

УДК 543.544:272.76

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА БОЛЬШИХ ПО ОБЪЕМУ ПРОБ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

А.И. Ревельский, Т.Г. Мочалов, И.А. Ревельский, Ю.С. Яшин, Б.И. Зирко, Н.А. Пасекова

(кафедра аналитической химии)

Предложен метод газохроматографического анализа больших по объему проб органических растворов, основанный на предварительном удалении основной массы растворителя вне хроматографа. Разработаны и оптимизированы условия, обеспечивающие высокую степень переноса модельной смеси полиароматических углеводородов в инжектор хроматографа из вкладыша, заполненного инертным носителем.

Создание экспрессных и высокочувствительных методов анализа является в настоящее время очень важной задачей, так как решение экологических проблем требует определения нормируемых органических соединений на уровне следов в различных объектах окружающей среды. Для большинства аналитических методик объем пробы, вводимой в капиллярный газовый хроматограф, составляет 1 – 2 мкл. В то же время минимальный объем экстракта, получаемого в результате пробоподготовки, составляет около 1 мл. Таким образом, анализируется только 0.001 – 0.002 часть исследуемого вещества, что резко снижает чувствительность определения. Введение больших объемов проб в капиллярный газовый хроматограф сопряжено с рядом трудностей, одной из которых является удаление больших количеств растворителя без потерь компонентов пробы [1]. Некоторые ведущие изготовители аналитического оборудования производят конструкции, обеспечивающие ввод в капиллярный газовый хроматограф проб больших объемов (сотни микролитров). В литературе [2 – 7] описаны способы ввода больших проб (ввод пробы в предколону, метод частичного или полного испарения элюента в процессе ввода в ГХ-колону и ввод пробы в инжектор с программированием температуры), где сочетаются устройства ввода пробы, испарения растворителя (концентрирования пробы) и газохроматографического анализа. Все эти методы требуют специальных мер предосторожности для предотвращения потерь легколетучих компонентов. Процессы сброса растворителя и переноса анализируемых веществ в колону хроматографа инструментально не разделены, что несмотря на ряд очевидных преимуществ влечет за собой и некоторые нежелательные последствия: во-первых, во время ввода пробы хроматограф бездействует, во-вторых, возможно загрязнение устройства

ввода пробы и части разделительной колонки высококипящими примесями, что приводит к размыванию хроматографических пиков анализируемых компонентов и ухудшению воспроизводимости результатов анализа во времени.

Мы предположили, что отделение процессов ввода пробы большого объема раствора и испарения растворителя от процесса переноса сконцентрированных анализируемых веществ в капиллярную колону и самого анализа, позволило бы увеличить производительность анализов и стабильность их результатов во времени. Целью настоящей работы являлось исследование возможности ввода больших проб органических растворов в хроматограф при удалении основной массы растворителя вне инжектора хроматографа, а также процесса термодесорбции сконцентрированных анализируемых компонентов в капиллярную колону.

Экспериментальная часть

Работу проводили на газовом хроматографе модели "HRGC MEGA-2" фирмы "FISONS" с разделительной капиллярной колонкой длиной 25 м, внутренним диаметром 0.32 мм, привитой неподвижной фазой SE-54 с толщиной пленки этой фазы 0.4 мкм и пламенно-ионизационным детектором. Газ-носитель – гелий с чистотой 99.999%, скорость потока 1.3 мл/мин. Разделение анализируемых компонентов проводили в режиме программирования температуры термостата: изотерма (40° в течение 1 мин), нагрев до 135° со скоростью 30 град/мин, до 210° со скоростью 15 град/мин, до 240° со скоростью 30 град/мин, а затем опять изотерма (240° в течение 5 мин). В качестве модельной смеси был выбран гексановый раствор ряда полиароматических углеводородов (ПАУ), таких, как бифенил, аценафтен, флуорен,

фенантрен и антрацен. Модельную смесь готовили последовательным разбавлением стандартного раствора ПАУ с концентрацией 0.25 – 0.75 мг/мл гексаном марки “для хроматографии”. Объем вводимой пробы составлял 1 – 100 мкл, объем шприца – 10 и 100 мкл. Большие пробы вводили в стеклянный вкладыш инжектора хроматографа (длина 10 см, внутренний диаметр 2 мм), наполненный кварцевой ватой, обработанной диметилдихлоросиланом. Ввод больших проб осуществляли в двух режимах: 1) ввод раствора во вкладыш со скоростью 15 мкл/с с градиентом температуры по длине вкладыша (без потока газа через вкладыш), 2) ввод раствора во вкладыш за 1 – 2 с (без потока газа через вкладыш) с дальнейшим испарением растворителя при комнатной температуре и при $T = 40^\circ$ (с потоком газа через вкладыш со скоростью 120 мл/мин). Термодесорбцию анализируемых компонентов из вкладыша в колонку осуществляли в режиме повышения температуры инжектора от 95 до 200°. Температура колонки при этом составляла 40°. Хроматограммы регистрировались самописцем фирмы “Linear”. При расчете степени переноса компонентов в хроматограф использовали высоты пиков.

Обсуждение результатов

На первом этапе работы были выбраны оптимальная скорость газа-носителя через капиллярную колонку и оптимальные условия программирования температуры термостата колонки с целью достижения высокой эффективности и селективности разделения анализируемых компонентов. Скорость потока была выбрана равной 1.3 мл/мин; условия программирования температуры приведены в экспериментальной части.

Для осуществления возможности ввода больших объемов проб с испарением растворителя вне газового хроматографа стеклянный вкладыш, входящий в комплект инжектора для ввода пробы с делением (или без деления) потока, частично заполняли стеклянной ватой, обработанной диметилдихлоросиланом. В процессе исследования варьировали степень заполнения вкладыша этой ватой. Изучали процесс термодесорбции анализируемых компонентов из вкладыша с наполнителем в капиллярную колонку. Для определения степени переноса анализируемых веществ из вкладыша в колонку проводили сравнение результатов двух опытов. В первом опыте 1 мкл гексанового раствора ПАУ, содержание которых составляло от $2.5 \cdot 10^{-10}$ до $7.5 \cdot 10^{-10}$ г, вводили в инжектор хроматографа обычным способом через уплотняющую мембрану. Температура инжектора составляла 230°. Во втором опыте выполняли следующую последовательность действий. Инжектор охлаждали до 95°, после чего останавлива-

Зависимость степени извлечения ПАУ от времени испарения основной массы растворителя

Вещество	Степень извлечения ПАУ (%) при времени испарения (мин)			
	2.0	1.5	1.0	0.5
Бифенил	42	46	53	71
Аценафтен	59	60	66	79
Флуорен	64	64	80	82
Фенантрен	93	92	92	93
Антрацен	95	94	95	95

ли поток газа-носителя через инжектор и колонку (закрывался соответствующий вентиль). Стеклянный вкладыш с наполнителем извлекали из инжектора. На стеклянную вату шприцем наносили 1 мкл анализируемого раствора, и вкладыш помещали обратно в инжектор. Последний герметично закрывали и подавали поток газа-носителя. Одновременно включали нагрев инжектора до 230°. В течение 15 мин (включая время нагрева инжектора от 95 до 230°) осуществляли сдвиг анализируемых компонентов на капиллярную колонку, температура которой составляла 40°. Далее включали нагрев термостата колонки по выбранной ранее программе. Высоты пиков, зарегистрированные в результате этих двух опытов, сравнивали между собой. По результатам сравнения была оценена степень переноса компонентов за счет термодесорбции из вкладыша в колонку (она составила около 90%). Следует отметить, что полученные нами данные по степени переноса компонентов как в рассматриваемых, так и в последующих экспериментах являются несколько заниженными в связи с размыванием пиков в результате термодесорбции. При использовании специального инжектора (PTV), позволяющего осуществлять его быстрый программируемый нагрев, такое размывание пиков должно быть исключено. Следующим этапом работы являлось исследование возможности ввода больших проб во вкладыш с наполнителем и удаления растворителя вне хроматографа. Исследовали объемы гексановых растворов до 100 мкл. Количество индивидуальных ПАУ в этих пробах было таким же, как в пробе объемом 1 мкл. Были изучены два режима ввода больших по объему проб. Первый представлял собой вариант ввода пробы во вкладыш, нагреваемый с градиентом температуры вдоль всей его длины. Градиент температуры осуществляли с помощью проводочной спирали, к концам которой подавали напряжение от лабораторного трансформатора. Поток газа в этом случае через нагреваемый вкладыш не пропускали. Исследовали зависимость степени улавливания ПАУ из раствора и его переноса в хроматограф от скорости ввода пробы во вкладыш с наполнителем. Оптимальная скорость ввода в этих экспериментах со-

ставила 15 мкл/с при объеме пробы 100 мкл. После введения пробы и испарения растворителя вкладыш помещали в инжектор хроматографа при $T = 95^\circ$ и проводили термодесорбцию анализируемых компонентов из вкладыша в колонку при выбранных ранее условиях. Затем включали нагрев термостата колонки по указанной выше программе. Хроматограммы, полученные при анализе проб растворов ПАУ объемом 100 мкл, сравнивали с хроматограммами, полученными при анализе 1 мкл смеси ПАУ, содержащей то же количество компонентов. Проведенные исследования показали, что степень улавливания ПАУ из потока растворителя и их переноса в колонку составила 30 – 90% в зависимости от летучести компонентов. Во втором исследованном нами способе ввода пробы ее объем также достигал 100 мкл. Скорость ввода пробы раствора ПАУ во вкладыш составляла 50 – 100 мкл/с. Количество стеклянной ваты в нем выбирали таким образом, чтобы весь объем пробы поглощался слоем ваты. Температура ввода пробы была комнатной. Далее осуществляли предварительное испарение основной массы растворителя из вкладыша (если вкладыш, установленный в инжектор для последующего переноса исследуемых компонентов в колонку, будет содержать большое количество растворителя, то длительное выдувание паров последнего приведет к размыванию пиков анализируемых компонентов из-за малой скорости потока газа через колонку). Испарение основной массы растворителя проводили при температуре вкладыша, равной 40° , и при комнатной температуре. Скорость потока газа через вкладыш в результате проведенных исследований была выбрана равной 120 мл/мин. Проведенные эксперименты показали, что лучшие результаты были достигнуты при осуществлении испарения растворителя при комнатной температуре. Оптимальное время испарения в этих условиях, как показал эксперимент, составило 0.5 мин. Объем анализируемой пробы – 50 и 100 мкл. Данные по зависимости степени извлечения из раствора изучаемых ПАУ и переноса в колонку от времени испарения растворителя в выбранных условиях приведены в табл. 1 (температура вкладыша комнатная). Как видно из приведенных в таблице данных, степень извлечения ПАУ из раствора и переноса в колонку составляет от 71 до 95 % и близка к степени переноса в колонку, полученной для пробы объемом 1 мкл. Следует отметить, что действительное значение степени извлечения больше приведенного в таблице, так как при проведении расчетов не учитывалось размывание пиков.

Таким образом, в результате проведенного исследования предложен способ ввода больших проб органических растворов следовых количеств веществ, кипящих в широком диапазоне температур, в хроматографическую колонку с предварительным удалением растворителя вне хроматографа. Этот способ обеспе-

чивает возможность быстрого концентрирования примесей из органических растворов или экстрактов из воды и последующий хроматографический анализ всего количества сконцентрированных веществ. При этом либо исключается, либо минимизируется загрязнение хроматографической колонки малолетучими примесями, которые могут присутствовать в анализируемой пробе и мешать определению требуемых примесей как за счет размывания пиков этих веществ, так и перекрывания с пиками последних. В предлагаемом способе накопление мешающих малолетучих примесей исключено, так как замена вкладыша, в котором они адсорбируются, производится после каждого анализа. Достоинством предлагаемого способа является также то, что он обеспечивает возможность проведения быстрого скрининга проб на содержание нормируемых соединений, благодаря экспрессной и селективной (удаление растворителя и нелетучих примесей) пробоподготовке, осуществляемой вне хроматографа (в отличие от общепринятой методологии хроматографического анализа). Кроме того, предлагаемый способ может быть использован для *off-line*-перевода фракций, выделенных из жидкостного хроматографа, в газовый. Перспективным является также использование предлагаемого способа для прямого анализа больших проб водных растворов. В этом случае возможно улучшение производительности анализов за счет исключения экстракции, а также увеличение их точности, так как исключается искажение состава пробы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grob K.* On-Line Coupled LC-GC. Huthig, 1991. P. 28.
2. *Staniewski J., Janssen H.-G., Rijks J., Cramers C.* //Fifteen International Symposium on Capillary Chromatography. May 24-27. 1993. Riva del Garda. part 1. P. 401.
3. *Munari F., Colombo P. A., Trestianu S.* //Fifteen International Symposium on Capillary Chromatography. May 24-27. 1993. Riva del Garda. part 1. P. 463.
4. *Staniewski J., Janssen H.-G., Cramers C.* //Fifteen International Symposium on Capillary Chromatography. May 24-27. 1993. Riva del Garda. part 1. P. 808.
5. *Louter A. J. H., Brinkman U. A. Th., Ghijsen R. T.* //Fifteen International Symposium on Capillary Chromatography. May 24-27. 1993. Riva del Garda. part 1. P. 768.
6. *Mol H. G. J., Janseen H.-G., Cramers C.* //Fifteen International Symposium on Capillary Chromatography. May 24-27. 1993. Riva del Garda. part 1. P. 798.
7. *Goosens E. C., Jong D., Jong G.* //Fifteen International Symposium on Capillary Chromatography. May 24-27. 1993. part 1. P. 848.