

УДК 543.544:541.49

## ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕТАЛЛОВ В ВИДЕ ЛЕТУЧИХ КОМПЛЕКСОВ

*Д. Н. Соколов*

Рассмотрено применение газохроматографических методов анализа металлов. Основное внимание уделено изучению газохроматографических свойств соединений металлов с различными производными  $\beta$ -дикетонов, а также комплексов с тиокетонами и производных  $\beta$ -кетонминов. Рассмотрены попытки осуществить газохроматографическое разделение редкоземельных элементов и высокочувствительные газохроматографические методы определения следов металлов (бериллия, алюминия, хрома и др.).

Библиография — 78 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

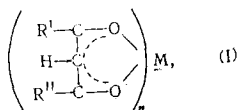
I. Введение	740
II. Комплексы с $\beta$ -дикетонами	741
III. Летучие комплексы с O, S- и O, N-содержащими лигандами	744
IV. Другие летучие соединения металлов	745
V. Газохроматографический анализ следов металлов	746
VI. Поведение хелатов металлов в хроматографической колонке	747

### I. ВВЕДЕНИЕ

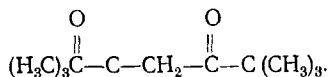
Обзор охватывает период с конца 1970 по начало 1975 г. За это время опубликовано более семидесяти работ по газовой хроматографии летучих соединений металлов, в том числе несколько обзоров<sup>1-7</sup> и одна монография<sup>8</sup>. За последнее пятилетие заметны некоторые изменения в общем подходе к проблеме. Если до 1970 г. работы в этой области часто носили характер предварительных исследований, то теперь возможности метода прояснились и цели стали более определенными. Большая часть работ представляет собой сравнительные исследования хроматографических свойств летучих комплексов металлов, объединенных общим признаком (обычно это либо комплексы ряда металлов с одним и тем же лигандом, либо, напротив, ряда лигандов с одним и тем же металлом). Авторы таких работ обычно пытаются найти или новые, с лучшими свойствами, летучие комплексы металлов, которые уже хроматографировались, или летучие соединения тех металлов, которые ранее вообще не удавалось хроматографировать. Для оценки летучести комплексов широко применяется метод термогравиметрического анализа (ТГА). Особую группу составляют работы, посвященные газохроматографическому разделению редкоземельных элементов (РЗЭ). Возросло число статей по практическому применению газовой хроматографии хелатов металлов (бериллия, алюминия, хрома и других) для определения следов этих элементов. Наконец, несколько работ посвящено изучению специфического поведения хелатов металлов в хроматографических колонках.

II. КОМПЛЕКСЫ С  $\beta$ -ДИКЕТОНАМИ1. Простые  $\beta$ -дикетонаты

Большое число работ посвящено дальнейшему изучению  $\beta$ -дикетонатов металлов типа



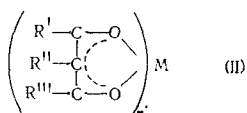
где  $n$  — заряд иона металла. За последние годы список исследованных комплексов заметно расширился. Несколько снизился интерес исследователей к популярным ранее производным гексафторацетилацетона (ГФА) и 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметил-4,6-октандиона (ГДО); зато возросло число работ по исследованию  $\beta$ -дикетонатов, не содержащих фтора, в особенности производных дипивалоилметана (ДПМ)



В работах<sup>9, 10</sup> методом ТГА изучена летучесть и исследовано хроматографическое поведение хелатов 25 металлов с ДПМ, в том числе ряда РЗЭ, никеля (II), кобальта (II) и цинка (II). В большой статье Кувамото<sup>11</sup>, посвященной исследованию комплексов хрома (III), алюминия (III), железа (III), палладия (II), меди (II), никеля (II), циркония (IV), ряда РЗЭ, уранила (II) и тория (IV) с разнообразными  $\beta$ -дикетонами, большое внимание также уделено хелатам с ДПМ. В частности, методом ТГА показано, что из перечисленных металлов только хелаты неодима (III) и циркония (IV), а также натрия (I) частично разлагаются при возгонке, а все остальные возгоняются без разложения.

Авторами<sup>11</sup> изучены также многочисленные хелаты металлов с ацетилацетоном (АА), ГФА, трифторацетилацетоном (ТФА) и другими  $\beta$ -дикетонами. Следует отметить, что в этой работе впервые получена хроматограмма хелата цинка (II) с ДПМ.

Исследования газохроматографических свойств комплексов бериллия, алюминия, скандия, ванадила (II), хрома (III), железа (III), меди (II) и марганца (II) с теноилтрифторацетоном (ТТФА)<sup>12</sup> и бериллия, алюминия, железа (III), индия, хрома (III), кобальта (III), тория (IV) и ряда РЗЭ с пивалоилтрифторацетоном (ПТА)<sup>13</sup> в основном лишь подтвердили уже известные закономерности и не дали принципиально новых результатов, если не считать впервые полученной хроматограммы хелата церия (IV) с ПТА<sup>13</sup>. То же относится и к работе<sup>14</sup>, где подробно исследованы хелаты алюминия, галлия и индия с АА и его алкильными производными, ГФА, бензоилтрифторацетоном, фурилтрифторацетоном и ТТФА. В работах<sup>11, 14, 15</sup> впервые исследовано хроматографическое поведение хелатов ряда металлов (в частности бериллия, алюминия, хрома и меди) с алкилзамещенными  $\beta$ -дикетонами типа



К сожалению, оказалось, что введение вместо водорода любого алкильного радикала в качестве  $\text{R}^{\text{II}}$  снижает летучесть комплекса и тем самым ухудшает его газохроматографические свойства, так как термостойкость

при этом, по-видимому, не увеличивается. Возможно, введение в качестве  $R''$  фторзамещенных радикалов могло бы дать более интересные результаты, однако пока такие хелаты не исследованы.

## 2. Комплексы со смешанными лигандами

За последние годы значительно увеличилось число работ по газовой хроматографии комплексов металлов со смешанными лигандами, а именно фторированных  $\beta$ -дикетонатов, содержащих также одну или две молекулы нейтральных доноров типа диметилформамида (ДМФ), диметилсульфоксида (ДМСО), трибутилфосфата (ТБФ), диэтиламина (ДЭА) и пр. В работе<sup>16</sup> исследовано газохроматографическое поведение комплексов никеля (II) и кобальта (II) с ТФА и ДМФ состава  $ML_2 \cdot 2DMF$  (где  $L$  — однозарядный анион лиганда). Авторам удалось количественно определить до 0,2 мг каждого комплекса, причем разделение проводилось при невысокой (100° С) температуре. Описана также газовая хроматография летучих смешанных комплексов цинка состава  $ZnL_2 \cdot A$ , где  $A$  — молекула три- $n$ -бутилфосфата (ТБФ) или 3- $n$ -бутилфосфиноксида (ТБФО)<sup>17</sup>. Кроме того, в этой же работе исследовано газохроматографическое поведение смешанных хелатов цинка с ТФА и  $\gamma$ -пиколином и с АА и  $\alpha, \alpha$ -дипиридилем. Наилучшие результаты были получены с хелатом состава  $ZnL_2 \cdot TBF$ .

Смешанные комплексы уранила и тория (IV) с ГФА и дибутилсульфоксидом (ДБСО) состава  $UO_2L_2 \cdot DBSO$  и  $ThL_4 \cdot DBSO$  исследованы в работе<sup>14</sup>, а комплексы аналогичного состава с 1,1,1,2,2,6,6,7,7,7-декафтор-3,5-гептандионом (ДФГДО), ГФА и ТФА с нейтральными донорами (ДБСО, ТБФ и ТБФО) — в работе<sup>18</sup>. Наилучшие результаты были получены с ГФА и ДБСО; при использовании этих комплексов удалось определять в растворах уран и торий в концентрациях 1—120 мг/мл с относительной ошибкой менее 10%. Предельное разбавление для урана и тория составляло соответственно 0,6 и 0,4 мг/мл.

Жакело и Тома<sup>19</sup> хроматографировали смешанные комплексы Ni(II) и Co(II) с ТТФА и ДЭА состава  $ML_2 \cdot 2DEA$ , однако форма полученных пиков оставляет желать лучшего. Кроме того, разделить никель и кобальт не удавалось, так как время удерживания обоих комплексов почти совпадало. Интересно отметить, что для улучшения хроматограммы авторы применили обработку твердого носителя КОН. По-видимому, в газовой хроматографии хелатов металлов этот прием используется впервые.

Свойства комплексов Fe(II) и Fe(III) с ГФА и ТБФ и их хроматографическое поведение подробно исследованы в работе<sup>20</sup>. Обнаружено, что Fe(II) образует комплекс состава  $FeL_2 \cdot 2TBF$ , а Fe(III) —  $FeL_3$  и  $FeL_3 \cdot TBF$ , причем в последнем случае один из анионов ГФА ( $L^-$ ) выступает в роли монодентатного лиганда. В процессе хроматографирования соединение  $FeL_2 \cdot 2TBF$  в газовой фазе диссоциирует, а трехвалентное железо, входящее в состав комплекса  $FeL_3 \cdot TBF$ , в хроматографической колонке восстанавливается до Fe(II).

Газохроматографическое поведение комплексов железа (II), кобальта (II) и никеля (II) с ДФГДО состава  $ML_2 \cdot 2DBSO$  изучено Барджетом<sup>21</sup>. В работе приведены также данные по хроматографическому поведению хелата меди с тем же лигандом состава  $CuL_2$ . Комплексов со смешанными лигандами ион  $Cu^{2+}$  не образует. При хроматографировании малых количеств форма пиков всех изученных комплексов искажалась. Следует отметить, что пик хелата меди изменял свою форму также в присутствии смешанных комплексов Ni(II) и Co(II).

### 3. Двойные комплексы

Помимо комплексов со смешанными лигандами, изучены также двойные летучие комплексы, содержащие несколько одинаковых лигандов и ионы двух разных металлов. Комплексы такого типа, как правило, образуются только с участием фторсодержащих  $\beta$ -дикетонатов. Белчер и сотр.<sup>22</sup> показали, что хелаты РЗЭ с фторсодержащими  $\beta$ -дикетонатами типа  $ML_3$  в присутствии избытка лиганда реагируют с ионами щелочных металлов с образованием комплексов типа  $M'ML_4$  (где  $M'$  — одновалентный катион щелочного металла). Полученные комплексы сублимировались в вакууме без разложения, однако, по-видимому, использовать их для газовой хроматографии не удалось. Гуревич и сотр.<sup>23</sup> синтезировали летучие комплексы состава  $M'CoL_3$  (где  $M' = K^+, Rb^+, Cs^+$ , а  $L$  — анионы ГФА), получили хроматограммы отдельных соединений и разделили газохроматографически комплексы калия и рубидия на колонке из нержавеющей стали размером  $200 \times 0,1$  см, содержащей 1% силикона SE-30 на хроматоне N при  $250^\circ C$ . Интересно, что удерживание полученных двойных комплексов в ряду  $K-Rb-Cs$  уменьшалось. Авторы<sup>23</sup> не указывают на возможность использования полученных комплексов для количественного анализа.

### 4. Разделение редкоземельных элементов

Прекрасные результаты, получаемые при использовании газовой хроматографии для разделения очень близких по свойствам соединений, естественно, наводят на мысль о возможном использовании этого метода для решения одной из труднейших задач аналитической химии — разделения РЗЭ. Впервые летучие комплексы РЗЭ с ДПМ, пригодные для использования в газовой хроматографии, были синтезированы в 1965 г.<sup>24</sup> С этого момента исследования газохроматографических свойств различных летучих  $\beta$ -дикетонатов РЗЭ публикуются регулярно, однако, по-видимому, пока существенного прогресса в этой области не достигнуто. Наибольшее число работ по газовой хроматографии РЗЭ выполнено японскими авторами, которые изучали комплексы РЗЭ с ДПМ<sup>9-11, 25, 26</sup>, ПТА<sup>13</sup> и смешанно-лигандные комплексы РЗЭ с ПТА и нейтральными донорами — ТБФ и три-*n*-октилфосфиноксидом<sup>27</sup>. Интересные работы по газовой хроматографии смешанно-лигандных комплексов РЗЭ опубликованы Барджетом и Фрицем<sup>28-30</sup> и Сиком и Бенксом<sup>31</sup>.

Однако основная задача — полное разделение всей группы РЗЭ — по-прежнему остается нерешенной. В литературе описан лишь один случай разделения хелатов двух соседних РЗЭ (комплексов Eu и Sm с ДПМ)<sup>22</sup> на колонке с 2% фторсиликонового масла на хромосорбе G длиной всего в 45 см при программировании температуры. Эта работа опубликована в 1969 г. однако другим авторам, по-видимому, не удалось повторить это разделение, и хроматограммы, публикуемые в статьях за последние годы, во всех случаях изображают разделение РЗЭ, взятых в лучшем случае через один, а то и через два-три элемента<sup>25, 27-29, 31</sup>.

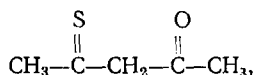
Сравнение работ одной и той же группы авторов на протяжении нескольких лет (1968—1972 г.) показывает, что применение комплексов с различными  $\beta$ -дикетонатами не позволило добиться сколько-нибудь существенного улучшения в разделении РЗЭ<sup>26, 27, 32</sup>. В последнее время некоторые исследователи снова вернулись к изучению комплексов РЗЭ с ДПМ, однако без особого успеха<sup>9, 10, 25</sup>. Авторы работ<sup>9, 10</sup> утверждают, что наиболее эффективная колонка требуется для разделения смеси хелатов Lu и Yb ( $>11000$  теор. тарелок), тогда как для разделения

хелатов Nd и Pг достаточно 650 теор. тарелок. Однако, несмотря на доступность колонки с такой небольшой эффективностью, авторы не сделали попытки осуществить даже это разделение, что, несомненно, связано с существованием дополнительных трудностей на пути решения проблемы. В частности, при попытках увеличить эффективность разделения хелатов РЗЭ путем удлинения колонки наблюдалось уширение пиков и разделение не только не улучшалось, но даже ухудшалось. По утверждению авторов работы<sup>29</sup>, оптимальная длина колонки составляет около 50 см. По-видимому, именно по этой причине в большинстве работ по разделению комплексов РЗЭ использовались колонки не более 70—75 см длиной<sup>13, 25—27</sup>.

### III. ЛЕТУЧИЕ КОМПЛЕКСЫ С O,S- И O,N-СОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

#### 1. Производные монотиоацетилацетона

Первая работа по газовой хроматографии летучих хелатов металлов с монотиоацетилацетоном (МТА)—лигандом, содержащим в качестве доноров кислород и серу

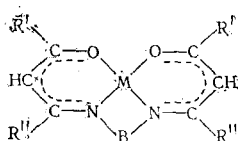


выполнена Стефеном и сотр.<sup>33</sup> в 1969 г. Позднее исследования в этом направлении были продолжены. Белчер и сотр.<sup>34, 35</sup> подробно исследовали соединения Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Pd(II), Pt(II) и Co(II) с МТА и нашли, что большинство из них являются мономерными соединениями состава ML<sub>2</sub> в отличие от комплексов этих металлов с обычными β-дикетонами, которые в большинстве случаев полимерны или гидратированы. Авторы установили, что летучесть синтезированных хелатов уменьшается в ряду Ni>Zn>Co>Pd, причем только хелат никеля (II) испаряется полностью без разложения. Однако и он оказался непригодным для газохроматографического определения малых количеств металла. Значительно лучшие газохроматографические свойства были обнаружены у хелатов ряда двухвалентных металлов с фторсодержащим производным МТА—трифтормонотиоацетилацетоном ТМТА<sup>35—37</sup>. Так, хелаты никеля (II), цинка (II) и кобальта (II) с ТМТА возгонялись полностью, хелат палладия (II)—на 85% и хелат платины (II)—на 65%<sup>36</sup>. На колонке с 2,5% апиезона L на универсале В при 170°С авторам удалось разделить хелаты Ni, Pd и Pt. В более поздней работе<sup>38</sup> те же авторы применили комплекс никеля (II) с ТМТА для газохроматографического определения следов никеля (до 5·10<sup>-11</sup> г) в сплавах, чае и жирах с применением детектора по захвату электронов.

Байер и сотр.<sup>39, 40</sup> исследовали газохроматографическое поведение хелатов никеля (II), палладия (II) и платины (II) с другим серусодержащим лигандом—гексафтормонотиоацетилацетоном (ГФМТА). Полученные хелаты оказались гораздо более летучими, чем хелаты с ТМТА, и авторам удалось осуществить их газохроматографическое разделение на колонках с 1% SE-30 и с 3% OV-17 на хромосорбе W при температуре всего 80°С. Интересно отметить, что многие металлы, образующие очень прочные хелаты с β-дикетонами (бериллий, алюминий, хром и др.), совсем не реагируют с фторированными β-тиокетонами типа ТМТА.

## 2. $\beta$ -Кетоиминаты

Первая работа по газовой хроматографии летучих  $\beta$ -кетоиминатов меди (II) и никеля (II) опубликована в 1967 г.<sup>41</sup>. Начиная с 1971 года, ряд интересных работ в этом направлении выполнен Белчером, Юденом и сотр.<sup>42-47</sup>. Особенно перспективные результаты были получены при исследовании комплексов Ni(II), Cu(II), Pd(II) и Pt(II) с тетрадентатными  $\beta$ -кетоиминами (ТДКИ) состава



где  $B = (-CH_2-)_2$ ,  $(-CH_2-)_3$  или  $-CH_2-CH-$   
 $\quad\quad\quad |$   
 $\quad\quad\quad CH_3$

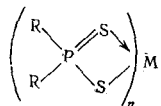
$-CF_3$ . Давление пара хелатов такого типа невелико, и их приходилось хроматографировать при высоких (до 250°С) температурах, однако благодаря их термостойкости разложения в колонке практически не наблюдалось.

Сравнительные исследования комплексов меди (II) и никеля (II) с би- и тетрадентатными  $\beta$ -кетоиминами показали, что газохроматографическое поведение последних, в особенности при хроматографировании малых количеств комплексов, предпочтительнее. В частности, удалось осуществить газохроматографическое определение меди и никеля в количествах до  $10^{-13}$  г<sup>46, 47</sup>. Исследования хелатов меди и никеля с тетрадентатными O,N-содержащими лигандами выявили один интересный факт. Как известно, замена алкильных концевых радикалов в  $\beta$ -дикетонах на перфторалкильные во всех известных случаях приводит к увеличению давления пара соответствующих хелатов металлов. Это правило выполняется также и для бидентатных  $\beta$ -кетоиминатов. Однако в случае тетрадентатных  $\beta$ -кетоиминных комплексов (исследованы комплексы Cu(II) и Ni(II)) неожиданно наблюдается обратная закономерность, т. е. введение концевых групп  $CF_3$  в лиганд не увеличивает, а снижает летучесть  $\beta$ -кетоиминатов Cu(II) и Ni(II)<sup>46, 47</sup>. Объяснение этому факту пока не найдено.

## IV. ДРУГИЕ ЛЕТУЧИЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

В 1969 году Д'Асенцо и Вендландт<sup>48</sup> предложили использовать для газовой хроматографии меди, никеля и цинка диэтилдитиокарбоминаты этих металлов, якобы обладающие достаточной летучестью. Однако при проверке это предложение оказалось неудачным и было отвергнуто<sup>49</sup>. Баррет и сотр.<sup>50</sup> исследовали пригодность для газовой хроматографии летучих оксиацетатов (ОА) и оксипропионатов (ОП) бериллия и цинка состава  $M_4OR_6$ , где  $R = CH_3COO^-$  или  $C_2H_5COO^-$ . Авторам удалось разделить ОА и ОП бериллия и цинка на стеклянной колонке с 5% апиезона L на универсале В при 150°С. Однако, по-видимому, хроматографические свойства исследованных соединений оставляют желать лучшего.

Клейнман и Нееб<sup>51</sup> хроматографировали комплексы золота (I), кадмия (II) и цинка (II) с диалкилдитиофосфинами состава



где  $R=CH_3$ ,  $C_2H_5$  и  $C_3H_7$ . Им удалось получить пики отдельных комплексов и разделить диэтил-, дипропил- и дибутилдитиофосфинатный комплексы цинка (II) на стеклянной колонке с 3% силикона OV-225 на хромосорбе W при  $220^\circ C$ . Судя по форме пиков, газохроматографические свойства этих хелатов, видимо, также далеки от идеальных. Тем не менее, полученная хроматограмма интересна в том отношении, что она доказывает кинетическую стабильность комплексов цинка. В противном случае хроматограмма должна была бы отражать присутствие в системе смешанных комплексов, образующихся в результате обмена лигандами.

Представляет интерес возможность газохроматографического определения некоторых металлов в виде летучих триметилсилильных производных соответствующих металлосодержащих анионов. Так, в одной из недавних работ по газохроматографическому анализу анионов<sup>52</sup> упоминается в числе прочих возможность определения ванадат-иона  $VO_3^-$ . Поскольку в состав анионов могут входить многие металлы (Al, Cr, Mn, Nb, Ta, Mo, W, Bi, Pb, Sn и другие), это вселяет надежду на появление новых методов газохроматографического анализа металлов.

Наконец, необходимо отметить появившиеся возможности количественного определения металлов в виде летучих металлоорганических соединений. Этот тип соединений ранее считался малоинтересным для применения в газохроматографическом анализе металлов, поскольку в большинстве случаев не удавалось добиться количественного перевода металла в соответствующее соединение. Однако за последнее время появились исключения из этого правила. Первой работой такого типа явилась опубликованная в 1968 г. статья Бока и Монержана по определению таллия в виде его циклопентадиенильного производного<sup>53</sup>. Правда, пока это единственная работа по использованию производных циклопентадиена в этом направлении. Недавно опубликованы две интересные статьи, посвященные газовой хроматографии ряда элементов (Tl, Se, Te, Hg, As, Sb, Bi, Sn) в виде фенильных производных состава  $MPh_n$  (где Ph — фенильный радикал)<sup>54-55</sup>. Очень важно, что фенильные производные всех перечисленных элементов (кроме таллия) легко получались количественно по реакции фенилмагнийбромидом с диэтилдитиокарбаминатами соответствующих металлов в абсолютном эфире. Авторам удалось разделить феноляты селена, теллура, ртути, мышьяка, сурьмы и висмута на колонке с 5% карбовакса 20 М с добавкой терефталевой кислоты на газохроме Q при программировании температуры от  $180$  до  $220^\circ C$  ( $10$  град/мин), а также феноляты таллия, селена и теллура на колонке с 3% силикона OV-17 на газохроме Q в изотермическом режиме при  $160^\circ C$ . Возможно, что дальнейшие исследования в этом направлении позволят разработать количественные газохроматографические методы анализа перечисленных, а также и других элементов.

## V. ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЛЕДОВ МЕТАЛЛОВ

Основная практическая ценность газохроматографического анализа летучих соединений металлов состоит в высокой чувствительности, достигаемой при определении хелатов ряда металлов с помощью таких детекторов, как детектор по захвату электронов или микроволновой эмиссионный детектор. По чувствительности газохроматографический анализ сравним с такими высокочувствительными методами, как нейтроноактивационный анализ, масс-спектрометрия с искровым источником и беспламенная атомноабсорбционная спектроскопия, а иногда и превосходит их.

За последние годы опубликован целый ряд работ, посвященных практическому применению газохроматографического определения следов некоторых металлов в виде летучих хелатов. Описано газохроматографическое определение бериллия в воздухе<sup>56</sup>, земных и лунных породах и метеоритах<sup>57</sup>, в листьях деревьев<sup>58</sup> и в различных биологических материалах<sup>59, 60</sup>, алюминия и хрома в уране<sup>61</sup>, алюминия в морской воде<sup>62</sup> и в полимерах<sup>63</sup>, никеля в сплавах, чае и жирах<sup>38</sup> и никеля и меди в биологических материалах<sup>46</sup>, кобальта в витамине В<sub>12</sub><sup>64</sup> и хрома в водных растворах<sup>65</sup> и в различных биологических материалах<sup>66-69</sup>. Наиболее широкое применение нашли хелаты с ТФА, однако применяются и другие комплексы<sup>38, 46, 63, 64</sup>.

Помимо детектора по захвату электронов, для определения микроколичества хелатов начинают использовать и другие высокочувствительные детекторы, в том числе масс-спектрометрический<sup>70</sup>, микроволновой эмиссионный<sup>71-74</sup> и пламеннофотометрический<sup>69</sup>. В работе<sup>75</sup> показана возможность использования в качестве детектора летучих соединений металлов атомноабсорбционного спектрометра с беспламенной атомизацией. В таблице представлены данные об использовании хелатов металлов в количественном газохроматографическом анализе.

Применение летучих комплексов металлов в анализе следов элементов

Элемент	Лиганд	Предел обнаружения, г·10 <sup>-10</sup>	Ссылка на литературу	Элемент	Лиганд	Предел обнаружения, г·10 <sup>-10</sup>	Ссылка на литературу
Al	ТФА	0,009	63	Ni	ТМТА	0,5	38
	ПТА	0,04	63		ТДКИ	0,007	46
As	Ph	4	54	Pd	ТМТА	2 000	36
Be	ТФА	0,0004	57	Pt	ТМТА	3 600	36
Co	ГДО	0,4	64	Sc	АА	0,021	71
Cr	ТФА	0,0025	68		ТФА	0,03	71
	АА	0,03	71	Th	ГФА + ТБФО	8 000	18
Cu	ТФА	0,08	71	Tl	Циклопентадиен	10 000	53
	ТДКИ	0,001	46	U	ГФА + ТБФО	12 000	18
Fe	ТФА	0,13	71	V	ТФА	0,085	71
Ga	ТФА	0,027	71	PЗЭ	ДФГДО + ДБСО	200—300	28

## VI. ПОВЕДЕНИЕ ХЕЛАТОВ МЕТАЛЛОВ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКЕ

Летучие комплексы металлов представляют собой весьма капризные в смысле хроматографического поведения вещества. До настоящего времени не существует объективных методов оценки пригодности того или иного хелата для целей количественного газохроматографического анализа. Широко используемый в настоящее время метод ТГА позволяет лишь сравнить относительную летучесть двух или нескольких хелатов и ответить на вопрос, можно ли возогнать данный хелат без разложения. Нередко хелат, «идеальный» по данным ТГА, оказывается малоудовлетворительным для газовой хроматографии.

Особенно сильные отклонения от «идеальности» наблюдаются при работе с малыми количествами вещества. Литература полна описаниями таких явлений, как необратимая сорбция первых порций хелатов в колонках<sup>30</sup>, искажение формы пика и уменьшение эффективности колонки при уменьшении пробы<sup>21</sup>, окислительно-восстановительные реакции в колонке<sup>20</sup>, нелинейность калибровочной кривой при разбавлении анализируемых растворов (калибровочная кривая идет не в начало координат)<sup>30, 34, 38, 73</sup>, сорбция хелата поверхностью жидкой фазы<sup>30, 76</sup>, вытеснение одного сорбированного хелата другим<sup>30</sup>, аномаль-



ное уширение пиков хелатов при удлинении колонки<sup>29</sup> и т. п. Авторы работы<sup>77</sup> объясняют аномальное поведение хелатов в колонках их диссоциацией в жидкой фазе. В пользу этого предположения как будто свидетельствует тот факт, что добавление в газ-носитель небольшого количества паров лиганда улучшает хроматограммы некоторых хелатов<sup>73, 77, 78</sup>. Кстати, до последнего времени вопросу о роли жидкой фазы в хроматографии хелатов уделялось удивительно мало внимания, хотя даже то необычное обстоятельство, что хелаты металлов в подавляющем большинстве случаев удовлетворительно хроматографируются только на полисилоксановых жидких фазах и апиезоне L, должно было бы заинтересовать исследователей. Действительно, последние данные показывают, что полисилоксаны и апиезон L отнюдь не являются наилучшими жидкими фазами для газовой хроматографии хелатов. Так, оказалось, что при использовании жидкой фазы на основе карборанов «дексил-300 ГХ» хроматограммы ряда хелатов значительно улучшаются<sup>30, 47</sup>.

Можно упомянуть и другие трудно объяснимые факты. Например трудно понять резкое различие в чувствительности пламенноионизационного детектора к хелатам очень близких по свойствам РЗЭ. Так, чувствительность детектирования смешанно-лигандных комплексов эрбия и иттербия с ДФГДО и ДБСО отличается в 8 раз<sup>29</sup>, а хелатов неодима и самария — в ~11 раз<sup>28</sup>! В работе<sup>26</sup> описано другое малопонятное явление. При последовательных вводах в колонку комплекса тербия с ДПМ пик хелата постепенно уменьшался и хроматограмма стабилизировалась только после нескольких вводов раствора ДПМ в бензоле. Очевидно, что проблема поведения хелатов металлов в хроматографической колонке требует дальнейших исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Анваер, Ю. С. Другов, Ж. анал. химии, 26, 1180 (1971).
2. Д. Н. Соколов, Ж. анал. химии, 27, 993 (1972).
3. L. Gasco, T. H. Risby, *Energ. nucl. (Esp.)*, 16, 421 (1972).
4. R. Belcher, *Pure and Appl. Chem.*, 34, 13 (1973).
5. P. Jacquilot, G. Thomas, *Bull. Soc. chim. France*, 1973, 1261.
6. J. A. Rodriguez-Vazquez, *Anal. Chim. Acta*, 73, 1 (1974).
7. А. А. Жуховицкий, В. Г. Гугля, Д. Н. Соколов, Б. И. Анваер, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 16, 565 (1971).
8. C. Pommer, G. Guiochon, *La Chromatographie en phase gazeuse en chimie inorganique*, Paris, 1971.
9. Okubo Teiji, Aoki Fumio, *J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem.* 1973, 1681.
10. Okubo Teiji, Aoki Fumio, *J. Nat. Chem. Lab. Ind.*, 69, 44 (1974).
11. Kuwamoto Tooru, *Jap. Anal.*, 21, 445 (1972).
12. P. Jacquilot, G. Thomas, *J. Chromatogr.*, 66, 121 (1972).
13. Tanikawa Keiti, Oti Hisao, Arukawa Keiti, *Jap. Anal.*, 19, 1669 (1970).
14. Utsunomiya Kei, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 2688 (1971).
15. Kito Akira, Miyake Yoshizo, Kobayashi Hiroshi, Ueno Keihei, *Jap. Anal.*, 20, 1363 (1971).
16. P. Jacquilot, G. Thomas, *Bull. Soc. Chim. France*, 1971, 702.
17. Shigematsu Tsunenobu, Tsutomu Uchiike, Toru Aoki, Masakazu Matsui, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 51, 273 (1973).
18. R. F. Sieck, J. J. Richard, K. Iversen, C. V. Banks, *Anal. Chem.*, 43, 913 (1971).
19. P. Jacquilot, J. P. Meille, G. Thomas, *Anal. Chim. Acta*, 60, 335 (1972).
20. B. B. Tomažic, J. W. O'Laughlin, *Anal. Chem.*, 45, N8, 1519 (1973).
21. C. A. Burgett, *J. Chromatogr. Sci.*, 11, 611 (1973).
22. R. Belcher, J. Majer, R. Perry, W. Stephen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 471 (1969).
23. М. З. Гуревич, Т. М. Сас, Б. Д. Стенин, В. В. Зеленцов, Ж. неорг. химии, 16, 1748 (1971).
24. K. J. Eisentraut, R. E. Sievers, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 5254 (1965).
25. Kito Akira, Miyake Yoshizo, *Bull. Govt. Ind. Res. Inst. Osaka*, 25, 93 (1974).
26. Kei Utsunomiya, *Anal. Chim. Acta*, 59, 147 (1972).

27. *Utsunomiya Kei, Shigematsu Tsunenobu*, Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, 303 (1972).
28. *C. A. Burgett, J. S. Fritz*, Talanta, **20**, 363 (1973).
29. *C. A. Burgett, J. S. Fritz*, Anal. Chem., **44**, 1738 (1972).
30. *C. A. Burgett, J. S. Fritz*, J. Chromatogr., **77**, 265 (1973).
31. *R. F. Sieck, C. V. Banks*, Anal. Chem., **44**, 2307 (1972).
32. *Shigematsu Tsunenobu, Matsui Masakazu, Utsunomiya Kei*, Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 1278 (1969).
33. *W. I. Stephen, I. J. Thomson, P. C. Uden*, Chem. Commun., 1969, 269.
34. *R. Belcher, W. I. Stephen, I. J. Thomson, P. C. Uden*, J. Inorg. Nucl. Chem., **33**, 1851 (1971).
35. *R. Belcher, W. I. Stephen, I. J. Thomson, P. C. Uden*, Там же, **34**, 1017 (1972).
36. *R. Belcher, W. I. Stephen, I. J. Thomson, P. C. Uden*, Chem. Commun., 1970, 1019.
37. *R. Belcher, W. I. Stephen, I. J. Thomson, P. C. Uden*, J. Inorg. Nucl. Chem., **33**, 1851 (1971).
38. *R. S. Barratt, R. Belcher, W. I. Stephen, P. C. Uden*, Anal. Chim. Acta, **59**, 59 (1972).
39. *E. Bayer, H. P. Müller*, Tetrahedron Lett., 1971, 533.
40. *E. Bayer, H. P. Müller, R. S. Sievers*, Anal. Chem., **43**, 2012 (1971).
41. *M. Mijazaki, T. Imanari, T. Kunugi, Z. Tamura*, Chem. and Pharm. Bull. (Japan), **14**, 117 (1967).
42. *R. Belcher, M. Pravica, W. I. Stephen, P. C. Uden*, Chem. Commun., 1971, 41.
43. *R. Belcher, R. J. Martin, W. I. Stephen, D. E. Henderson, A. Kamalizad, P. C. Uden*, Anal. Chem., **45**, 1197 (1973).
44. *P. C. Uden, K. Blessel*, Inorg. Chem., **12**, 352 (1973).
45. *R. Belcher, K. Blessel, T. Cardwell, M. Pravica, W. I. Stephen, P. C. Uden*, J. Inorg. Nucl. Chem., **35**, 1127 (1973).
46. *P. C. Uden, D. E. Henderson, A. Kamalizad*, J. Chromatogr. Sci., **12**, 591 (1971).
47. *P. C. Uden, D. E. Henderson*, J. Chromatogr., **99**, 309 (1974).
48. *G. D'Ascenzo, W. W. Wendlandt*, J. Therm. Anal., **1**, 423 (1969).
49. *B. Flaherty, G. McCutcheon*, J. Therm. Anal., **3**, 75 (1971).
50. *R. S. Barratt, R. Belcher, W. I. Stephen, P. C. Uden*, Anal. Chim. Acta, **57**, 447 (1971).
51. *A. Kleinmann, R. Neeb*, Naturwissenschaften, **60**, 201 (1973).
52. *W. C. Butts, W. T. Rainey, Jr.*, Anal. Chem., **43**, 538 (1971).
53. *R. Bock, A. Monerjan*, Z. anal. Chem., **235**, 317 (1968).
54. *G. Schwedt, H. A. Rüssel*, Chromatographia, **5**, 242 (1972).
55. *G. Schwedt, H. A. Rüssel*, Z. anal. Chem., **264**, 301 (1973).
56. *Ю. С. Другов, Г. В. Муравьева, К. М. Гринберг, Г. Н. Нестеренко, Д. Н. Соколов*, Заводск. лабор., **38**, 1305 (1972).
57. *K. J. Eisentrant, D. J. Griest, R. E. Sievers*, Anal. Chem., **43**, 2003 (1971).
58. *M. S. Black, R. E. Sievers*, Там же, **45**, 1773 (1973).
59. *G. Kaiser, E. Grallath, P. Tschöpel, G. Tölg*, Z. anal. Chem., **259**, 257 (1972).
60. *M. L. Taylor, E. L. Arnold*, Anal. Chem., **43**, 1328 (1971).
61. *C. Genty, C. Houin, P. Malherbe, R. Schott*, Там же, **43**, 235 (1971).
62. *Lee Meng-Lein, D. C. Burrell*, Anal. Chim. Acta, **66**, 245 (1973).
63. *Д. Н. Соколов, Г. Н. Нестеренко, Л. К. Голубева*, Заводск. лабор., **39**, 939 (1973).
64. *W. D. Ross, W. G. Scribner, R. E. Sievers*, Gas Chromatography 1970, London, 1971, p. 369.
65. *Yeh Si-Jung, Ke Chin-Nan*, J. Chin. Chem. Soc., **20**, 129 (1973).
66. *J. Savory, P. Mushak, F. W. Sunderman, P. H. Estes, N. O. Roszel*, Anal. Chem., **42**, 294 (1970).
67. *L. C. Hansen, W. G. Scribner, T. W. Gilbert, R. E. Sievers*, Там же, **43**, 349 (1971).
68. *G. H. Booth, W. J. Darby*, Там же, **43**, 831 (1971).
69. *R. Ross, T. Shafik*, J. Chromatogr. Sci., **11**, 46 (1973).
70. *W. R. Wolf, M. L. Taylor, B. M. Hughes, T. O. Tiernan, R. E. Sievers*, Anal. Chem., **44**, 616 (1972).
71. *R. M. Dagnall, T. S. West, P. Whitehead*, Analyst, **98**, 647 (1973).
72. *F. A. Serravallo, T. H. Risby*, J. Chromatogr. Sci., **12**, 585 (1974).
73. *Kawaguchi Hiroshi, Sakamoto Takeshi, Yoshida Yuji, Mizuike Atsuchi*, Jap. Anal., **22**, 1434 (1973).
74. *Kawaguchi Hiroshi, Sakamoto Takeshi, Mizuike Atsuchi*, Talanta, **20**, 321 (1973).
75. *D. A. Segar*, Anal. Lett., **7**, 89 (1974).
76. *R. Fontaine, C. Pommier, C. Eon, G. Guiochon*, J. Chromatogr., **104**, 1 (1975).
77. *Fujinaga Taitiro, Kuwamoto Tooru, Murai Shigeo*, Talanta, **18**, 429 (1971).
78. *Taitiro Fujinaga, Tooru Kuwamoto, S. Murai*, Anal. Chim. Acta, **71**, 141 (1974).