

УДК 543.544.541.49

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

Соколов Д. Н.

Рассмотрены последние достижения в области газовой хроматографии летучих комплексов металлов — β -дикетонатов, аддуктов β -дикетонатов с нейтральными донорами, диалкилдитиокарбаминатов, β -кетаминатов и других соединений. Основное внимание уделено методам определения следов металлов, капиллярной хроматографии, хроматографии в парах лиганда и исследованиям аномального поведения хелатов металлов в хроматографической колонке.

Библиография — 138 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1670
II. β -Дикетонаты металлов	1671
III. Аддукты β -дикетонатов с нейтральными донорами	1673
IV. Комплексы металлов с азот- и серусодержащими лигандами	1674
V. Газохроматографическое разделение хелатов металлов на капиллярных колонках	1679
VI. Газовая хроматография β -дикетонатов металлов в парах лиганда	1682
VII. Поведение хелатов металлов в хроматографической колонке	1683
VIII. Газохроматографическое определение следов металлов	1684

I. ВВЕДЕНИЕ

Настоящий обзор охватывает период с середины 1975 по конец 1986 г. За эти 11 лет исследования в области газовой хроматографии летучих комплексов металлов интенсивно развивались. Опубликовано около 120 оригинальных статей, ряд обзоров [1—17] и две монографии [18, 19], полностью или частично посвященных данной теме. Поскольку за предшествующее пятилетие (1970—1975 гг.), охваченное предыдущим обзором [5], было опубликовано около 70 статей, в том числе 7 обзоров, очевидно, что темп развития исследований в рассматриваемой области остался примерно тем же. Не изменились существенно и основные направления; это либо сравнительное изучение свойств новых летучих соединений металлов, объединенных каким-либо общим признаком (чаще всего это комплексы ряда металлов с одним или несколькими лигандами или комплексы одного металла с рядом лигандов), либо улучшение разделения и повышение чувствительности определения уже известных комплексов.

Поиски новых летучих соединений металлов проводились весьма энергично. Помимо традиционных β -дикетонатов и β -кетаминатов, синтезировано и изучено большое число аддуктов β -дикетонатов металлов с нейтральными донорами, а также диалкилдитиокарбаминатов, диалкилтиофосфатов и аналогов β -дикетонатов, содержащих в разных сочетаниях донорные атомы кислорода, серы и азота. Появилось несколько работ по газовой хроматографии металлопорфиринов.

В области техники хроматографического эксперимента можно отметить дальнейшее развитие газовой хроматографии с применением газ-носителя, в который добавлены пары лиганда (ГХПЛ), а также появление новой перспективной области — хроматографии хелатов металлов на стеклянных и кварцевых капиллярных колонках.

В качестве детекторов по-прежнему наиболее популярны пламенно-ионизационный детектор (ПИД) и детектор по захвату электронов

(ЭЗД), однако в некоторых работах используются и новые детекторы, такие как микроволновой плазменный (МПД), азотно-фосфорный (АФД) и пламенно-фотометрический (ПФД). Детектор по теплопроводности теперь применяется редко. Довольно обычным стало применение хроматомакс-спектрометрии.

Значительная часть работ посвящена практическому использованию газовой хроматографии для определения малых примесей металлов в тех или иных объектах. Здесь можно отметить увеличение числа определяемых металлов и повышение чувствительности определения многих из них.

II. β -ДИКЕТОНАТЫ МЕТАЛЛОВ

β -Дикетонаты были первыми летучими комплексами металлов, нашедшими применение в газовой хроматографии. За последние два десятилетия они основательно изучены. Однако и в настоящее время этот класс соединений продолжает привлекать внимание исследователей. Синтезированы летучие β -дикетонаты приблизительно сорока металлов. Наиболее пригодны для газовой хроматографии комплексы металлов с β -дикетонами, содержащими *трет*-бутильные и перфторалкильные заместители. Привлекательность β -дикетонатов для аналитика состоит в том, что в большинстве случаев определяемый ион легко и быстро можно количественно перевести в летучий хелат путем экстракции его из водного раствора раствором соответствующего β -дикетона в неполярном органическом растворителе. Однако β -дикетонаты многих металлов кинетически лабильны и недостаточно термостойки, что приводит к их частичному разложению и необратимой адсорбции в хроматографической колонке. Вследствие этого при разделении наблюдаются аномальные эффекты, препятствующие широкому применению β -дикетонатов для целей количественного анализа [18].

Поэтому практическое применение нашли лишь наиболее прочные β -дикетонаты хрома(III), алюминия(III), бериллия(II), кобальта(III) и немногие другие.

Многочисленные попытки расширить этот перечень различными способами не привели к ощутимым результатам. Исключение составляет предложенный японскими авторами метод газовой хроматографии в парах лиганда (ГХПЛ), который будет рассмотрен ниже. Однако этот метод технически сложен и исключает применение наиболее употребительных детекторов (ПВД и ЭЗД), что существенно снижает его практическую ценность.

1. Нефторированные β -дикетонаты

Нефторированным β -дикетонатам за последние годы было посвящено всего несколько работ. Исследовано хроматографическое поведение ацетилацетонатов хрома и бериллия и пропионилацетонатов хрома на различных жидких фазах и показано, что ацетилацетонат бериллия в хроматографических колонках претерпевает заметное разложение [20]. В работах [21, 22] описано удовлетворительное разделение ацетилацетонатов хрома, алюминия и кобальта(III) на колонке (1 м \times 4 мм) с 5% силикона OV-17 на хромосорбе W при программированном увеличении температуры от 190 до 250° (8 К/мин). Описано [23] газохроматографическое определение алюминия в почвах в виде ацетилацетоната и разработан метод [24] определения меди в катализаторах (также в виде ацетилацетоната). Проведено количественное определение некоторых редкоземельных элементов (РЗЭ) в виде дипивалоилметанатов [25]. Представляет интерес работа [26], в которой впервые осуществлено газохроматографическое разделение ацетилацетонатов РЗЭ. Однако хроматографические характеристики этих комплексов далеки от идеальных и добиться разделения хелатов соседних РЗЭ не удалось. Обнаружено, что β -дикетонаты РЗЭ способны реагировать с парами β -дикетонов

(в том числе ацетилацетона (АА)) как в газовой, так и в конденсированной фазах с образованием смешанно-лигандных комплексов [27].

По-видимому, применение нефторированных β -дикетонатов металлов в газовой хроматографии нельзя считать перспективным. Исключение составляют только дивалоилметанаты, представляющие интерес для разделения РЗЭ и других металлов.

2. Фторированные β -дикетонаты

Значительно большее число статей посвящено летучим хелатам металлов с фторсодержащими β -дикетонами. В работах [28, 29] исследовано хроматографическое поведение хелатов ванадия(III) и ванадила с трифторацетилацетоном (ТФА), пивалоилтрифторацетоном (ПТА) и гептафтордиметиллоктандионом (ГДО). Показано, что хроматографические свойства хелатов ванадила малоудовлетворительны. Помимо обычных аномальных эффектов (сорбция первых проб хелата в колонке, нелинейность калибровочной кривой в области малых концентраций), в колонке наблюдается также частичное восстановление ванадия(IV) до ванадия(III).

β -Дикетонаты ванадия(III) обладают лучшими хроматографическими свойствами. Особенно хорошие результаты были получены при использовании хелата ванадия(III) с ГДО, который практически не проявлял аномальных эффектов. Синтезированы летучие хелаты молибдена(V) и (IV) с β -дикетонами, содержащими концевые группы CF_3 , C_2F_7 или $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, CH_3 , тиенил, фурил, C_6H_5 и камфорат [30]. По утверждению авторов, эти хелаты могут быть использованы в газовой хроматографии, а также для повышения чувствительности атомно-абсорбционного метода определения молибдена. Исследованы термическая устойчивость и хроматографическое поведение хелатов меди и эрбия с десятью β -дикетонами, содержащими концевые группы CF_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, C_6H_5 и CH_3 . Как и следовало ожидать, почти все комплексы меди оказались пригодными для газовой хроматографии, термическая же устойчивость хелатов эрбия в большинстве случаев недостаточно высока.

В работе [32] изучено хроматографическое поведение комплексов алюминия, ванадия(III), хрома(III), железа(III), марганца(III), кобальта(III) и меди(II) с β -дикетонами, содержащими концевые группы CF_3 , C_2F_7 , C_3F_7 , CH_3 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, на стеклянных колонках с силиконом SE-30, нанесенным на различные твердые носители.

Синтезированы хелаты таллия(I) с ПТА и ГДО и таллия(III) с ТФА, ПТА и ГДО [33]. Все эти хелаты удовлетворительно хроматографируются в микрограммовых количествах на стеклянной колонке ($75 \times \times 0,4$ см) с 5% силикона DC-550 на хроматоне N AW DMCS при 170° , причем соединения таллия(I) удерживаются значительно сильнее, чем соединения таллия(III). Отмечено частичное разложение исследованных соединений в колонке.

В ряде работ для изучения поведения летучих β -дикетонатов использовали соединения, меченные радиоизотопами. Так, авторы [34] хроматографировали ацетилацетонаты алюминия и хрома и комплексы ряда РЗЭ с ГДО с применением лигандов, меченных тритием. Для детектирования применяли ПИД и пропорциональный счетчик, причем в последнем случае удалось добиться рекордно малого предела обнаружения хрома ($\sim 10^{-15}$ г).

Описано газохроматографическое определение хрома, меченного ^{54}Cr , в виде комплекса с гексафторацетилацетоном (ГФА) [35]. Детектирование осуществляли газопоточным счетчиком. Высокой точности определения изотопных отношений для ряда щелочноземельных и переходных металлов (магния, кальция, хрома, железа, никеля, меди, кадмия, цинка) удалось добиться с использованием газового хроматограф-масс-спектрометра [36]. Металлы переводили в комплексы с ТФА, ПТА или ГДО или в диэтилдитиокарбаминаты (ДЭДТК), разделение проводили на стеклянной колонке с 1 или 6% силикона SE-30 на газохроме

Q. Авторы полагают, что метод пригоден для определения щелочноземельных и переходных металлов в природных материалах с использованием масс-спектрометрического варианта изотопного разбавления.

Осуществлено разделение геометрических изомеров трифторацетилацетонатов молибдена(III) [37]. Идентификацию выделенных препаративно индивидуальных комплексов проводили по их электронным спектрам, растворимости и температурам плавления.

В работе [38] исследована пригодность АФД для детектирования хелатов с АА, ТФА и ГФА. Чувствительность АФД оказалась сравнимой с чувствительностью ЭЗД.

Синтезированы летучие хелаты циркония(IV) и гафния(IV) с АА, ТФА и ГФА и исследована их термостойкость и пригодность для газовой хроматографии [39]. Авторы работы [40] синтезировали хелаты хрома(III) с пятнадцатью различными β -дикетонами, провели термогравиметрический анализ этих соединений, определили их дипольные моменты и нашли, что корреляции между величинами дипольных моментов и временами удерживания исследованных хелатов не наблюдается. Был определен также ряд термодинамических величин, характеризующих равновесие газ — жидкость для нескольких неподвижных фаз.

Несколько работ посвящено применению газовой хроматографии β -дикетонатов для практического определения металлов в различных объектах. Описано определение бериллия в виде комплекса с ТФА в природных и сточных водах [41], а также в водопроводной воде и оксиде урана [42] и в металлических сплавах [43]. Определение алюминия и хрома (также в виде хелатов с ТФА) в водных растворах в концентрациях до 10^{-6} — 10^{-7} г/л описано в [44], а определение ванадия в полимерах, комплексных соединениях и нефти — [45, 46]. Определению малых количеств хрома в различных объектах посвящены также работы [47—51].

Разработан метод определения следов рутения в автомобильных выхлопных газах в виде трифторацетилацетоната [52]. Предел обнаружения рутения достигал $2,4 \cdot 10^{-13}$ г. Описан способ определения алюминия и меди в стеклах и сплавах в виде комплексов с ПТА [53].

III. АДДУКТЫ β -ДИКЕТОНАТОВ С НЕЙТРАЛЬНЫМИ ДОНОРАМИ

За последние годы повысился интерес исследователей к аддуктам β -дикетонатов металлов с нейтральными донорами. В особенности это относится к комплексам с ГФА. Как отмечалось [18], хелаты металлов с ГФА долгое время не вызывали особого интереса из-за склонности ГФА реагировать с водой, образуя тетраоксисоединение, неспособное к образованию комплексов с металлами. Однако оказалось, что в присутствии нейтральных доноров типа дибутилсульфоксида (ДБСО), трибутилфосфата (ТБФ) и т. п. можно синтезировать аддукты (содержащие обычно одну или две молекулы донора) путем обычной экстракции из водных растворов [54, 56, 57].

В связи с этим за последнее время появился ряд работ по газовой хроматографии соединений этого класса. Так, было исследовано газохроматографическое поведение аддуктов гексафторацетилацетонатов марганца(II), железа(II), кобальта(II) и никеля(II) с ТБФ и ДБСО [54]. Предварительные опыты показали, что при использовании в качестве нейтрального донора ТБФ хроматографический пик донора накладывается на пики аддуктов, поэтому исследовали в основном аддукты с ДБСО. Ионы металлов экстрагировали из водных растворов при pH 5,0—5,5 раствором смеси ГФА и ДБСО в циклогексане. Все полученные таким путем аддукты имели состав $ML_2 \cdot 2ДБСО$ (где М — ион металла, L — анион ГФА). Разделение проводили на стеклянной колонке ($25 \times \times 0,3$ см) с 5% дексила-300 на хромосорбе W НР. Насадку силанизировали непосредственно в колонке. Было установлено, что концентрация ДБСО в растворе мало влияет на стабильность аддуктов. Для всех аддуктов наблюдались обычные для простых β -дикетонатов эффекты сорб-

ции первых проб комплекса в колонке и эффект «памяти» колонки. При-
сутствие соответствующих металлов в аддуктах было подтверждено ме-
тодом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Исследовано поведение аддуктов β -дикетонатов марганца(II), же-
леза(II), кобальта(II) и меди(II) с нейтральными донорами — диметил-
формамидом (ДМФА) и трибутилфосфиноксидом (ТБФО) [55]. Изуче-
ние термических свойств безводных и гидратированных β -дикетонатов
марганца(II) и аддуктов гексафторацетилацетоната марганца(II) с
ДМФА и ТБФО показало, что введение в молекулу комплекса нейтраль-
ного донора значительно повышает термостойкость молекулы и позволя-
ет сублимировать комплекс практически без разложения при 100—130°.
Получены удовлетворительные хроматограммы аддуктов гексафтораце-
тилацетонатов перечисленных выше металлов с ДМФА и ТБФО на сте-
клянной колонке (125×0,4 см) с 5% силикона SE-30 при 100° и опреде-
лены времена их удерживания.

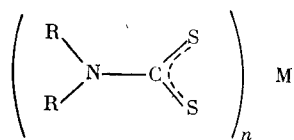
С использованием метода радиоактивных индикаторов изучена экст-
ракция ионов скандия, хрома(III), марганца(II), железа(III), кобаль-
та(II), меди, цинка, иттрия, серебра, кадмия, лантана, церия(III), евро-
пия(III), иттербия(III), ртути(II), тория(IV), урана(IV), (VI), вана-
дия(IV) и америция(III) из водных растворов при pH 3,0—3,3 цикло-
гексановыми растворами, содержащими стехиометрические количества
ГФА и нейтральных доноров — *n*-бутиламина, изобутиламина, трет-бу-
тиламина, ТБФ, ТБФО и триоктилфосфиноксида (ТОФО) [56]. Полу-
ченные аддукты исследовали методом термогравиметрии. Оказалось,
что наибольшей летучестью обладают аддукты с ТБФО. Было изучено
хроматографическое поведение этих аддуктов на различных насадках
при программированном изменении температуры в интервале 180—250°.
Найдены температуры элюирования ряда аддуктов гексафторацетила-
цетонатов металлов с ТБФО.

В более поздней работе тех же авторов [57] были изучены аддукты
гексафторацетилацетонатов РЗЭ с ТОФО, ТБФО, ТБФ, тетрагидрофу-
раном, *n*-бутиламином и додециламином. Наилучшими свойствами с точ-
ки зрения газовой хроматографии в этом случае также обладали аддук-
ты с ТБФО. Хроматографическое разделение проводили на стеклянных
колонках (60×0,4 или 90×0,4 см) с 10% силикона OV-101 или дексила-
300 на хромосорбе W HP. Температуру увеличивали от 180 до 250° со
скоростью 2 К/мин, детектирование осуществляли пламенно-ионизаци-
онным детектором. На хроматограмме аддуктов всех РЗЭ хорошо раз-
деляются пики комплексов самария, тербия, диспрозия, гольмия и эрбия.
Остальные пики разделены лишь частично.

IV. КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ С АЗОТ- И СЕРУСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

1. Диалкилдитиокарбаминаты

За последнее время возрос интерес хроматографистов к летучим ди-
алкилдитиокарбаминатам (ДАДТК) металлов с общей формулой:



где М — ион металла, *n* — его заряд. Первое сообщение о газохромато-
графическом разделении ДАДТК меди, никеля и цинка [58] появилось
в 1969 г., однако систематические исследования пригодности соединений
этого класса для газовой хроматографии начались только с 1975 г. Вско-
ре были синтезированы ди(трифторэтил) дитиокарбаминаты
(ДТФЭДТК), обладающие большей летучестью и лучшими хроматогра-
фическими свойствами [59].

Нефторированные ДАДТК менее летучи, чем β -дикетонаты, и хроматографируются обычно при более высоких (порядка 170—230°) температурах. Хотя в литературе нередко отмечаются признаки частичного разложения ДАДТК металлов в колонках или при термогравиметрических исследованиях, но практически отсутствуют сообщения о таких аномальных эффектах, наблюдающихся при использовании β -дикетонатов, как сорбция первых проб хелата в новой колонке и эффект «памяти» колонки. Вероятно, это объясняется большей кинетической стабильностью диалкилдитиокарбаминатов, препятствующей быстрому обмену лигандами между комплексами. Удовлетворительными хроматографическими свойствами обладают преимущественно ДАДТК двухвалентных ионов (меди, никеля, цинка и др.), однако некоторым авторам удалось хроматографировать также комплексы хрома(III), железа(III), золота(III), таллия(I), сурьмы(III), висмута(III), индия(III) и родия(III) [62, 67—69, 73, 105, 107].

С точки зрения практического применения ДАДТК даже более удобны, чем β -дикетонаты. Количественный перевод определяемых ионов в соответствующие комплексы осуществляется путем экстракции их из водного раствора, как и в случае β -дикетонатов. Но если газохроматографическое определение малых количеств металлов в виде β -дикетонатов возможно только с применением дорогостоящих β -дикетонатов с перфторалкильными заместителями, то в случае ДАДТК вполне удовлетворительные результаты часто получаются при использовании легко доступных диэтилдитиокарбаминатов (ДЭДТК).

В работе [60] изучено хроматографическое поведение семи различных ДАДТК никеля(II), которые в качестве концевых заместителей содержали группы CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , H , *изо*- C_4H_9 и C_5H_{12} . Наилучшие результаты были получены с диэтильными производными. На приведенной в [60] хроматограмме смеси диэтильного, ди-*n*-пропильного и ди-*n*-бутильного комплексов никеля отсутствуют пики хелатов со смешанными лигандами, что подтверждает кинетическую стабильность диалкилдитиокарбаминатных комплексов.

Разделение диэтилдитиокарбаминатов (ДЭДТК) никеля, меди и цинка на стеклянной колонке (60×0,3 см) с 3% силикона OV-25 при 260° описано в работе [61]. Те же авторы [62] осуществили разделение примерно в таких же условиях ДЭДТК свинца(II), никеля, меди, кадмия и цинка, а также ди(трифторэтил)дитиокарбаминатов (ДФЭДТК) никеля, меди и цинка (в одной смеси) и висмута(III), сурьмы(III), свинца(II), кадмия, никеля и цинка (в другой смеси) при температурах соответственно 240 и 185° на колонке с 5% силикона SE-30 на хромосорбе W. С помощью ПИД удавалось определять катионы ряда металлов в концентрациях до $6 \cdot 10^{-5}\%$.

Была изучена возможность детектирования малых количеств ДЭДТК цинка, кадмия, никеля, ртути(II) и свинца(II) с помощью ЭЗД с ^{63}Ni и установлено, что предел обнаружения для комплекса свинца составляет 6 нг, а для остальных комплексов — 2—4 нг в пробе [63]. В некоторых случаях наблюдалось расщепление пиков индивидуальных хелатов цинка и кадмия. Авторы объясняют это тем, что соответствующие комплексы присутствуют в системе как в мономерной, так и в димерной формах. Однако упомянутое явление наблюдалось только в этой работе. Описано определение цинка, меди и никеля в виде ДЭДТК в морских донных осадках и в других объектах [64, 65].

В работе [66] изучено хроматографическое поведение и получены масс-спектры ДАДТК меди, кадмия, кобальта, цинка и никеля и установлено частичное разложение комплексов меди, кобальта и кадмия в колонке с силиконом SE-30 при применении различных твердых носителей. Для количественного определения ДАДТК никеля и цинка рекомендовано использовать колонку с 2% силикона SE-30 на хромосорбе G AW DMCS или на газохроме Q. Впервые осуществлено также разделение ряда ДАДТК на стеклянной капиллярной колонке длиной 31,4 м с силиконом OV-101. Масс-спектрометрическое исследование показало,

что с увеличением длины алкильных заместителей в молекуле ДАДТК степень разложения хелата при испарении увеличивается.

Разработана методика определения хрома(III) и хрома(VI) в водных растворах при их совместном присутствии в виде ДТФЭДТК [67]. Наилучшие результаты получены на насадочных колонках с 3% силикона OV-25 при 160—210° или силикона OV-101 при 190—230°. Минимальная определяемая концентрация хрома достигала $5 \cdot 10^{-5}\%$. Определению мешали ионы кобальта(II), никеля, цинка, кадмия, свинца(II), меди и железа(III). Аналогичные методики описаны в работах [68] и [69].

Авторы [70] хроматографировали ДТФЭДТК никеля и кобальта на насадочных колонках с силиконом OV-101 (3%), нанесенным на различные носители. При применении хромосорба W HP на стеклянной колонке ($90 \times 0,25$ см) и программированием изменения температуры (2 К/мин) в интервале 135—200° с помощью ПИД удалось определять в растворах до $1 \cdot 10^{-6}\%$ никеля и кобальта в присутствии 10-кратных количеств меди, кадмия, цинка и 1000-кратных количеств железа.

Описано определение рения(IV), (V) и (VII) в водных растворах в виде ДАДТК с этильными и фенильными концевыми группами [71]. Комплексы экстрагировали хлороформом из солянокислых растворов. Разделение проводили на стеклянной колонке длиной 0,6 м с 5% силикона SE-30 на хроматоне N AW DMCS.

Сравнение пригодности различных твердых носителей для количественного газохроматографического определения ДЭДТК никеля и цинка [72] показало, что наилучшими свойствами обладает хромосорб W HP и хроматон N-супер, а наименее пригоден хромосорб G.

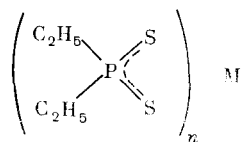
Работа [73] посвящена определению ионов благородных металлов (золота(III), платины(IV), палладия(II), родия(III) и иридия(IV)) в виде комплексов с ДТФЭДТК. Следует отметить, что количественное газохроматографическое определение золота описано впервые. Разделение проводили на стеклянной колонке ($80-100 \times 0,2$ см) с 3% силикона OV-3 на хромосорбе G AW DMCS при 210—220°, применяя ЭЗД с ^{63}Ni . Чувствительность определения оказалась сравнимой с чувствительностью атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией, а в ряде случаев даже превышала последнюю.

При изучении хроматографического поведения комплексов меди и никеля с пятнадцатью различными ДАДТК на жидких фазах OV-101, NGA и OV-225 было найдено, что наименьшие времена удерживания характерны для хелатов с короткими алкильными концевыми группами, если хроматографирование происходит на полярной жидкой фазе [74].

Исследование [75] посвящено разработке метода определения следов металлов в водных растворах в виде ДЭДТК. Определение малых количеств никеля, меди, цинка, кадмия, ртути, свинца и кобальта на колонках длиной 30—60 см, содержащих смеси силоксановых жидких фаз — SE-30, QF-1, OV-101 на газохроме Q и хромосорбе W HP, показало, что ДЭДТК свинца, кадмия и ртути в условиях опыта проявляют признаки разложения. При применении ПИД предельные разбавления для разных металлов составляли от 17 до 300 нг/мл. Интересно отметить, что авторы проводили опыты не только на стеклянных, но и на металлических колонках и нашли, что в этом случае пределы обнаружения увеличиваются примерно в полтора раза.

2. Диалкилдитиофосфинаты и диалкилдитиофосфаты

Авторы работы [76] синтезировали диэтилдитиофосфинаты (ДЭДТФН) цинка, кадмия, кобальта, никеля и свинца с общей формулой

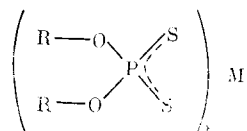


Термогравиметрические исследования показали, что все полученные соединения частично разлагаются при возгонке (нелетучий остаток составляет 2—11%). Тем не менее авторы [76] приводят хроматограммы ряда смесей этих комплексов, в том числе смеси ДЭДФН цинка, кадмия, никеля и свинца. Разделение проводили на стеклянной колонке (78×0,3 см) с 3% силикона OV-17 на хромосорбе N AW. Менее удовлетворительные результаты дало применение в качестве жидких фаз SE-30, OV-101 и апиезона L. Комплекс кобальта, по-видимому, непригоден для газовой хроматографии.

Несколько позже [77] было изучено хроматографическое поведение ДЭДФН тех же металлов на колонках с различными силиконовыми жидкими фазами на хромосорбе Q. По утверждению авторов, хелат свинца быстро разлагается в растворе на свету. В работе описана методика определения следов кадмия в водных растворах в концентрациях до $3 \cdot 10^{-6}\%$ в присутствии 100-кратного избытка цинка.

Описано также газохроматографическое поведение диизопропилдитиофосфинатов никеля, цинка и кадмия примерно в тех же условиях [78] и отмечено частичное разложение комплекса кадмия. Перечисленные хелаты удавалось определять в растворах при содержании их $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Газовой хроматографии летучих диалкилдитиофосфатов

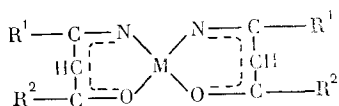


посвящены работы [79, 80]. Из числа синтезированных диметил- и диэтилдитиофосфатных комплексов никеля, палладия и платины, ди-*n*-пропилдитиофосфатных комплексов никеля и палладия и диизопропилдитиофосфатных хелатов цинка, никеля, палладия, платины, меди, ртути(II), хрома(III), родия(III), кобальта(III), золота(III), рутения(III) и иридия(III) пригодными для газовой хроматографии оказались только диметил- и диизопропилдитиофосфаты никеля, палладия, платины, хрома(III) и родия(III) [79]. Наилучшие хроматограммы получены на колонках с силиконами OV-101, SE-30 и PS-300 на газохроме Q или хромосорбе 750 при 150—180°.

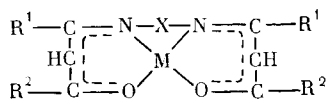
Позднее [80] было описано хроматографическое поведение диэтилдитиофосфатов (ДЭДФ) ряда металлов на насадочных и капиллярных колонках. При использовании ПФД пределы обнаружения достигали 10^{-11} — 10^{-12} г металла.

3. β-Кетоаминаты и комплексы металлов с лигандами, содержащими донорные пары S, O и S, N

Бидентатные и тетрадентатные β-кетоамины (иногда называемые также β-аминовинилкетонами, β-кетоиминами и основаниями Шиффа) образуются при конденсации β-дикетонов с моно- или диаминами. Они образуют хелатные комплексы со многими ионами металлов. Для газовой хроматографии пригодны преимущественно комплексы β-кетоаминов с двухвалентными ионами меди и металлов группы никеля [18]:



комплекс с бидентатным β-кетоамином



комплекс с тетрадентатным β-кетоамином
(X — углеводородная цепочка)

Из бидентатных β-кетоаминов в качестве лигандов практический интерес представляют в основном кетоамины, полученные конденсацией дикетонатов с аммиаком, поскольку комплексы металлов с N-алкилзамещенными β-кетоаминами термически нестойки и склонны к гидролизу. К сожалению, даже наиболее прочные хелаты металлов с бидентатными β-кетоаминами сравнительно легко отщепляют лиганды при нагревании. Вследствие этого при хроматографировании обычно наблюдается разложение их в колонках, приводящее к появлению аномальных эффектов [18].

Комплексы с тетрадентатными β-кетоаминами в большинстве случаев более термостойки и обладают лучшими хроматографическими свойствами, несмотря на меньшую летучесть. В оптимальных условиях при применении ЭЗД хроматографически можно определять до 10⁻¹² г таких хелатов. Особенно хорошими свойствами обладают фторированные комплексы. Однако практическое использование их в анализе затруднено ввиду чрезвычайно малой растворимости фторированных тетрадентатных β-кетоаминов в воде, что препятствует применению обычных экстракционных методик для количественного превращения определяемого металла в соответствующий комплекс. Вопросы аналитического использования β-кетоаминов подробно рассмотрены в монографии [18].

Попытки использовать для газовой хроматографии салициальдиминатные комплексы меди, никеля и цинка не дали положительных результатов [18, 81].

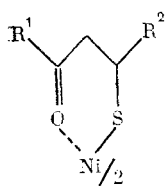
Были исследованы термостойкость и хроматографическое поведение 2-пиколилалкилкетонатов [82] и 2-пиколилтрифторметилкетонатов [83] бериллия, меди, цинка, никеля и хрома. Обнаружено, что хелаты всех исследованных металлов, кроме хрома, пригодны для количественного газохроматографического анализа. Однако пределы обнаружения этих комплексов не указаны.

Рассмотрены летучесть и хроматографическое поведение комплексов ванадила [84—87], меди, никеля [84, 86, 87] и железа(III) [88] с некоторыми основаниями Шиффа. Удовлетворительные результаты были получены при применении в качестве лигандов 1,1,1,1',1',1'-гексафтор-4,4'-(1-метилэтан-1,2-диилдимино)бис(пент-3-ен-2-она) [86] и 2,2,2',2'-тетраметил-5,5'-(этан-1,2-диилдимино)бис(гекс-4-ен-3-она) [85] для определения нанограммовых количеств меди, никеля и ванадия в нефти и биологических объектах.

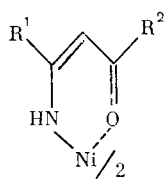
Описано одновременное определение меди и никеля в виде комплексов с 1,1,1-трифтор-1',1',1'-триметил-4,4'-(этан-1,2-диилдимино)бис(пент-3-ен-2-оном) в водных растворах при концентрациях 0,02—0,12 мг/мл [89].

Для газохроматографического определения железа(III) были использованы его комплексы с гексадентатными лигандами — 4,4',4''-(неопентан-1,3,4-триилтриимино)трис(пент-3-ен-2-оном) и 4,4',4''-(циклогексан-цис,цис-1,3,5-триилтриимино)трис(пент-3-ен-2-оном) [88]. На колонке (46×0,65 см) с 3% силикона OV-101 на газохроме Q при 200° с применением ПИД удавалось определять до 1·10⁻¹⁰ г железа.

Опубликовано несколько работ, посвященных сравнению хроматографических свойств летучих комплексов никеля(II) с лигандами, которые по строению аналогичны β-дикетонам, но содержат в качестве донорных атомов вместо двух атомов кислорода пары S, O и O, N, а также S, N [90—93]. В этих работах изучено 25 соединений четырех типов:

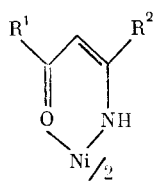


моностио-β-дикетонаты
(МТБДК)



β-аминовинилкетонаты
(АВК)

и



β-аминовинилтионаты
(АВТ)

В качестве концевых групп в исследованных соединениях содержались в различных сочетаниях группы CH_3 , CF_3 , $\text{H}(\text{CF}_2)_2$, $\text{H}(\text{CF}_2)_4$, C_3F_7 , C_2F_5 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$ и C_6H_5 . Полученные комплексы хроматографировали на стеклянных колонках (1 м×3 мм), применяя детектор постоянной скорости рекомбинации. Испытание различных насадок показало, что наилучшие результаты дает хроматон N-супер с 3% силикона SE-30. Удерживание всех исследованных хелатов возрастало при удлинении алкильных концевых групп, а также при замене групп CF_3 на $\text{H}(\text{CF}_2)_2$. Введение трет-бутильной группы улучшало хроматографические свойства комплексов. Комплексы с фенильными заместителями не элюировались вообще или элюировались с очень большим удерживанием.

Моностио-β-дикетонаты никеля элюировались при 190—210°, давая во всех случаях асимметричные пики. Аминовинилкетонаты обладали большей летучестью, чем соответствующие МТБДК, и элюировались из той же колонки при 140—160°. В исследованных условиях АВК, содержащие фторалкильный заместитель у атома углерода, связанного с аминогруппой, обладали лучшими хроматографическими свойствами, чем их структурные аналоги, содержащие аминогруппу, присоединенную к карбоксильному атому углерода. В ряде случаев наблюдалось типичное аномальное поведение хелатов в колонке. В большинстве случаев АВК никеля в условиях ГЖХ оказались менее стабильными, чем МТБДК, несмотря на более низкую температуру элюирования. Наилучшими хроматографическими свойствами обладали АВТ никеля. Подобно МТБДК, они элюировались при высоких (порядка 200°) температурах, однако практически не проявляли аномальных эффектов и давали симметричные пики. Предел обнаружения этих хелатов достигал $2,5 \cdot 10^{-10}$ г.

В работе [94] исследованы термостойкость и хроматографические свойства комплексов меди, никеля, цинка, кадмия, платины и палладия с 4,4'-(этан-1,2-диглидимино)бис(пент-3-ен-2-тионом) и комплексов меди и никеля с 4-[(3-оксо-1-метилбут-1-енил)-аминоэтиламино]-пент-3-ен-2-тионом и показана возможность одновременного газохроматографического определения меди, никеля и цинка в виде таких комплексов. Из исследованных соединений термически неустойчивым оказался только комплекс кадмия.

V. ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ХЕЛАТОВ МЕТАЛЛОВ НА КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНКАХ

Хотя газовая хроматография хелатов металлов существует уже более 30 лет, первые работы по разделению хелатов на капиллярных колонках были опубликованы только в 1979 г. Это, по-видимому, объясняется неудачей ранних попыток использовать для этой цели металлические капиллярные колонки. В этом нет ничего удивительного, так как даже при использовании гораздо более инертных в химическом отношении стеклянных и кварцевых капиллярных колонок удается хроматографировать лишь некоторые наиболее стабильные β-дикетонаты — хелаты хрома, алюминия, бериллия, меди и немногих других металлов. Ассортимент разделяемых на капиллярных колонках диалкилдитиокар-

баминатов металлов более обширен, что, вероятно, объясняется их кинетической стабильностью. Недавно этим методом разделены также некоторые диалкилдитиофосфаты и комплексы металлов с основаниями Шиффа и порфиринами.

Методики, используемые для разделения хелатов металлов на капиллярных колонках, практически идентичны применяемым для других высококипящих соединений. Наиболее удачные результаты получаются на колонках длиной 5—15 м с полисилоксановыми нанесенными или привитыми неподвижными фазами. Применяют ввод пробы как непосредственно в колонку, так и с делением потока. Детектирование осуществляют обычно посредством ПИД.

Описано разделение структурных изомеров трифторацетилацетонатов хрома и смешанно-лигандных комплексов хрома с ТФА и ГФА, а также ряда β -кетоаминатов меди и циклопентадиенильных соединений марганца и хрома на капиллярных колонках из нержавеющей стали с пористым слоем [95]. В качестве неподвижной фазы применяют дексил-300. Разделение трифторацетилацетонатов алюминия, бериллия, хрома и меди осуществлено на стеклянных и кварцевых капиллярных колонках длиной 5—15 м [96]. Авторы [97] разделили 25 изомерных β -дикетонатов хрома на кварцевой капиллярной колонке ($30 \text{ м} \times 0,32 \text{ мм}$) с силиконом SE-54.

Исследовано хроматографическое поведение трифторацетилацетонатов, пивалоилтрифторацетонатов и трифторацетилизовалерилметанатов алюминия, бериллия, хрома, меди, кобальта, железа и никеля на кварцевых капиллярных колонках с OV-101, OV-17 и SE-54 [98]. Удалось, в частности, разделить изомерные пивалоилтрифторацетонаты алюминия и хрома. Пределы обнаружения металлов при применении ПИД достигали $4 \cdot 10^{-14}$ — $2,2 \cdot 10^{-12}$ г.

Описана первая удачная попытка разделения β -дикетонатов РЗЭ на стеклянной капиллярной колонке [99]. Хелаты РЗЭ с ПТА разделяли на колонке ($9,5 \text{ м} \times 0,3 \text{ мм}$) с неподвижной фазой OV-17 при программированном увеличении температуры (15 К/мин) в интервале 175 — 250° . Удалось разделить смеси Sc—Lu—Er—La, Sc—Lu—Tm—Ho—La и другие. При применении более длинных колонок и использовании в качестве жидких фаз силиконов SE-30, OV-101 и SE-52 разделение ухудшалось.

Разделение ДАДТК иридия, палладия, свинца, кадмия, цинка, селена, родия, кобальта и мышьяка осуществлено на стеклянной капиллярной колонке ($7 \text{ м} \times 0,3 \text{ мм}$) с силиконом OV-101 при 190 — 255° [100]. Для детектирования применяли ПИД. Попытка использовать пирролиндитиокарбаминаты оказалась неудачной. Применение дипропил- и дибутилдитиокарбаминатов дало лучшие результаты [101]: удалось разделить хелаты селена, цинка, свинца и палладия при программированном увеличении температуры (20 К/мин) в интервале 170 — 245° . Каллибровочные графики сохраняли линейность в диапазоне $5 \cdot 10^{-8}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ г хелатов. При содержании в пробе менее $5 \cdot 10^{-8}$ г хелатов наблюдалась частичная необратимая сорбция в колонке.

В работе [102] изучено хроматографическое поведение ДТФЭДТК и диизобутилдитиокарбаминатов никеля, меди, цинка, кадмия, ртути(II), свинца(II) и кобальта(III). Разделение проводили на коротких (1 — 7 м) кварцевых и стеклянных капиллярных колонках внутреннего диаметра $0,30$ — $0,32 \text{ мм}$ с жидкими фазами OV-101, SP-2100 и FFAP при различных режимах программированного увеличения температуры. Наилучшие результаты были получены при использовании неполярных силиконовых жидких фаз. Частичное разложение в колонках отмечено только для хелатов цинка. Показана возможность газохроматографического определения следовых количеств названных металлов.

Позднее было описано определение никеля, меди и кобальта в виде диизобутилдитиокарбаминатов на капиллярных колонках (3 — $4 \text{ м} \times 0,3 \text{ мм}$) с силиконами SE-52 и SE-54 при программированном увеличении температуры от 220 до 270° (30 К/мин) [103]. Пределы обнару-

жения составляли $(2 \div 4) \cdot 10^{-11}$ г металлов. Метод использован для определения металлов в морской и водопроводной воде.

Авторы [96] хроматографировали различные летучие комплексы металлов, в том числе ДЭДТК и ДТФЭДТК цинка, меди, никеля, свинца и кобальта. Детектирование проводили с помощью ПИД, ЭЗД, ПФД и АФД. Разделение выполняли на кварцевых и стеклянных капиллярных колонках длиной 5—15 м с жидкими фазами SE-30, SE-52, SE-54, SP-2100, дексил-300 и карбовакс 20 М. Наилучшие результаты получены на силиконовых фазах и дексиле. С помощью ЭЗД (для ДТФЭДТК) и АФД (при детектировании по азоту) достигнута чувствительность $(0,2 \div 1,4) \times 10^{-12}$ г/с, с помощью ПФД (при детектировании по сере) — $(0,7 \div 1) \times 10^{-12}$ г/с.

Описано определение следовых количеств цинка, меди, кадмия, ртути, свинца и кобальта в виде ДТФЭДТК методом капиллярной газовой хроматографии при 90—250° на силиконе SE-30 с применением ПИД [104]. Хроматографическое поведение ДТФЭДТК таллия, ртути(II), кадмия, меди, кобальта, никеля, железа, свинца, индия, висмута, палладия и цинка на стеклянных и кварцевых капиллярных колонках с силиконом SE-54 и на капиллярной колонке с химически привитой фазой DB-5 изучено в работе [105]. Авторам удалось в одном опыте разделить комплексы таллия, цинка, меди, никеля, кадмия, палладия, кобальта, железа, индия, свинца и висмута.

Проведено хроматографирование малых количеств $((3 \div 12) \cdot 10^{-8}$ г) ДЭДТК и ДТФЭДТК цинка, кобальта, свинца, палладия, никеля и меди на короткой кварцевой капиллярной колонке (4,5 м \times 0,32 мм) с силиконом SE-54 [106]. В качестве детектора применяли ПИД. Кроме того, были исследованы дипропил- и диизобутилдитиокарбаминаты. Проводились также опыты на более длинной (15 м) колонке, причем температуру при программировании повышали до 320°. Для нефторированных хелатов удовлетворительные хроматограммы в большинстве случаев удалось получить только на короткой колонке, причем использование дипропильных и диизобутильных производных не давало никаких преимуществ. При разделении на длинной колонке удовлетворительные пики получались только для ДЭДТК цинка и никеля. Пик ДЭДТК висмута имел во всех случаях искаженную форму.

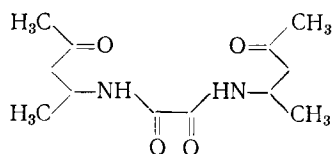
На капиллярных колонках были определены нанограммовые количества цинка, меди, никеля, палладия, кобальта, хрома и железа в виде ДТФЭДТК [107]. Металлы экстрагировали из водных растворов при pH 3,5 раствором лиганда в хлороформе. Пробу вводили в кварцевый капилляр (5 м \times 0,32 мм), установленный перед колонкой (15 м \times 0,32 мм) с полиметилсилоксановой жидкой фазой. Температуру колонки повышали по сложной программе в интервале 64—260°. В качестве внутренних стандартов использовали углеводороды C₂₀, C₂₄ или хелат палладия. Калибровочный график для хелата хрома был линейным в интервале $(0,2 \div 20) \cdot 10^{-9}$ г.

На стеклянной капиллярной колонке удалось разделить ДЭДТФ никеля(II), палладия(II) и платины(II) [80].

Авторы [108] определяли с помощью ПИД до $1 \cdot 10^{-9}$ г/мл хрома, никеля, меди, цинка, кадмия и кобальта в виде ДТФЭДТК. Использование ЭЗД позволило повысить чувствительность еще примерно на два порядка, однако применявшийся детектор не был приспособлен для работы с капиллярными колонками, вследствие чего наблюдалось сильное размывание пиков.

Описан метод определения малых количеств ДЭДТК меди и никеля на стеклянной капиллярной колонке (6 м \times 0,32 мм) с SE-52, отличающийся тем, что большую (10 мкл) пробу вводят в установленный перед колонкой дезактивированный стеклянный капилляр (5 м \times 0,32 мм) [109]. В качестве внутреннего стандарта использовали нормальный алкан C₂₂. Линейность градуировочного графика выдерживалась в интервале $(0,25 \div 10) \cdot 10^{-9}$ г хелата.

Исследовано поведение хелатов меди, никеля, палладия(II) и ванадила с рядом тетрадентатных β -кетоаминов, в том числе с лигандом нового типа (тетракетоном):



на кварцевых капиллярных колонках длиной 25 и 6,3 м (внутренний диаметр 0,32 мм) с жидкими фазами OV-101, OV-17, ПЭГ-20 м и химически привитыми фазами BP-1, BP-10, BP-20 при 150—240°, а также на насадочных колонках с силиконами SE-30, OV-3, OV-17, OV-25, OV-210 и дексилон-300 при 200° [110]. Наилучшие результаты были достигнуты на фазах OV-3 и OV-25. Для капиллярных колонок в качестве газа-носителя наиболее целесообразно применять водород, позволяющий работать с достаточно высокой эффективностью при больших скоростях потока. Пределы обнаружения для насадочных колонок с использованием ПИД достигали $(100-140) \cdot 10^{-9}$ г, а для капиллярных колонок — $(0,2 \div 2) \cdot 10^{-9}$ г хелата. При применении газа-носителя азота пределы обнаружения были примерно на порядок выше.

Позднее было исследовано поведение 17 хелатов меди, никеля, цинка, кадмия, платины, палладия и ванадила с рядом тетрадентатных β -кетоаминов и β -аминовинилтионов [111] на пяти различных капиллярных колонках. В числе прочих параметров определяли константы скорости разложения хелатов в колонках. Величина их колебалась в интервале $10^{-1}-10^{-3}$ с⁻¹ для относительно нестабильных аминovinилтионатов и достигала 10^{-5} с⁻¹ для прочных β -кетоаминатов. Определены также энтальпии растворения ряда хелатов в нескольких жидких фазах.

В работе [112] впервые описано газохроматографическое разделение комплексов никеля, меди, ванадила и кобальта(II) с этиопорфирином I и октаэтилпорфирином. Разделение проводили на кварцевой капиллярной колонке (6 м \times 0,3 мм) с силиконом OV-1 при программированном возрастании температуры от 60 до 300° и последующей выдержкой в изотермическом режиме. В аналогичных условиях удалось хроматографировать также порфириновые комплексы цинка, палладия(II), титанила и платины(II). Удовлетворительные результаты были получены при применении стеклянной колонки (10 м \times 0,3 мм) с жидкой фазой CP Sil S. Позднее было описано разделение комплексов кремния, алюминия, галлия, родия(III) и никеля с октаэтилпорфирином, этиопорфирином I и этиопорфирином III в таких же условиях [113]. Металлопорфириновые комплексы наименее летучи из всех применявшихся до сих пор в хроматографии комплексов металлов с органическими лигандами, и осуществить их разделение удалось только благодаря их исключительной термостойкости и использованию коротких капиллярных колонок. Правда, из-за трудности количественного перевода ионов металлов в порфириновые комплексы пока, по-видимому, нельзя говорить об использовании последних для практического анализа.

VI. ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ β -ДИКЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ В ПАРАХ ЛИГАНДА

Начатые в 1971 г. японскими авторами [114] исследования по газовой хроматографии β -дикетонатов металлов с применением газа-носителя, в который добавлены пары соответствующего β -дикетона (этот метод обычно не совсем правильно называют газовой хроматографией в парах лиганда — ГХПЛ), получили затем дальнейшее развитие. Так, описано определение методом ГХПЛ следовых количеств бериллия в

алюминия и его сплавах с магнием в виде трифторацетилацетоната [43]. Анализ проводили на стеклянной колонке ($90 \times 0,3$ см), заполненной 0,5% силикона SE-30 на стеклянных гранулах, при 130° . Газом-носителем служил аргон с добавкой 0,05% ТФА, детектирование осуществляли плазменным детектором с безэлектродным разрядом. Предел обнаружения достигал $1 \cdot 10^{-12}$ г бериллия. В работе [115] аналогичный метод был применен для определения следов меди и алюминия в металлургическом цинке.

В кратком сообщении [116] впервые описано полное разделение трифторацетилацетонатов четырех соседних РЗЭ (гадолиния, тербия, диспрозия и гольмия) на колонке со смесью 0,2% ПЭГ-20 М и 1,8% силикона OV-17 на хромосорбе W при 240° . Газом-носителем служил гелий с чрезвычайно высокой (10%) концентрацией паров ТФА, детектирование осуществляли катарометром. Длина колонки, к сожалению, в работе не указана.

Было также осуществлено разделение аддуктов гексафторацетилацетонатов радионуклидов РЗЭ с ТБФ и ТОФО на колонке ($2 \text{ м} \times 2,4 \text{ мм}$) с 2% полифенилового эфира или 3% дексила-300 на хромосорбе W [117]. Газ-носитель насыщали парами ГФА при 60° . Температуру колонки увеличивали по программе от 150 до 215° (8 К/мин). В работе приведена хроматограмма, свидетельствующая об удовлетворительном разделении аддуктов десяти РЗЭ на протяжении 8 мин.

В работе [118] изучено хроматографическое поведение хелатов никеля и ряда других металлов с ТФА в условиях ГХПЛ и описана методика определения никеля в стали. Определению мешали свинец, кадмий, теллур, молибден и вольфрам. Описано определение палладия в других металлах платиновой группы в виде трифторацетилацетоната с использованием метода ГХПЛ [119]. Применению ГХПЛ посвящены также работы [27, 120—122].

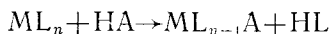
При хроматографировании хелата европия с ПТА в газе-носителе, содержащем пары ацетилацетона, наблюдался обмен лигандов с образованием менее летучих смешанных хелатов, содержащих анионы ПТА и АА [27]. Аналогичное явление было обнаружено и при хроматографировании аддукта β -дикетоната европия с ТБФ. Введение паров лиганда (ГФА) в газ-носитель ($1,6 \cdot 10^{-6}$ г/мл) позволило получить симметричные пики аддуктов гексафторацетилацетонатов америция, кюрия, европия, тербия и лютеция с ТБФ на колонке с 5% силикона SE-30 на хроматоне NAWDMCS при 205° [122]. Пределы обнаружения достигали $5 \cdot 10^{-8}$ г для америция и $3 \cdot 10^{-9}$ г для кюрия.

Описано раздельное определение методом ГХПЛ ионов марганца(II) и (III) в водных растворах в виде хелатов с ТФА [123]. Работа [124] посвящена изучению методом ГХПЛ трифторацетилацетонатов хрома, алюминия и железа. Добавка паров ТФА в газ-носитель улучшала калибровочные графики всех без исключения хелатов, даже наиболее стабильного хелата хрома.

VII. ПОВЕДЕНИЕ ХЕЛАТОВ МЕТАЛЛОВ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКЕ

Аномальные эффекты, наблюдающиеся при хроматографировании β -дикетонатов многих металлов, давно привлекают внимание исследователей. В числе этих эффектов — необратимая сорбция первых проб хелата в новой колонке, эффект «памяти» колонки, «исчезновение» в колонке малых проб хелата, аномальное уширение пиков и т. п. Эти явления подробно описаны, например, в монографии [18]. Березкин [125] показал, что подобные эффекты являются частными проявлениями общих закономерностей, типичных для хроматографического процесса, осложненного заметным необратимым или квазиобратимым хемосорбционным взаимодействием между разделяемыми компонентами и насадкой колонки. В случае комплексов металлов типа β -дикетонатов такое взаимодействие, по-видимому, преимущественно идет с отщепле-

нием от комплекса одного лиганда с образованием молекулы свободного β -дикетона и сопровождается пришивкой остатка комплекса к матрице (твердому носителю или жидкой фазе):



где М — металл, L — лиганд, Н — подвижный водород, А — матрица, HL — свободный β -дикетон.

Эта гипотеза, выдвинутая уже довольно давно [18], впервые была экспериментально подтверждена в работе [126], где показано, что динивалоилметанаты РЗЭ сорбируются в колонке в виде катионных комплексов, содержащих две молекулы лиганда.

Упомянутые выше аномальные эффекты подробно исследованы на примере трифторацетилацетоната меди(II) [127, 128]. Изучение распределения сорбированного хелата меди по колонке с применением радиоизотопа ^{64}Cu показало, что сорбция зависит от количества введенного хелата, содержания жидкой фазы, природы твердого носителя и жидкой фазы и температуры. Отмечена значительная сорбция хелата тампонами из стеклянной ваты и фторопластового волокна, фиксирующими насадку в колонке. Сорбция хелата в колонке имеет частично обратимый характер.

Позднее было опубликовано аналогичное исследование, посвященное хроматографическому поведению в колонке ди(трифторэтил)дитиокарбамината цинка [129], которое проводилось с применением радиоизотопа ^{65}Zn . Авторы также отмечают заметную сорбцию хелата на стеклянной, кварцевой и тефлоновой вате и указывают, что наилучшие результаты дает применение в качестве тампона металлической сетки. Для уменьшения сорбционных эффектов рекомендовано использовать не насадочные, а стеклянные и кварцевые капиллярные колонки.

Процессы взаимодействия β -дикетонатов металлов с насадкой и между собой, происходящие в колонке при хроматографировании хелатов двух разных металлов, изучены методом моделирования на ЭВМ [130]. Аномальные эффекты, связанные с сорбцией аддуктов гексафторацетилацетонатов америция, кюрия и некоторых РЗЭ, описаны также в работе [122].

Аналогичные аномальные эффекты наблюдались при хроматографировании β -дикетонатов меди и железа на кварцевых капиллярных колонках с различными жидкими фазами. Отмечено также частичное окисление в колонке хелата ванадия(III) с образованием хелата ванадила. Интересно, что при замене газа-носителя азота на водород разложение хелатов в колонке увеличивалось. Аномальному поведению β -дикетонатов металлов в хроматографических колонках посвящена также работа [132].

VIII. ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ МЕТАЛЛОВ

Из изложенного материала видно, что прошедший 11-летний период отмечен значительным прогрессом в области применения газовой хроматографии для практического определения следовых количеств металлов. Правда, предельная чувствительность метода почти не улучшилась — предел обнаружения большинства металлов лежит на уровне 10^{-11} — 10^{-13} г в пробе, что связано с отсутствием заметного повышения чувствительности хроматографического детектирования вообще. Однако перечень определяемых с высокой чувствительностью элементов существенно расширился в результате использования новых летучих комплексов и применения капиллярных колонок.

Ниже приведена сводная таблица, характеризующая современные возможности газовой хроматографии в этой области.

**Пределы обнаружения (*m*) металлов в виде летучих комплексов
методом газовой хроматографии**

Металл	<i>m</i> ·10 ¹⁰ , г	Ссылки	Металл	<i>m</i> ·10 ¹⁰ , г	Ссылки
Be	0,0004	[133]	Ru	0,0024	[52]
Al	0,009	[134]	Rh	0,01**	[73]
Sc	0,03*	[135]	Pd	0,005**	[73]
V	0,085*	[135]	Ir	0,04**	[73]
Cr	0,00001	[34]	Pt	0,005**	[73]
Mn	500	[131]	Au	0,05**	[73]
Fe	0,13*	[135]	P3Э	200—300	[138]
Co	0,1	[136]	Cd	40	[63]
Ni	0,007	[137]	Tl	100	[105]
Cu	0,001	[137]	Pb	60	[63]
Zn	30	[63]	Hg	30	[63]
Ga	0,027*	[135]			

* Чувствительность детектирования, *m*'·10¹⁰ г/с.

** Вычислено на основании указанного в работе предельного разбавления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kuwamoto T.//Kagaku (Chemistry) (Japan). 1975. V. 30. P. 727.
2. Mijazaki M.//Kagaku no ryoiki (J. Japan Chem.). 1976. V. 30. P. 144.
3. Burgett C.//Sepr. and Purific. Methods. 1976. V. 5. P. 1.
4. Uden P., Henderson D.//Analyst. 1977. V. 102. P. 889.
5. Соколов Д. Н.//Успехи химии. 1977. Т. 46. С. 740.
6. Uden P.//Proc. Anal. Div. Chem. Soc. 1978. V. 15. P. 4.
7. Schwedt G.//Top. Curr. Chem. 1979. V. 85. P. 159.
8. Другов Ю. С.//Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. С. 559.
9. Pathi P., Pande S.//Chem. Era. 1982. V. 18. P. 1.
10. Pathi P., Pande S.//Metals and Miner. Rev. 1982. V. 21. P. 51.
11. Maslovska J., Starzynski S.//Wiad. Chem. 1982. V. 36. P. 669.
12. Neeb R.//Pure and Appl. Chem. 1982. V. 54. P. 847.
13. Nickless G.//J. Chromatogr. 1984. V. 313. P. 129.
14. Uden P.//Ibid. 1984. V. 313. P. 3.
15. Голубцова В. Ю., Муравьева И. А., Мартыненко Л. И.//Теоретическая и прикладная химия β-дикетонатов металлов. М.: Наука, 1985. 173 с.
16. Uhlemann E., Morgenstern R.//Z. Chem. 1977. V. 17. P. 405.
17. Другов Ю. С.//Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. С. 585.
18. Соколов Д. Н. Газовая хроматография летучих комплексов металлов. М.: Наука, 1981. 123 с.
19. Шведт Г. Хроматографические методы в неорганическом анализе. М.: Мир, 1984. 254 с.
20. Михайленко В. П., Середа И. П., Король А. И.//Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. С. 862.
21. Maslovska J., Starzynski S.//Chromatographia. 1983. V. 17. P. 418.
22. Maslovska J., Starzynski S.//Mikrochim. acta. 1984. V. 1 (5—6). P. 487.
23. Рыбакова Б. А., Бондаренко М. А.//Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. С. 1428.
24. Астапова Т. И., Фролова О. Д., Кутепова А. И., Овсянникова Л. В.//Там же. 1984. Т. 39. С. 2179.
25. Голубцова В. Ю. и др.//Журн. неорганической химии. 1981. Т. 26. С. 933.
26. Спицын В. И. и др.//Там же. 1982. Т. 27. С. 853.
27. Давыдов А. В., Федосеев Е. В., Травников С. С., Мясоедов Б. Ф.//Радиохимия. 1980. № 4. С. 529.
28. Соколов Д. Н., Нестеренко Г. Н.//Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. С. 2377.
29. Соколов Д. Н., Нестеренко Г. Н.//β-Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1978. С. 81.
30. Jambor L., Sievers R.//Proc. XVIII Int. Conf. on Coordination Chemistry. San Paulo, 1977. P. 172.
31. Kito A., Nakane M., Mijake V.//Bunseki Kagaku. 1978. V. 27. P. 7.
32. Dilli S., Patsalides E.//J. Chromatogr. 1979. V. 176. P. 305.
33. Нестеренко Г. Н., Соколов Д. Н.//Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. С. 1958.
34. Buchtela K., Grass F., Muller G.//J. Chromatogr. 1975. V. 103. P. 141.
35. Lo J., Yeh S.//J. Chromatogr. Sci. 1980. V. 18. P. 359.
36. Hachey G., Blais J., Klein P.//Anal. Chem. 1980. V. 52. P. 1131.
37. Brubaker G., Romberger J.//Inorg. Chem. 1980. V. 19. P. 1087.
38. Bendig U., Stenner H., Kettrup A.//Z. anal. Chem. 1981. V. 309. S. 370.
39. Волков С. В., Миропольская Л. Е., Мельникова Л. А., Мазуренко Е. А.//Укр. хим. журн. 1983. Т. 49. С. 682.
40. Михайленко В. П., Середа И. П.//Теоретическая и прикладная химия β-дикетонатов металлов. М.: Наука, 1985. С. 197.
41. Komiya K., Hayami T., Kawaguchi S.//J. Hyd. Chem. (Japan). 1975. V. 21. P. 3.

42. Kuo Ching-Jui, Lin Ije-Heng, Shih Jeng-Shang, Yeh Yu-Chal//J. Chromatogr. Sci. 1982. V. 20. P. 455.
43. Sakamoto T., Okada M., Kawaguchi H., Mizuike A.//Bunseki kagaku. 1976. V. 25. P. 85.
44. Gosink T.//Anal. Chem. 1975. V. 47. P. 165.
45. Солодов Д. Н., Нестеренко Г. Н.//Завод. лаб. 1976. Т. 42. С. 1172.
46. Dilli S., Patsalides E.//Anal. chim. acta. 1981. V. 128. P. 101.
47. Lovett R., Lez G.//Environ. Sci. and Technol. 1976. V. 10. P. 67.
48. Black M., Stevers R.//Anal. Chem. 1976. V. 48. P. 1872.
49. Wolf W.//Ibid. 1976. V. 48. P. 1717.
50. Tanaka H., Nakano T., Kanazawa Y.//Bunseki Kagaku, 1983. V. 32. P. 740.
51. Hawn G., Talley C., Brown A.//Anal. chim. acta. 1981. V. 127. P. 223.
52. Prescott S., Risby T.//Anal. Chem. 1978. V. 50. P. 562.
53. Большова Т. А., Никитин Ю. С., Шаповалова Е. Н., Вирясов М. Б.//Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. С. 1786.
54. O'Brien T., O'Laughlin J.//Talanta. 1976. V. 23. P. 805.
55. Мазуренко Е. А., Бублик Ж. Н., Волков С. В.//β-Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1978. С. 90.
56. Hellmuth K., Mirzai H.//Z. anal. Chem. 1985. B. 321. S. 49.
57. Hellmuth K., Mirzai H.//Ibid. P. 124.
58. D'Ascenzo G., Wendlandt W.//J. Therm. Anal. 1969. V. 1. P. 423.
59. Tavarlidis A., Neeb R.//Z. anal. Chem. 1976. B. 282. S. 17.
60. Krupcik J., Garaj J., Holotik S., et al.//J. Chromatogr. 1975. V. 112. P. 189.
61. Tavarlidis A., Neeb R.//Naturwiss. 1976. B. 63. S. 146.
62. Tavarlidis A., Neeb R.//Z. anal. Chem. 1976. B. 282. S. 17.
63. Ahmad M., Aziz A.//J. Chromatogr. 1978. V. 152. P. 542.
64. Radecki A., Halkiewicz J., Grzybowski J., Lamparczyk H.//Ibid. 1978. V. 151. P. 259.
65. Radecki A., Halkiewicz J.//Ibid. 1980. V. 187. P. 363.
66. Krupcik J., Lecler A., Masaryk J., Garaj J.//Ibid. 1979. V. 171. P. 604.
67. Joshi A., Neeb R.//Z. anal. Chem. 1980. B. 303. S. 389.
68. Филатова А. А., Бырько В. М.//Химические методы анализа промышленных материалов. М., 1983. С. 143; РЖХим. 1983, 15Г154.
69. Schaller H., Neeb R.//Z. anal. Chem. 1986. B. 323. S. 469.
70. Meyer A., Neeb R.//Ibid. 1982. B. 113. S. 221.
71. Филатова А. А.//Материалы конференции молодых ученых. Хим. фак-т МГУ. М., 1983. С. 175.—Деп. в ВИНТИ 28.12.1983, № 7085-83.
72. Chovancova J., Krupcik J., Garaj J.//Coll. Czech. Chem. Commun. 1984. V. 49. P. 197.
73. Kritsotakis K., Tobschall H.//Z. anal. Chem. 1985. B. 320. S. 152.
74. Halkiewicz J., Lamparczyk H., Radecki A.//Ibid. 1985. V. 320. P. 577.
75. Carvojal N., Zienius R.//J. Chromatogr. 1986. V. 355. P. 107.
76. Kleinmann A., Neeb R.//Z. anal. Chem. 1977. B. 285. S. 107.
77. Flegler B., Gemmer-Colos V., Deneks A., Neeb R.//Talanta. 1979. V. 26. P. 761.
78. Yoshida K., Shimoishi Y., Toei K.//Bunseki Kagaku. 1982. V. 31. P. 276.
79. Cardwell T., Marriott P., McDonough P.//J. Chromatogr. 1980. V. 193. P. 53.
80. Marriott P., Cardwell T.//Ibid. 1982. V. 234. P. 157.
81. Uden P., Waldmen B.//Anal. Lett. 1975. V. 8(2). P. 91.
82. Kito A., Nakane M., Miyake Y.//Bull. Govt. Ind. Inst. Osaka. 1977. V. 28. P. 225.
83. Kito A., Nakane M., Miyake Y.//Ibid. 1979. V. 30. P. 291.
84. Dilli S., Patsalides E.//J. Chromatogr. 1977. V. 130. P. 251.
85. Dilli S., Patsalides E.//Anal. chim. acta. 1981. V. 128. P. 109.
86. Dilli S., Maitra A.//J. Chromatogr. 1983. V. 254. P. 133.
87. Dilli S., Maitra A., Patsalides E.//Ibid. 1985. V. 318. P. 350.
88. Dilli S., Patsalides E.//Ibid. 1983. V. 270. P. 354.
89. Lau O. W., Stephen W. I.//Anal. chim. acta. 1986. V. 180. P. 417.
90. Баженова Л. И., Пашкевич К. И., Кириченко В. Е., Айзикович А. Я.//Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. С. 410.
91. Кириченко В. Е., Баженова Л. И., Никольская А. Л., Пашкевич К. И.//Там же. 1982. Т. 37. С. 289.
92. Пашкевич К. И., Баженова Л. И., Кириченко В. Е., Бусыгин И. Г.//Там же. 1985. Т. 40. С. 1694.
93. Пашкевич К. И., Баженова Л. И., Кириченко В. Е.//Теоретическая и прикладная химия β-дикетонатов металлов. М.: Наука, 1985. С. 207.
94. Patsalides E., Stevenson B., Dilli S.//J. Chromatogr. 1979. V. 173. P. 321.
95. Uden P., Henderson D., DiSanzo F., Lloyd R.//Ibid. 1980. V. 196. P. 403.
96. Sucre L., Jennings W.//High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun. 1980. V. 3. P. 452.
97. Sievers R., Brooks K.//Proc. IX Int. Mass Spectroscopy Conf. Vienna, 1982. Part C. P. 527.
98. Wang Shuh-Kong, Xu Fu-Zheng, Li Cong et al.//Хуасюэ сюэбао (Acta chim. sin.). 1985. V. 43. P. 518.
99. Wang S., Wu X.//New Frontiers Rare Earth Science and Applications. Proc. Int. Conf. Beijing, 1985. V. 1. P. 569.
100. Riekkola M., Makitie O., Sundberg M.//Kemika-Kemi. 1979. V. 6. P. 525.
101. Riekkola M.//Mikrochim. acta. 1982. V. 1. P. 327.
102. Riekkola M.//Ibid. 1983. V. 2. P. 381.
103. Riekkola M., Juntto S.//Ibid. 1985. V. 3. P. 265.

104. Hartmetz G., Neeb R., Borneff J.//Naturwiss. 1981. B. 68. S. 477.
105. Hartmetz G., Scollary G., Meierer H. et al.//Z. anal. Chem. 1982. B. 313. S. 309.
106. Meierer H., Neeb R.//Ibid. 1983. B. 315. S. 422.
107. Scheller H., Neeb R.//Ibid. 1985. B. 320. S. 658.
108. Scheller H., Neeb R.//Ibid. 1986. B. 323. S. 473.
109. Termonia M., Walravens J., Vandegans J., Neve C.//J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun. 1986. V. 9. P. 357.
110. Patsalides E., Robards K.//J. Chromatogr. 1985. V. 350. P. 353.
111. Patsalides E., Robards K.//Ibid. 1986. V. 357. P. 49.
112. Marriott P., Gill P., Eglinton G.//Ibid. 1982. V. 236. P. 395.
113. Marriott P., Gill P., Eglinton G.//Ibid. 1982. V. 249. P. 291.
114. Fujinaga T., Kuwamoto T., Murai S.//Talanta. 1971. V. 18. P. 429.
115. Sakamoto T., Kawaguchi H., Mizuike A.//J. Chromatogr. 1976. V. 121. P. 383.
116. Fujinaga T., Kuwamoto T., Kimoto T.//Talanta. 1976. V. 23. P. 753.
117. Greulich N., Hickmann U., Trautmann N., Herrmann G.//Z. anal. Chem. 1986. B. 323. S. 839.
118. Fujinaga T., Kuwamoto T., Sugiura K.//Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 1980. V. 58. P. 201.
119. Sugiura K.//Bunseki kagaku. 1982. V. 31. P. 235.
120. Давыдов А. В., Мясоедов Б. Ф., Федосеев Е. В., Травников С. С.//XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Реф. докл. и сообщ. М., 1981. Т. 1. С. 187.
121. Fedoseev E., Travnikov S., Davydov A., Mjasoedov B.//Radiochem. and Radioanal. Lett. 1982. V. 51. P. 271.
122. Федосеев Е. В., Травников С. С., Давыдов А. В., Мясоедов Б. Ф.//Радиохимия. 1983. № 4. С. 450.
123. Fujinaga T., Kuwamoto T., Sugiura K., Matsubara N.//Anal. chim. acta. 1982. V. 136. P. 175.
124. Siu M., Fraser M., Berman Sh.//J. Chromatogr. 1983. V. 256. P. 455.
125. Березкин В. Г. Газо-жидко-твердофазная хроматография. М.: Химия, 1986. 112 с.
126. Магазеева Н. В., Мартыненко Л. И., Муравьева И. А. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 8. С. 1813.
127. Соколов Д. Н., Давыдов А. В., Прокофьев С. Ю. и др.//Строение, свойства и применение β-дикетонатов металлов. М.: Наука, 1978. С. 109.
128. Sokolov D., Davydov A., Prokofyev S. et al.//J. Chromatogr. 1978. V. 155. P. 241.
129. Meierer H., Neeb R.//Z. anal. Chem. 1983. B. 313. S. 121.
130. Соколов Д. Н., Гурарий В. П., Давыдова Л. Б.//Теоретическая и прикладная химия β-дикетонатов металлов. М.: Наука, 1985. С. 188.
131. Dilli S., Miller S., Robards K.//J. Chromatogr. 1985. V. 324. P. 75.
132. Михайленко В. П., Середа И. П., Король А. Н.//Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. С. 2260.
133. Eisentraut K., Griest D., Sievers R.//Anal. Chem. 1971. V. 43. P. 2003.
134. Соколов Д. Н., Нестеренко Г. Н., Голубева Л. К.//Завод. лаб. 1973. Т. 39. С. 939.
135. Dagnall R., West T., Whitehead P.//Analyst. 1973. V. 98. P. 647.
136. Lui Liangbin, Lui Jinchun, Cheng Jieke//Fenxi huaxue (Anal. Chem.). 1984. V. 12. P. 439.
137. Uden P., Henderson D., Kamalizad A.//J. Chromatogr. Sci. 1974. V. 12. P. 591.
138. Burgett C., Fritz J.//Talanta. 1973. V. 20. P. 363.

Отделение института
химической физики
АН СССР, Черноголовка