

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕТРАМЕТИЛОЛОВА В ТЕТРАМЕТИЛСВИНЦЕ И ТЕТРАМЕТИЛСВИНЦА В ТЕТРАМЕТИЛОЛОВЕ

А.Д.Зорин, А.А.Лукутцов, С.В.Блохинова
Нижегородский государственный университет им.Н.И.Лобачевского
химический факультет
603600, Нижний Новгород, пр.Гагарина, 23

Поступила в редакцию 16 июля 2001 г.

Методом газожидкостной хроматографии разделены смеси тетраметилных соединений олова и свинца с использованием двух детекторов: пламенно-ионизационного и постоянной скорости рекомбинации. Установлены минимально определяемые концентрации компонентов в смесях тетраметилолова и тетраметилсвинца с использованием вышеобозначенных детекторов. Определено содержание тетраметилолова в товарном тетраметилсвинце и тетраметилсвинца в товарном тетраметилолове. С использованием тонкослойной хроматографии показано, что в товарных продуктах кроме летучих примесей присутствуют и труднолетучие компоненты.

Зорин Аркадий Данилович – профессор кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им.Н.И. Лобачевского, член-корреспондент РАН, заслуженный деятель науки и техники.

Область научных интересов: получение и анализ особо чистых веществ, переработка отходов нефтехимической промышленности. Автор более 400 публикаций.

Лукутцов Альберт Алексеевич – доцент кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автор около 50 публикаций.

Блохинова Светлана Николаевна – выпускница кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Металлоорганические соединения элементов (МОС) IV группы периодической системы находят широкое применение в различных областях хозяйственной деятельности [1-4]. Это требует разработки и использования методов их анализа.

Ранее определение МОС основывалось на их разрушении и переводе соединений образующих элементов в неорганические вещества с последующим гравиметрическим, титриметрическим, колориметрическим, полярографическим и другими окончаниями [5-7]. При этом фиксировалось лишь суммарное содержание анализируемого элемента, что не всегда достаточно. Анализ был продолжительным по времени и не исключал возможности потери вещества при подготовке пробы.

Перспективным физико-химическим методом анализа элементоорганических соединений является хроматография [8-13]. Хроматографические методы позволяют определять содержание как летучих, так и нелетучих примесей в анализируемых объектах. Являясь гибридным методом [14], хроматография дает возможность быстро и достаточно точно определять вещества, содержащиеся в исследуемой пробе. При синтезе МОС элементов IV группы периодической системы в технологический цикл наряду с основным могут включаться и сопутствующие ему примеси элементов этой группы. Так, например, в тетраалкилсвинце возможно присутствие тетраалкилолова, а в тетраалкилолове может присутствовать

тетраалкилсвинец. Часто содержание сопутствующих соединений может существенно влиять на качество получаемого продукта. Поэтому контролю за содержанием примеси металлоорганических соединений в анализируемом объекте придается большое значение. Предметом нашего исследования являлись бинарные смеси тетраметилолова и тетраметилсвинца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Содержание тетраметилсвинца в образце тетраметилолова и тетраметилолова в анализируемом тетраметилсвинце определяли методом газожидкостной хроматографии с использованием хроматографа серии "Цвет-100". Колонка длиной 2 м и диаметром 3,8 мм была наполнена хроматоном N-AW-DMCX, зернением 0,1-0,125 мм с нанесенными на него 5 % SE-30. Газом-носителем являлся азот марки «осч». В качестве фиксирующих приборов использовали детекторы постоянной скорости рекомбинации (ДПР) и пламенно-ионизационный (ПИД). Скорость потока азота соответствовала 15 мл/мин. Температура термостата колонок равнялась 28-30 °С, а термостата детекторов и испарителя – 150 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Хроматограммы изученных продуктов приведены на рис. 1-3. Как видно из хроматограмм, товарные образцы исследуемых тетраметильных соединений олова и свинца содержат значительное число примесных компонентов.

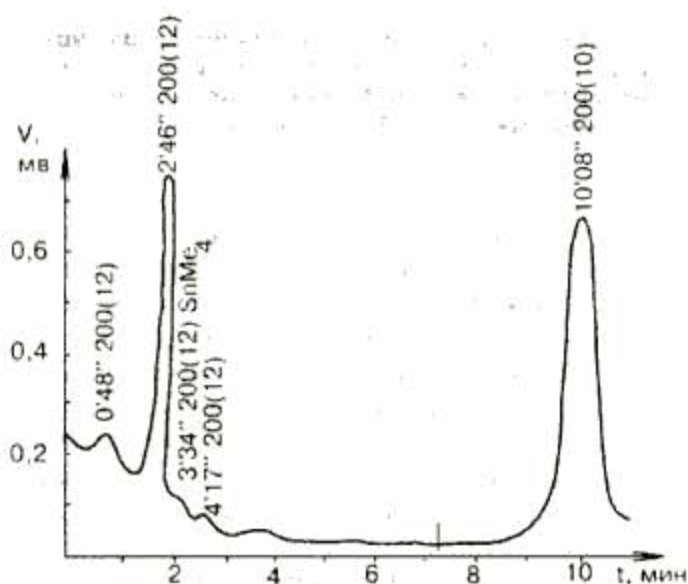


Рис.1. Хроматограмма 0,5 мкл товарного образца тетраметилсвинца. Условия хроматографирования: колонка 2 м; 5 % SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS; скорость потока азота 15 мл/мин; температура колонки 28 °С; температура испарителя 150 °С; детектор ПИД

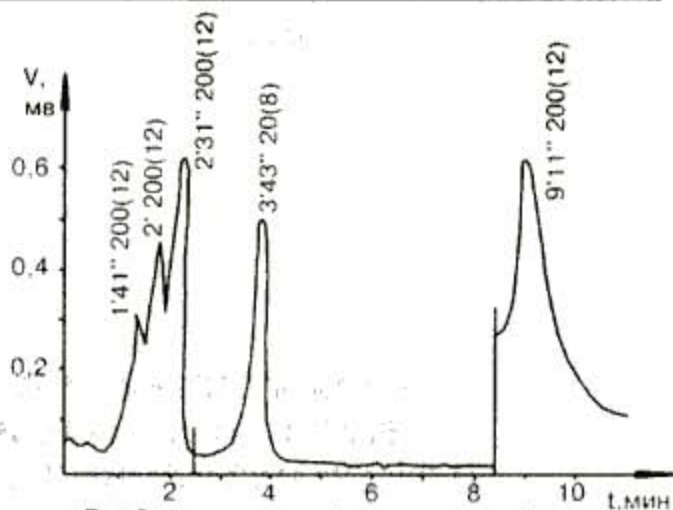


Рис.2. Хроматограмма 1 мкл товарного образца тетраметилолова. Условия хроматографирования соответствуют условиям на рис.1

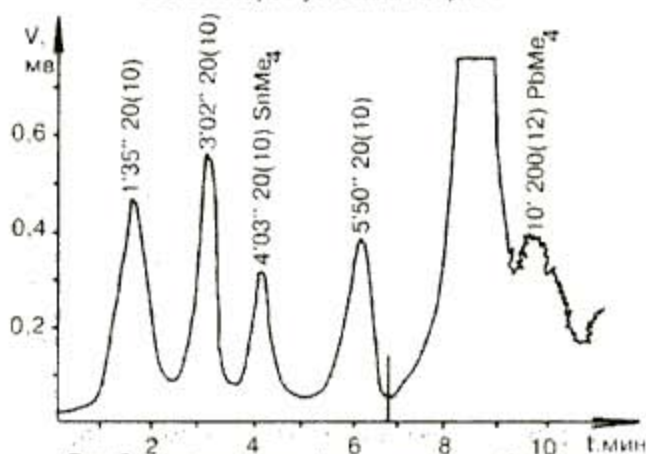


Рис.3. Хроматограмма 1 мкл товарного образца тетраметилолова. Условия хроматографирования соответствуют условиям на рис.1, но детектор ДПР

Для оценки минимально определяемых концентраций и чувствительности детекторов к примесям МОС были приготовлены растворы тетраметилолова и тетраметилсвинца в октаноле. Хроматограмма 1 мкл 0,84 % (об.) растворов этих соединений в октаноле с использованием ПИД представлена на рис.4. Аналогичная хроматограмма получена с помощью ДПР.

Методом последовательных разбавлений была приготовлена серия растворов с известной концентрацией и получены градуировочные зависимости, которые описываются следующими уравнениями:

$$\lg h_{Pb} = -(2,73 \pm 0,16) \cdot pC_{Pb} + (4,35 \pm 0,11), \quad (1)$$

$$\lg h_{Sn} = -(0,73 \pm 0,04) \cdot pC_{Sn} + (2,78 \pm 0,07), \quad (2)$$

где h_{Pb} и h_{Sn} - высота хроматографического пика (мм) для тетраметилсвинца (детектор ДПР) и тетраметилолова (детектор ПИД); pC_{Pb} , pC_{Sn} - концентрационный показатель для тетраметилсвинца и тетраметилолова соответственно; $pC = -\lg C$. C - концентрация алкильного производного, % об.

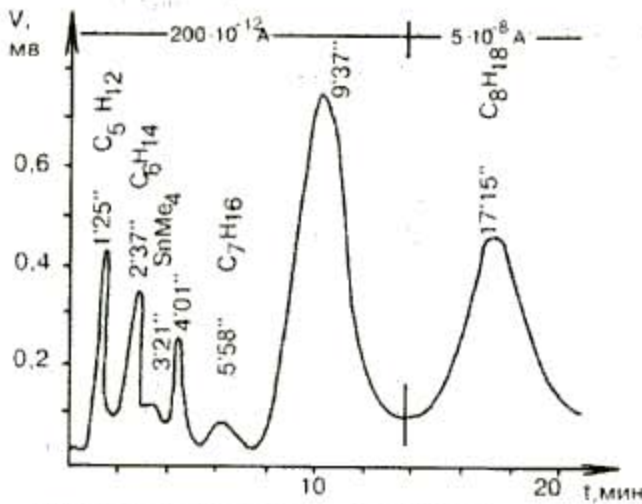


Рис.4. Хроматограмма 1 мкл 0,84 % (об.) растворов тетраметильных соединений олова и свинца в октоне. Условия хроматографирования соответствуют условиям на рис.1. детектор ДПР и температура колонки 30 °С

Средняя флуктуация фонового сигнала для ДПР составила 3 мм, а для ПИД – 2 мм. При подстановке в уравнения (1) и (2) величин, равных удвоенным фоновым сигналам, были рассчитаны минимально определяемые концентрации. Последняя для тетраметилолова оказалась равной $1.8 \cdot 10^{-3}$, а для тетраметилсвинца - $4.2 \cdot 10^{-2}$ % (об.).

Правильность определения тетраметильных соединений свинца и олова проверена методом «введено-найдено». Результаты представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Проверка правильности определения тетраметилсвинца с использованием ДПР ($p = 0,95; n = 4$)

Введено, % об.	Определено, % об.	S_r
$8,4 \cdot 10^{-1}$	$(8,4 \pm 2,6) \cdot 10^{-1}$	0,20
$7,0 \cdot 10^{-2}$	$(11 \pm 3) \cdot 10^{-2}$	0,30
$5,9 \cdot 10^{-3}$	$(4,2 \pm 2,7) \cdot 10^{-3}$	0,33

Таблица 2

Проверка правильности определения тетраметилолова с использованием ПИД ($p = 0,95; n = 4$)

Введено, % об.	Определено, % об.	S_r
$8,4 \cdot 10^{-1}$	$(8,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-1}$	0,10
$8,4 \cdot 10^{-2}$	$(9 \pm 4) \cdot 10^{-2}$	0,30
$5 \cdot 10^{-2}$	$(5 \pm 3) \cdot 10^{-2}$	0,33

Из табл. 1 и 2 видно, что предложенным методом возможно достаточно правильно определять содержание тетраметильных соединений свинца и олова. Вместе с тем результаты определения

тетраметильных соединений воспроизводятся со значительными погрешностями, составляющими от 10 до 33 %. Для газожидкостной хроматографии такие погрешности являются весьма значительными. Причина плохой воспроизводимости результатов связана с уменьшением прочности молекул тетраметильных соединений олова и особенно свинца, разлагающихся при повышении температуры вплоть до выделения металла [15-18].

Наряду с методом абсолютной градуировки для определения примесей МОС в анализируемых образцах был применен метод добавок. В анализируемую пробу, например тетраметилсвинца, объемом 0.2 мл вводили дозированное количество тетраметилолова и полученные смеси хроматографировали. По этим результатам были построены логарифмические зависимости высоты хроматографического пика от концентрации анализируемого компонента в пробе, которые описываются следующими уравнениями:

$$\lg h_{\text{Sn/Pb}} = -(0,815 \pm 0,07) pC_{\text{Sn/Pb}} + (3,04 \pm 0,02), \quad (3)$$

$$\lg h_{\text{Sn/Pb}} = -(1,23 \pm 0,13) pC_{\text{Sn/Pb}} + (2,45 \pm 0,07), \quad (4)$$

$$\lg h_{\text{Pb-Sn}} = -(1,12 \pm 0,09) pC_{\text{Pb-Sn}} + (3,21 \pm 0,04), \quad (5)$$

где $h_{\text{Sn/Pb}}$ и $h_{\text{Pb/Sn}}$ – высота хроматографического пика (мм) для тетраметилолова в тетраметилсвинце и тетраметилсвинца в тетраметилолове соответственно; $pC_{\text{Sn/Pb}}$ и $pC_{\text{Pb/Sn}}$ – концентрационный показатель для тетраметилолова в тетраметилсвинце и тетраметилсвинца в тетраметилолове соответственно; $pC = -\lg C$, C – концентрация алкильного производного, % об.

Уравнения (3) и (5) получены с использованием ДПР; уравнение (4) – ПИД.

В табл.3 сведены результаты определения тетраметилолова в тетраметилсвинце и тетраметилсвинца в тетраметилолове, полученные как методом абсолютной градуировки, так и методом добавок с применением двух детекторов.

Из табл. 3 видно, что тетраметилово можно определять в тетраметилсвинце как с помощью ДПР, так и с помощью ПИДа. Отмечается хорошая сходимость результатов, как с использованием различных детекторов, так и методами абсолютной градуировки и добавок.

Контроль за содержанием труднолетучих примесей в тетраметильных соединениях олова и свинца осуществлялся методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках "Силуфол" фирмы "Kavallier" (Чехословакия), предварительно элюированных этанолом и высушенных при 80°С.

Наиболее подходящей подвижной фазой для

Таблица 3

Содержание сопутствующих примесей в анализируемых объектах, % об. ($p = 0,95$; $n = 4$)

Объект	Абсолютная градуировка - уравнения (1) - (2)		Метод добавок - уравнения (3) - (5)	
	ПВД	ДПР	ПВД	ДПР
Примесь тетраметилолова в тетраметилсвинце	$(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-1}$ $S_r = 0,20$	-	$(1,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-1}$ $S_r = 0,20$	$(1,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-1}$ $S_r = 0,30$
Примесь тетраметилсвинца в тетраметилолове	-	$(4,5 \pm 2,2) \cdot 10^{-2}$ $S_r = 0,30$	-	$(5,5 \pm 2,6) \cdot 10^{-2}$ $S_r = 0,30$

разделения компонентов, содержащихся в тетраметилсвинце, является раствор гептана в хлороформе в объемном соотношении 1:5. Установлено, что товарный образец тетраметилсвинца содержит 6 труднолетучих примесных соединений. Компоненты, присутствующие в тетраметилолове, хорошо разделяются пропанолом. Выявлено наличие в товарном образце этого соединения трех труднолетучих компонентов. Фиксация пятен на тонкослойных хроматограммах велась параами иода.

ВЫВОДЫ

1. Методом ГЖХ с использованием двух детек-

торов установлена возможность с достаточной чувствительностью определять содержание сопутствующих МОС в анализируемых тетраметильных пробах свинца и олова.

2. Оценены величины минимально определяемых концентраций тетраметилолова и тетраметилсвинца при их определении пламенно-ионизационным детектором и детектором постоянной скорости рекомбинации.

3. Показано, что проанализированные образцы тетраметильных соединений олова и свинца содержат широкий спектр как летучих, так и труднолетучих компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ольдекол Ю.А., Майер Н.А. Введение в элементарно-органическую химию. Минск: Наука и техника, 1973. 237 с.
2. Каталитические свойства веществ: Справ. Киев: Наукова думка, 1968. С. 240.
3. Кочкин Д.А., Азербайев И.Н. Олово и свинецорганические мономеры и полимеры. Алма-Ата: Наука, 1968. 300 с.
4. Харвурд Дж. Промышленное применение металлорганических соединений. Л.: Химия, 1970. 350 с.
5. Перегуд Е.А., Быховская М.С., Гернет Е.В. Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе. М.: Химия, 1970. 358 с.
6. Перегуд Е.А., Гернет Е.В. Химический анализ воздуха промышленных предприятий. Л.: Химия, 1973. 440 с.
7. Быховская М.С., Гинзбург С.Л., Хализова О.Д. Методы определения вредных веществ в воздухе. Ч. 1. М.: Медицина, 1960. 312 с.
8. Tam G.H., Lacroix G., Lawrence J.F. // J. Chromatogr. 1983. V. 259, № 2. P. 350-352.
9. Elin C.J., Aue W.A. // Can. J. Spectrosc. 1980. V. 25, №6. P. 141-143.
10. Забаирова Р.А., Бочкарев В.Н., Бортникова Г.Н. и др. // Химия элементарноорганических соединений: Межвузовский сборник. Горький: ГГУ, 1982. С. 88-89.
11. Забаирова Р.А., Бортникова Г.Н., Горина Ф.А. и др. // Химия элементарноорганических соединений: Межвузовский сборник. Горький: ГГУ, 1980. С. 15-26.
12. Забаирова Р.А., Бортникова Г.Н., Бочкарев В.Н. и др. // Успехи газовой хроматографии. Казань, 1981. № 6. С. 276-283.
13. Забаирова Р.А., Бортникова Г.Н., Горина Ф.А. и др. // Химия элементарноорганических соединений: Межвузовский сборник. Горький: ГГУ, 1981. С. 96-98.
14. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982. 288 с.
15. Краткая химическая энциклопедия. М.: СЭ, Т. 3. 1964. С. 740-741.
16. Краткая химическая энциклопедия. М.: СЭ, Т. 4. 1965. С. 764-765.
17. Козыркин Б.И., Ларионова Л.Н., Соколовский А.Е. и др. // Журн. прикл. хим. 1990. Т. 63. № 8 С. 1798-1802.
18. Малкова А.С., Пашинкин А.С., Голованов Н.А. и др. // Металлоорганическая химия. 1990. Т. 3, № 2. С. 286-289.

* * * * *