хроматограмме [1].

Следовательно, достоверность получаемых результатов будет зависеть от того, насколько определенные параметры удерживания действительно соответствуют данному соединению. Это соответствие является абсолютным, если в качестве хроматографического детектора используются масс-спектрометр или ИК спектрометр. При использовании других типов детекторов, когда для определения параметров удерживания используют положение на хроматограмме максимумов пиков разделяемых веществ, достоверность заключения о качественном составе смеси снижается.

Было установлено [2], что определенные таким способом величины параметров удерживания существенным образом зависят от большого числа факторов, связанных, с одной стороны, с условиями процесса разделения и их изменением в ходе эксперимента и, с другой стороны, с особенностями взаимного влияния разделяемых компонентов на характеристики их взаимодействия с неподвижной фазой.

Если первую группу факторов можно достаточно легко изучить и исключить ее влияние, поддерживая условия эксперимента постоянными в течение всего процесса разделения, то точный учет влияния факторов второй группы на параметры удерживания весьма сложен.

В настоящей работе исследовано влияние изменения количественного соотношения компонентов в разделяемой смеси на параметры удерживания с целью выявления среди последних наименее зависимых от взаимного влияния компонентов на особенности их взаимодействия с неподвижной фазой.

Материал и методика

Для исследований использовался газовый хроматограф марки ЛХМ-8МД, оснащенный детектором теплопроводности и двумя насадочными хроматографическими колонками из нержавеющей стали длиной 3 м и внутренним диаметром 3 мм. Одна колонка заполнялась насадкой, содержащей 15% (массовых) апиезона-Л на носителе хроматон NAW DCMS с диаметром частиц 0,16–0,20 мм. Вторая колонка заполнялась насадкой, содержащей 15% (массовых) ПЭГ-1500 на носителе хроматон NAW с диаметром частиц 0,20–0,25 мм.

Разделение выполнялось в изотермическом режиме при оптимальных для каждой колонки температурах: на колонке с апиезоном-L – 60°C, на колонке с ПЭГ-1500 – 70°C, температура испарителя – 250°C, термостата детектора – 140°C. Сила тока моста детектора – 100 мА, объем анализируемой пробы варьировался в интервале 0,5–1,0 мкл. Для регистрации сигнала использовали самопишущий потенциометр КСП-4, скорость движения диаграммной ленты составляла 240 мм/час, уровень записи сигнала в положении 3. Газ-носитель – гелий, скорость потока – 25 мл/мин.

Весовым методом были приготовлены 11 искусственных смесей одних и тех же веществ (толуола, бутанола, *о*-ксилола и *н*-гептана), находящихся в переменных количественных соотношениях. При этом толуол выступал в качестве стандарта, концентрация которого в смесях 1–6 оставалась постоянной и равной 10%. Концентрация бутанола и *о*-ксилола в этих смесях изменялась в интервале от 10 до 70%, а концентрация *н*-гептана изменялась таким образом, чтобы суммарный состав смеси составлял 100%. В смесях 7–11 концентрации бутанола и *о*-ксилола были зафиксированы на уровне 10%, а концентрация толуола (стандарта) изменялась от 20 до 70%; соответствующим образом изменялась и концентрация *н*-гептана.

Из полученных хроматограмм (по пяти для каждого состава смеси) вычислялись значения параметров удерживания компонентов смеси по положению максимумов пиков на хроматограмме и по положению на хроматограмме точки с "нулевой" концентрацией компонента в начале пика, определяемой по пересечению нулевой линии и касательной к восходящему линейному участку пика.

Результаты и их обсуждение

На рис.1 приведены зависимости исправленного времени удерживания (VU') и относительного времени удерживания ($ОВУ$) бутанола и *о*-ксилола, рассчитанные из хроматограмм по положению максимумов пиков (VU'_h , $ОВУ_h$), и по положению точек с "нулевой" концентрацией компонента (VU'_o , $ОВУ_o$) от концентрации этих соединений в анализируемой смеси.

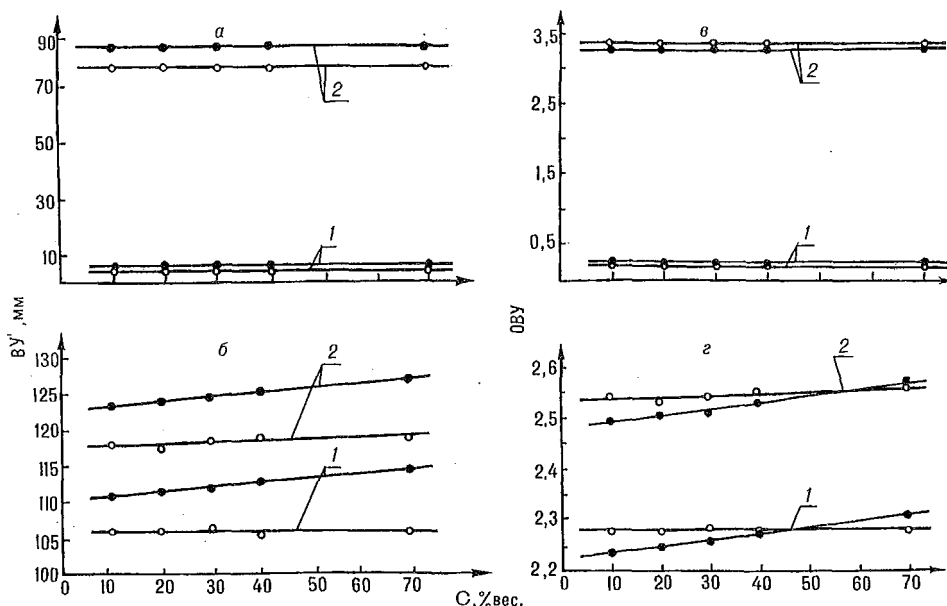


Рис.1. Зависимость исправленного и относительного времени удерживания 1 – бутанола, 2 – *о*-ксилола от их концентрации в пробе на колонках с:

а, б – апиезоном-L, в, г – ПЭГ-1500 (* – рассчитано по положению максимумов пиков; о – рассчитано по положению точки с "нулевой" концентрацией)

Из полученных значений величин исправленного времени удерживания следует, что рост концентрации компонента в смеси приводит к увеличению численного значения величины VU'_h , причем чем больше величина VU'_h по абсолютному значению, тем больше эти изменения. Если же расчет величины

исправленного времени удерживания ведется по положению точек с "нулевой" концентрацией компонентов, то влияние изменения количественного соотношения компонентов в смеси на значения V_{U_0} не наблюдается, и во всем диапазоне изменения концентраций компонентов величины V_{U_0} остаются практически постоянными.

Считается [3], что использование относительных параметров удерживания позволяет существенно снизить влияние изменения концентраций компонентов в разделяемой смеси на абсолютные значения этих параметров. Из рис.1 видно, что при расчетах максимумов пиков на основании их положения на хроматограмме полностью исключить этого влияния не удастся, а значения величины $ОВУ_0$, рассчитанные по положению на хроматограмме точек с "нулевой" концентрацией компонентов, от изменения концентрации веществ в смеси практически не зависят.

На рис.2 отражено влияние концентрации стандарта (толуола) в разделяемой смеси на параметры удерживания бутанола и о-ксилола, рассчитанные по положению на хроматограмме максимумов пиков и по точкам на хроматограмме, соответствующим "нулевой" концентрации компонентов. В этом случае особенно существенным изменениям подвергаются величины относительных параметров удерживания, рассчитанные по положению максимумов пиков для о-ксилола (на обеих неподвижных жидких фазах) и для бутанола (на ПЭГ-1500), и гораздо меньшему влиянию изменения концентрации стандарта подвержены параметры удерживания, рассчитанные по положению на хроматограмме точек с "нулевой" концентрацией компонентов.

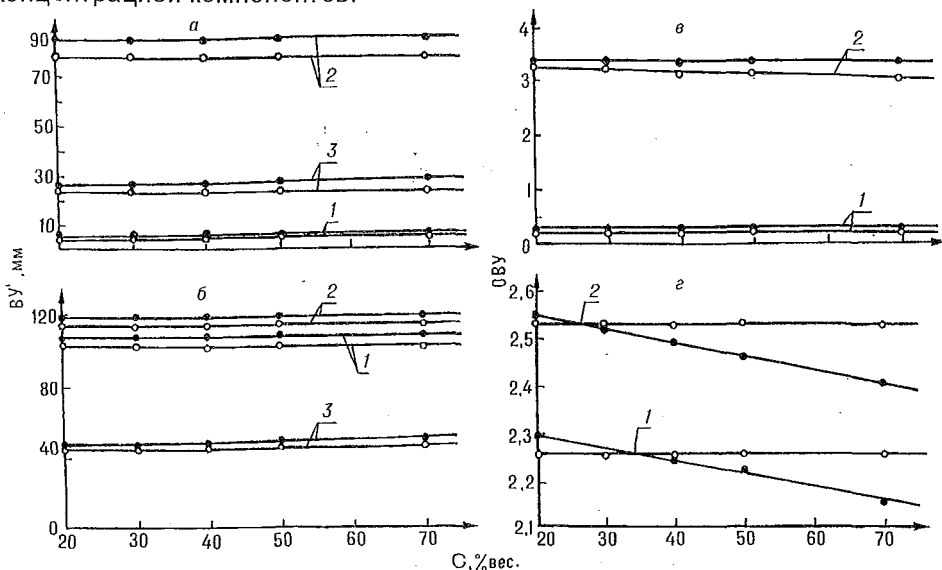


Рис.2. Зависимость исправленного и относительного времени удерживания 1 – бутанола, 2 – о-ксилола, 3 – толуола от концентрации толуола в пробе на колонках с: а, б – апиезоном-Л, в, г – ПЭГ-1500 (* – рассчитано по положению максимумов пиков; о – рассчитано по положению точки с нулевой концентрацией)

Таким образом, использование для качественного газохроматографического анализа параметров удерживания, рассчитанных по положению на хроматограммах точек с "нулевой" концентрацией разделяемых веществ, позволило исключить влияние изменения количественного соотношения компонентов в смеси на величины параметров удерживания.

Установленные закономерности, очевидно, носят общий характер и обязательно должны приниматься во внимание при разработке автоматизированных систем регистрации и обработки хроматограмм в целях обеспечения более высокой степени достоверности результатов качественного газохроматографического анализа.

1. Руководство по газовой хроматографии / Под ред. Э.Лейбница, Х.Г.Штруппе. М., 1988. Ч.2. С.228.

2. Гиошон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля. М., 1991. Ч.2. С.9.

3. Вигдергауз М.С., Семенченко Л.В., Езрец В.А., Богословский Ю.Н. Качественный газохроматографический анализ. М., 1978. С.198.