

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



С44Г
К-60

16/11-7

P6 - 6963

А.Колачковски, Ю.В.Норсеев

1470/2-73

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ УДЕРЖИВАНИЯ
НЕКОТОРЫХ АЛКИЛАСТАТИДОВ, - ИОДИДОВ
И - БРОМИДОВ НА ДИНОНИЛФТАЛАТЕ

1973

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

P6 - 6963

А.Колачковски, Ю.В.Норсеев

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ УДЕРЖИВАНИЯ
НЕКОТОРЫХ АЛКИЛАСТАТИДОВ, - ИОДИДОВ
И - БРОМИДОВ НА ДИНОНИЛФТАЛАТЕ

Направлено в J. of Chromatography

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

Газовая хроматография является наиболее перспективным методом в аналитической химии при анализе веществ, которые могут быть превращены в летучие продукты, и в настоящее время благодаря своей высокой чувствительности этот метод находит широкое применение для качественного и количественного анализа сложных систем, приближающихся к бесконечному разбавлению. Использование газохроматографического метода дает возможность изучить поведение и определить ряд физико-химических констант анализируемых веществ при малом их содержании, что представляет большой интерес при исследовании органических радиоактивных элементов, находящихся в ультрамикрочколичествах. Газовая хроматография выступает как наиболее точный инструмент при определении механизма радиолиза органических соединений и при изучении химических форм стабилизации атомов, возникающих после радиоактивного распада некоторых элементов в органической среде. Механизм стабилизации астата после распада радона в органических системах до сих пор изучен недостаточно. Это объясняется как трудностью получения ряда астаторганических производных, так и отсутствием сведений о свойствах этих соединений. Поведение соединений астата обычно сравнивается с соединениями его ближайших аналогов - йода и брома.

Определяющим критерием при идентификации веществ газохроматографическим методом является его величина удерживания, которая при выбранной температуре и длине колонки в сильной степени зависит от температуры кипения анализируемого вещества, а также от ряда его физико-химических констант. В работе ^{1/1} приводятся наиболее полные сведения о величинах удерживания алкилиодидов на трикрезилфосфате при ряде температур хроматографической колонки. Величины

удерживания на других жидких фазах для некоторых галогенпроизводных алкилов приводятся в работах ¹²⁻¹⁷. Следует отметить, что в литературе редко встречаются сведения по величинам удерживания алкилгалогенидов на динонилфталате ¹⁴ и совершенно отсутствуют данные по удерживанию на хроматографических колонках органических соединений астата.

Данная работа посвящена определению относительных величин удерживания алкилгалогенидов ($C_1 - C_5$), а также аналогичных соединений брома и йода на динонилфталате при различных температурах газохроматографической колонки.

Экспериментальная часть

При изучении газохроматографического поведения органических галогенпроизводных необходимо использовать стеклянную аппаратуру для предотвращения разложения этих соединений ¹⁷. В нашем случае определение относительных удерживаний бром-, - йод- и астатаалкилов проводилось на стеклянном газовом радиохроматографе, описанном в работе ¹⁸. Длина колонки 2 м, внутренний диаметр 4 мм. В качестве инертного твердого носителя использовался Хромосорб G/Manville, 30-60 меш./ Жидкая фаза - динонилфталат составляла 10% от веса твердого носителя. Перед подачей в хроматографическую колонку геля "высокой частоты", используемого в качестве газа-носителя, он осушался, проходя через слой силикагеля. Подача газа поддерживалась постоянной и составляла 30 мл/мин. Температура колонки поддерживалась с точностью $\pm 0,1^\circ C$.

Ввод пробы в газовый хроматограф производился прямо в твердый носитель и обычно объем ее не превышал 5 мкл.

Изучаемые соединения радиоброма, радиойода или астата приготавливались как описано в работе ¹⁸, и химическая чистота полученных меченых соединений проверялась на газовом хроматографе ЛХМ-7А.

Детектирование анализируемых соединений проводилось по их радиоактивности сцинтилляционным счетчиком. При записи хроматограмм линейным самописцем скорость подачи ленты составляла 10 мм/мин.

Время удерживания (t_{dr}) алкилгалогенидов определялось измерением соответствующего расстояния на записи хроматограммы с точностью 0,5 мм. На величину относительного удерживания большое влияние оказывает точность в определении свободного объема колонки /"мертвого" времени/ $- t_d$. В наших исследованиях эта величина определялась как по времени выхода из колонки радиоксенона /прямое определение/, так

и путем расчета через времена удерживания трех соседей в гомологическом ряду нормальных галогеналкилов ¹⁹. Для снижения ошибок в определении свободного объема колонки расчетным методом использовалось перекрестное определение при введении в газовый хроматограф 4-х гомологов /сначала для первых 3-х соседей, затем для следующих 3-х соседей, /начиная со 2-го из первого определения/. Из этих полученных величин бралось среднеарифметическое. Обычно не наблюдалось значительных отклонений в величине "мертвого времени", определенного по радиоксенону и расчетным методом, поэтому для последующих расчетов эти величины усреднялись.

При определении относительных удерживаний исследуемых соединений ($r_{i,CT}$) в качестве внутреннего стандарта использовался иодистый n-бутил. В таблицах I, II, III даются приведенные времена удерживания (t_r) и относительные удерживания ($r_{i,CT}$) бром-, - йод- и астатаалкилов на динонилфталате при различных температурах колонки. Каждая величина представляет собой среднеарифметическую из не менее, чем десяти определений. Здесь же приводится среднеквадратичная ошибка ($S\bar{r}$) среднеарифметической величины ($\bar{r}_{i,CT}$), выраженная в процентах от определяемой.

При выражении графической зависимости ход прямой на приводимых нами рисунках определялся по методу наименьших квадратов.

Обсуждение результатов

Мы провели сравнение найденных нами удерживаний для йода и брома на динонилфталате с данными, указанными в работе ¹⁷ в виде зависимости, представленной на рис. 1. Прямой ход зависимости указывает на хорошую корреляцию сравниваемых величин, что дает возможность проверить достоверность найденных времен удерживаний брома и астата, используя подобное сравнение /рис. 2/. Как видно из этого рисунка, наблюдается полное соответствие между данными удерживания соединений брома, йода и астата при различных температурах колонки с величинами удерживаний аналогичных соединений йода при температуре колонки $95^\circ C$.

Дополнительным доказательством достоверности полученных нами величин удерживания алкилгалогенидов является соблюдение прямолинейных зависимостей: $\lg r_{i,CT}$ от числа углеродных атомов и от температур кипения для соединений гомологического ряда /рис. 3/ и $\lg t_r$ от температуры колонки /рис. 4/. При анализе веществ, относящихся к одному гомоло-

гическому ряду, наблюдается линейная эмпирическая зависимость логарифмов приведенного времени удерживания от отношения температуры кипения анализируемых соединений к температуре опыта ¹⁰. Как видно из рис. 5, наши данные не вызывают отклонения от прямолинейного хода зависимости для алкилгаллонов соответствующего гомологического ряда.

На основании проведенного анализа можно сделать заключение, что найденные нами значения относительных удерживаний органических соединений астата, йода и брома могут быть использованы как для аналитических целей, так и для определения некоторых физико-химических характеристик этих соединений.

Литература

1. G. Gastello, G. D'Amato, E. Biagini. *J. Chromatogr.*, 41, No. 3-4, 313 (1969).
2. G. Ranup. *Z. Anal. Chem.*, 164, 135 (1958).
3. Г. Г. Мозер, Г. Б. Сергеев. *Вестник МГУ, серия II, Химия №2, 14 /1963/*.
4. В. Г. Мартур, Б. И. Шаталов, В. И. Кондратенко. *Зав. лаб. №12, 1433 /1971/*.
5. K. Malinowska. *Chem. Anal.*, 9, 585 (1964).
6. E. D. Boettner, F. C. J. Dallos. *J. Gas Chromatogr.*, 3, 190 (1965).
7. G. A. Clemons, A. P. Altshuller. *Anal. Chem.*, 38, 133 (1966).
8. M. Gesheva, A. Kolachkovsky, Yu. Norseyev. *J. Chromatogr.*, 60, No. 3, 414 (1971).
9. A. W. Ladon, S. Sandler. *The 5th International Symposium on Separation Method: Column Chromatography, Lausanne, 1969, 7-10 October, p. 160, Swiss Chemist's Association, 1970.*
10. А. А. Айнштейн, А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб. *Ж. А. Х., 21, №6, 737 /1966/*.

Рукопись поступила в издательский отдел
22 февраля 1973 года.

Таблица 1

Р №	Соединение	95		105		115	
		\bar{t}_r , ст	$\frac{S.E.}{\bar{t}_r}$, %	\bar{t}_r , ст	$\frac{S.E.}{\bar{t}_r}$, %	\bar{t}_r , ст	$\frac{S.E.}{\bar{t}_r}$, %
	Температура колонки °С						
	Приведенное время удерживания стандарта t_r^0 (в мин)	16,53		12,37		9,371	
1.	бромистый метил	0,037	2,7	0,046	2,2	0,055	1,8
2.	бромистый этил	0,087	2,3	0,103	1,9	0,115	1,7
3.	1-бром-пропан	0,203	1,5	0,227	1,3	0,232	0,9
4.	1-бром-бутан	0,479	0,4	0,467	0,9	0,462	0,4
5.	1-бром-пентан	1,140	0,3	1,017	0,3	0,999	0,3
6.	2-бром-пропан	0,144	1,4	0,159	1,9	0,156	1,4
7.	2-бром-бутан	0,335	0,6	0,335	0,9	0,339	1,2
8.	2-бром-пентан	0,756	0,4	0,746	0,5	0,744	0,4
9.	1-бром-2-метил-пропан	0,349	0,9	0,352	12,8	0,355	12,7
10.	1-бром-3-метил-бутан	0,783	0,6	0,767	1,0	0,764	0,4

Относительное удерживание (\bar{t}_r , ст) алкилгаллонов

Газ-носитель: гелий

Скорость газа-носителя: 30 мл/мин

Внутренний стандарт: модастий 1-бутыл

Длина колонки: 2 м

Внутренний диаметр колонки: 4 мм

Твердый носитель: Хромсорб G (70-80) 30-60 мкм

Жидкая фаза: 10% диглицерофосфат

Таблица II

Относительное удерживание ($\bar{f}_{i,ст}$) алкилоидов

Длина колонки: 2 м

Газ-носитель: гелий

Внутренний диаметр колонки: 4 мм

Скорость газа-носителя: 30 мл/мин

Твердый носитель: Хромосорб G (Mannville 30-60 меш)

Внутренний стандарт: нодистый н-бутан

Жидкая фаза: 10% динонилфталат

Температура колонки °C:		95			105			115		
Приведенное время удерживания стандарта ($t_r^{ст}$) (мин)		16,53			12,37			9,371		
№ пп	Соединение	$\bar{f}_{i,ст}$	$\frac{S_F}{f_{i,ст}} \cdot 100$	t_r	$\bar{f}_{i,ст}$	$\frac{S_F}{f_{i,ст}} \cdot 100$	t_r	$\bar{f}_{i,ст}$	$\frac{S_F}{f_{i,ст}} \cdot 100$	t_r
			(%)	(мин)		(%)	(мин)		(%)	(мин)
1.	нодистый метил	0,092	2,2	1,521	0,113	1,8	1,398	0,121	1,7	1,134
2.	нодистый этил	0,208	1,0	3,438	0,226	0,9	2,796	0,246	0,8	2,305
3.	1-нод-пропан	0,467	0,4	7,720	0,480	0,4	5,938	0,507	0,4	4,751
4.	1-нод-бутан	1,000		16,53	1,000		12,37	1,000		9,371
5.	1-нод-пентан	2,247	0,1	37,14	2,102	0,4	26,00	2,089	0,1	19,58
6.	2-нод-пропан	0,319	0,6	5,273	0,334	0,6	4,132	0,353	0,6	3,308
7.	2-нод-бутан	0,728	5,5	12,03	0,730	5,1	9,030	0,739	4,9	6,925
8.	2-нод-пентан	1,479	0,2	24,45	1,432	0,2	17,71	1,398	0,2	13,10
9.	1-нод-2-метил-пропан	0,790	5,7	13,06	0,801	0,4	9,908	0,800	0,4	7,497
10.	2-нод-3-метил-бутан	1,659	0,9	27,42	1,537	0,3	19,01	1,481	0,2	13,88

Таблица III

Относительное удерживание ($\bar{f}_{i,ст}$) алкиластатидов

Длина колонки: 2 м

Газ-носитель: гелий

Внутренний диаметр колонки: 4 мм

Скорость газа-носителя: 30 мл/мин

Твердый носитель: Хромосорб G (Mannville 30-60 меш)

Внутренний стандарт: нодистый н-бутан

Жидкая фаза: 10% динонилфталат

Температура колонки °C:		95			105			115		
Приведенное время удерживания стандарта ($t_r^{ст}$) (мин)		16,53			12,37			9,371		
№ пп	Соединение	$\bar{f}_{i,ст}$	$\frac{S_F}{f_{i,ст}} \cdot 100$	t_r	$\bar{f}_{i,ст}$	$\frac{S_F}{f_{i,ст}} \cdot 100$	t_r	$\bar{f}_{i,ст}$	$\frac{S_F}{f_{i,ст}} \cdot 100$	t_r
			(%)	(мин)		(%)	(мин)		(%)	(мин)
1.	астатистый метил	0,170	1,2	2,810	0,195	1,5	2,412	0,209	9,1	1,929
2.	астатистый этил	0,365	0,6	6,033	0,396	0,5	4,899	0,405	0,7	3,795
3.	1-астат-пропан	0,791	0,4	13,08	0,821	0,4	10,16	0,830	0,3	7,778
4.	1-астат-бутан	1,701	0,3	28,12	1,673	0,4	20,70	1,603	0,3	15,02
5.	1-астат-пентан	3,635	0,2	60,09	3,416	0,4	42,26	3,118	0,7	29,22
6.	2-астат-пропан	0,566	1,8	9,356	0,575	0,5	7,113	0,601	0,3	5,632
7.	2-астат-бутан	1,223	3,4	20,22	1,198	3,3	14,82	1,207	3,2	11,31
8.	2-астат-пентан	2,471	0,5	40,85	2,328	0,2	28,80	2,268	0,3	21,25
9.	1-астат-2-метил-пропан	1,365	2,6	22,56	1,289	0,2	15,95	1,290	0,3	12,09
10.	1-астат-3-метил-бутан	2,774	0,6	45,85	2,419	0,6	29,92	2,420	1,0	22,68

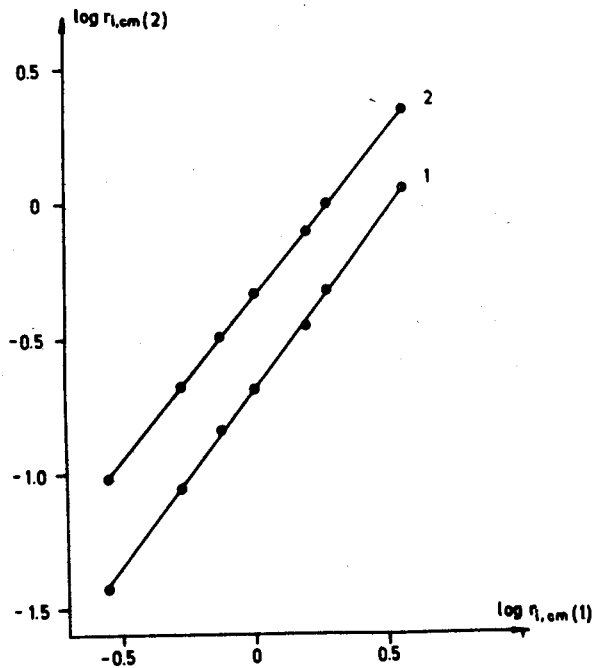


Рис. 1. Сравнение относительных удерживаний алкилбромидов /линия 1/ и алкилиодидов /линия 2/, найденных нами - $\lg r_{r,ст}(2)$, с относительными удерживаниями алкилиодидов, представленных в работе Каstellо $\lg r_{r,ст}(1)$.

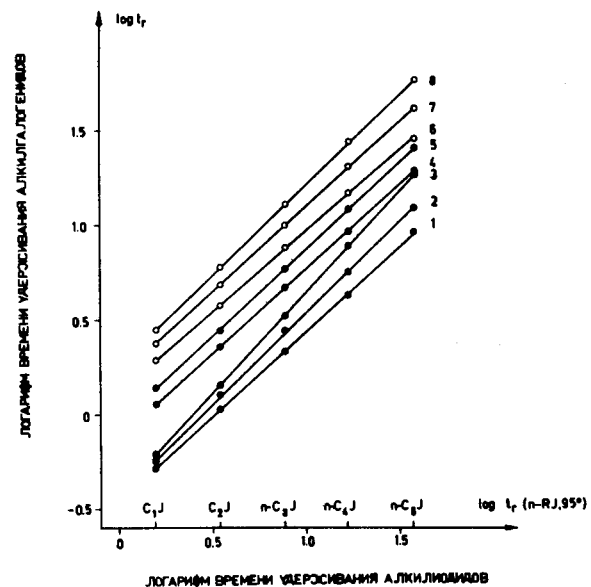


Рис. 2. Сравнение приведенных времен удерживания алкилбромидов - иодидов и - астатидов, найденных при различных температурах газохроматографической колонки, с приведенными временами удерживания соответствующих по радикалам алкилиодидов, определенных при температуре колонки 95°C . ● Алкилбромиды: при 115°C - линия 1, при 105°C - 2; при 95°C - 3; ● алкилиодиды: при 115°C - 4; при 105°C - 5; ○ алкиластатиды: при 115°C - 6; при 105°C - 7; при 95°C - 8.

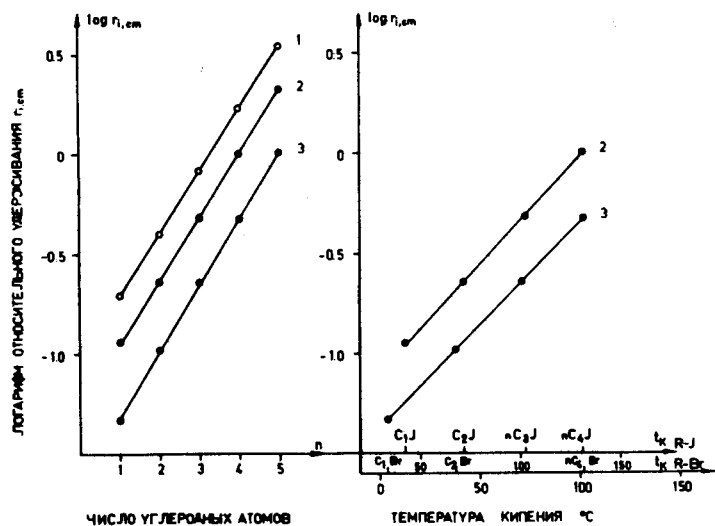


Рис. 3. Зависимость логарифма относительного удерживания алкилгалогенидов от числа углеродных атомов и их температуры кипения. 1 н-алкиластатиды; 2 н-алкилиодиды; 3 н-алкилбромиды.

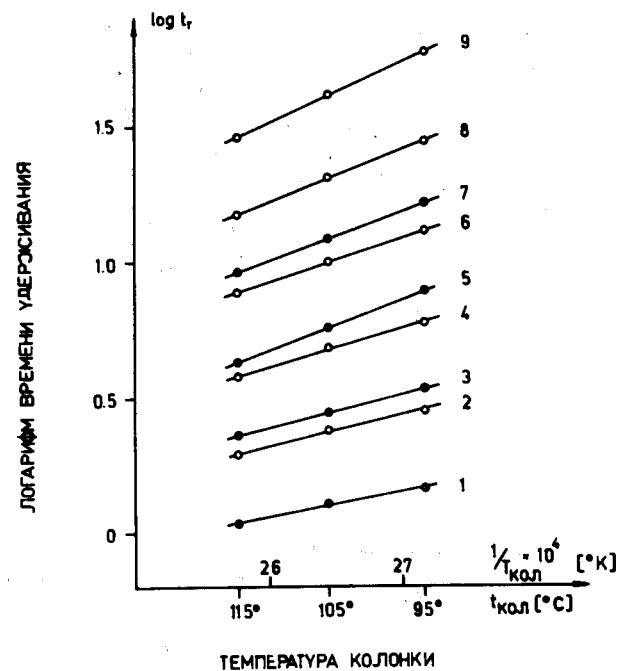


Рис. 4. Зависимость логарифма приведенного времени удерживания н-алкилгалогенидов от температуры газохроматографической колонки: 1. бромистый этил; 2. астатистый метил; 3. нодистый этил; 4. астатистый этил; 5. 1-бромбутан; 6. 1-астатпропан; 7. 1-иодбутан; 8. 1-астатбутан; 9. 1-астатпентан.

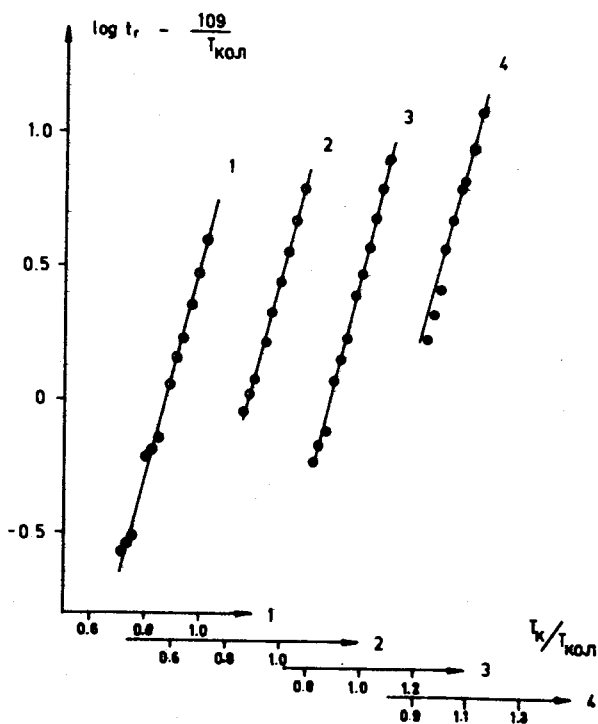


Рис. 5. Зависимость логарифмов приведенного времени удерживания от отношения температуры кипения алкилгалогенидов к температуре колонки. В гомологических рядах: 1. 1-бромалканы; 2. 2 - бромалканы; 3. 2 - иодалканы; 4. 2 - иодалканы.