

Н. К. РУДНЕВСКИЙ, Д. А. ВЯХИРЕВ, В. Т. ДЕМАРИН.
М. В. ЗУЕВА, А. И. ЛУКЬЯНОВА

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

(Представлено академиком Г. Г. Десятых 7 IV 1975)

В ходе развития газовой хроматографии было предложено большое количество различных методов детектирования ⁽¹⁾. В качестве детекторов начинает также широко применяться ряд других приборов физико-химического анализа: масс-спектрометры, и.-к. и у.-ф. спектрофотометры ⁽²⁾. В последнее время среди спектральных аналитических методов всеобщее признание получила атомно-абсорбционная спектроскопия ⁽³⁾.

Работ по использованию атомно-абсорбционного метода в комбинации с хроматографией очень мало ^(4, 5), хотя перспективность соединения этих двух методов очевидна: простота соединения хроматографической колонки с атомизатором, высокая чувствительность атомно-абсорбционной спектроскопии, доступность и несложность обслуживания аппаратуры.

В настоящей работе осуществлено комбинирование газо-жидкостной хроматографии и атомно-абсорбционной спектроскопии при хроматографическом определении примеси хлорида сурьмы в хлориде галлия.

Схема установки приведена на рис. 1. Установка состояла из хроматографа «Цвет-4», переоборудованного для работы с хлоридами ⁽⁶⁾, и атомно-абсорбционного спектрофотометра, собранного на базе монохроматора СФ-4. Соединение хроматографической колонки с атомизатором осуществлялось при помощи обогреваемой капиллярной стеклянной трубки. Хлориды галлия и сурьмы вводились в испаритель через дозатор в виде отрезка калиброванного капилляра.

Хроматографическое разделение хлоридов сурьмы и галлия проводилось на колонках с сравнительно низким процентом (от 1 до 5%) неподвижных фаз политрифторхлорэтилена марки Кел-Ф-3 и фторсиликоновой смолы марки СКТФТ-50х. В качестве носителя был выбран полихром-1, обработанный по методике ⁽⁷⁾. Для характеристики раздельной способности и эффективности предлагаемых хроматографических колонок из экспериментальных данных было рассчитано (табл. 1) число теоретических тарелок N , коэффициент селективности K_s , критерий разделения K_1 . По данным времени удерживания при различных температурах (100—150° С) были найдены энтальпии растворения хлоридов галлия и сурьмы для Кел-Ф-3 и СКТФТ-50х. Значения энтальпий растворения также приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что хроматографическое разделение системы хлорид галлия — хлорид сурьмы лучше проводить с применением в качестве неподвижной фазы Кел-Ф-3 (1% от веса носителя).

Детектирование проводилось катарометром и по атомным спектрам поглощения с записью двух хроматограмм. При атомно-абсорбционном детектировании запись хроматограммы проводилась с использованием ламп в. ч. на галлий и сурьму по линиям Ga 287,4 нм, Sb 217,6 нм. Регистрация абсорбции проводилась интегральным методом ⁽⁸⁾ в течение всего промежутка времени поступления $SbCl_3$ в атомизатор. Величина Q (оптическая плотность $\times$ время поступления) измерялась по площади пиков.

Атомизатором служила кварцевая горелка с размером щели $0,5 \times 70$ мм или графитовый атомизатор, подогреваемый электрическим током. При использовании атомизации ацетилено-воздушного пламени хроматографируемое вещество потоком газа-носителя подавалось в смесительную камеру горелки, а затем в смеси с воздухом и ацетиленом поступало в пламя.

Был использован также непламенный способ атомизации. С этой целью нами был сконструирован атомизатор, схема которого приведена на рис. 2. Атомизатор представлял собой графитовый стержень перемен-

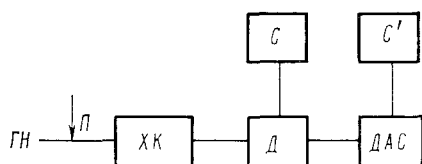


Рис. 1

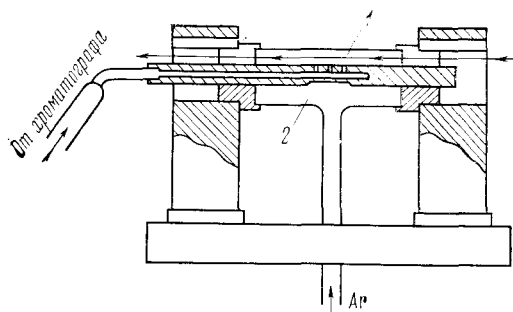


Рис. 2

Рис. 1. Схема установки. ГН — газ-носитель; П — пробирка; ХК — хроматографическая колонка; Д — детектор; С, С' — самописцы; ДАС — дополнительная аналитическая система

Рис. 2. Графитовый атомизатор. 1 — графитовая трубка; 2 — кварцевая камера

ного диаметра (от 6 мм на концах до 3 мм в средней части) и длиной 80 мм. С одного конца в стержне был просверлен канал длиной 60 мм и диаметром 1,5 мм. Для выхода пробы в средней, узкой части стержня перпендикулярно каналу было просверлено 12 отверстий диаметром 0,5 мм. Атомизатор крепился с помощью графитовых втулок в массивных стойках из нержавеющей стали. Закрепленный атомизатор помещался в кварцевой цилиндрической камере, которая имела отвод для подачи аргона

Таблица 1

Критерий селективности K_s , критерий разделения K_1 , энтальпии растворения для хлоридов галлия и сурьмы

Фаза	Количество фазы, %	Компонент	K_1	K_s	ΔH , ккал/моль
Кел-Ф-3	1	$SbCl_3$	0,64	0,37	2,6
		$GaCl_3$	0,45	0,37	3,5
СКТФТ-50х	1	$SbCl_3$	0,36	0,22	4,4
		$GaCl_3$	0,33	0,22	5,5

на. Анализируемая проба вместе с потоком газа-носителя через обогреваемый до $150^\circ C$ переход стекло — ковар подавалась в графитовый атомизатор. Нагрев атомизатора производился электрическим током, температура контролировалась оптическим пирометром и равнялась 2000° , скорость подачи аргона 1 л/мин. Свет от лампы ВСБ-2 пропусклся через прорези в графитовых втулках над графитовым стержнем.

При пламенном способе атомизации чувствительность определения хлорида сурьмы в хлориде галлия составляла $8 \cdot 10^{-8}$ г на 1% света в течение 1 сек. Использование графитового атомизатора дает возможность повысить чувствительность до $5 \cdot 10^{-9}$ г на 1% света в течение 1 сек. Средняя квадратичная ошибка определения для содержания сурьмы $8 \cdot 10^{-8}$ г равнялась 5%. Чувствительность (вес. %) определения хлорида

сурьмы в хлориде галлия определялась экспериментально из калибровочных кривых по 2 σ -параметру для разных детекторов: катарометр $2 \cdot 10^{-4}$, ацетилено-воздушное пламя $5 \cdot 10^{-3}$, графитовый атомизатор $3 \cdot 10^{-4}$.

Из приведенных данных следует, что применение атомной абсорбции для детектирования в газовой хроматографии дает возможность значительно повысить чувствительность определения примесей в твердых хлоридах, для которых применение других детекторов, кроме катарометра, затруднительно. С другой стороны, использование газовой хроматографии для разделения примеси и основного вещества дает возможность устранить необходимость предварительной химической подготовки при атомно-абсорбционном анализе.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
20 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Бражников, Дифференциальные детекторы для газовой хроматографии, М., «Наука», 1974. ² Дж. Уотсон, С. Фриман, Г. Холл, В кн.: Методы-спутники в газовой хроматографии, М., «Мир», 1972. ³ Б. В. Львов, Атомно-абсорбционный спектральный анализ, «Наука», 1966. ⁴ Д. А. Вяхирев, В. Т. Демарин и др., ДАН, т. 215, 855 (1974). ⁵ S. E. Manahan, D. R. Jones, Anal. Lett., v. 6, № 8, 745 (1973). ⁶ Н. Х. Аглиулов, И. А. Зеляев и др., Тр. по химии и химич. технол., Горький, в. 3, 66 (1973). ⁷ В. И. Мишин, Е. Д. Добычин, ЖНХ, № 7, 1584 (1970). ⁸ Б. В. Львов, Д. А. Кацков, Г. Г. Лебедев, Журн. прикл. спектроскоп., т. 9, 558 (1968).