

Oznaczanie zanieczyszczeń organicznych w niektórych rozpuszczalnikach stosowanych w przemyśle elektronicznym

WSTĘP

W technologii wytwarzania materiałów elektronicznych, a w szczególności materiałów półprzewodnikowych, stosuje się grupę rozpuszczalników organicznych, które muszą charakteryzować się specjalną czystością. Wynika to z zastosowania rozpuszczalników w operacjach, w których mają one bezpośredni kontakt z powierzchnią materiału półprzewodnikowego (np. operacje mycia monokryształów, płytek czy struktur półprzewodnikowych lub wywoływania i zmywania emulsji fotograficznych).

Celem niniejszej pracy było opracowanie analitycznych metod oznaczania organicznych zanieczyszczeń w rozpuszczalnikach, stosowanych w CNPME, to znaczy w trójchloroetylenie, acetonie, izopropanolu, octanie butylu i ksylenie.

W wyniku zastosowania poszczególnych rozpuszczalników w odpowiednich operacjach technologicznych występować mogą w nich następujące zanieczyszczenia:

w trójchloroetylenie: woda, octan butylu, metanol, etanol, aceton, składniki zmywacza J-150,

w acetonie: woda, benzen, toluen, trójchloroetylen, składniki zmywacza J-150 i emulsji Shiplay AZ-111,

w izopropanolu: woda, metanol, etanol, aceton, trójchloroetylen, składniki zmywacza J-150,

w octanie butylu: woda, kwas octowy, n-butanol, izobutanol, octan izobutyli, ksylen,

w ksylenie: woda, octan butylu,

Ze względu na rodzaj analizowanych materiałów i przewidywany zakres stężeń zanieczyszczeń, do oznaczania wybrano metodę chromatografii gazowej,

Jako czynność wstępną wykonano, również metodą chromatografii gazowej, identyfikację składników zmywacza J-150 i emulsji Shiplay AZ-111.

Z siedmiu wykrytych składników zmywacza J-150 zidentyfikowano tylko trzy: kwas octowy (około 10% wag.), o-dwuchlorobenzen (około 10% wag.) i czterochloroetylen (około 15% wag.). W emulsji Shiplay AZ-111 z sześciu wykrytych składników zidentyfikowano również tylko trzy: kwas octowy (około 2% wag.), toluen (około 1% wag.) i octan butylu (około 8% wag.).

1. PRZEGLĄD LITERATURY

W literaturze nie znaleziono metod analizy mieszanin o takim składzie, jaki stanowił przedmiot niniejszych badań. W przytoczonych niżej publikacjach znajdują się opisy analizy mieszanin zawierających tylko niektóre interesujące składniki. Iwanienko, Szellakina i Priemczenko [1] oznaczali mikrodomieszki alkoholi C₁-C₅ w benzynie stosując jako fazę ciekłą dwuglicerynę (15% wag.) osadzoną na Chromosorbie W. Fiedorow i Inni [2] przeprowadzali próby oznaczania domieszek, między innymi acetonu, benzenu, metanolu i izopropanolu w alkoholu etylowym stosując jako fazy ciekłe trójetylenoglikol (TEG), polietylenoglikole (PEG) o masach cząsteczkowych 300, 400, 1500 i 6000, poliadypinian glikolu etylenowego (PEGA) i trójcyjanoglicerynę naniesione na Chromosorb W.

Najlepsze wyniki uzyskano stosując fazy PEG 300 i PEG 400 w temperaturze 50°C. Stwierdzono jednak, że metanol i izopropanol na tych fazach miały ten sam czas retencji. W celu rozdzielenia tych alkoholi zastosowano kolumnę dodatkową z sitami molekularnymi NaX w temperaturze 200°C, na których alkohol metylowy łatwo się adsorbuje, natomiast izopropanol przechodzi bez strat. Określenie domieszek, między innymi metanolu w acetonie specjalnie czystym, było przedmiotem badań Bruka, Turbiny i Markowej [3].

Autorzy ci stosowali kolumnę z Chromatonem H i 30% wag. PEG 300. Kwas octowy, wodę, aceton, metanol, etanol w produktach radiacyjno-chemicznego karboksylowania metanu oznaczali Kłapiszewskaja, Kuklin i Timofiejew [4] stosując jako wypełnienie kolumny Porapak S; temperaturę kolumny programowano od 60 do 200°C z szybkością wzrostu 5°C/min. Porapaki dają szczególnie dobre wyniki w przypadku oznaczania wody, alkoholi i glikoli. Na Porapaku Q rozdzielał wodę, aceton i alkohole między innymi Hollis [5]. O zastosowaniu Porapaku Q do rozdzielenia alkoholi można znaleźć informacje w pracy Lindsaya i Waddingtisa [6]. Ciekawych danych dotyczących rozdzielenia alkoholi C₁-C₅ dostarcza praca Pyłyski, Ratajskiej i Płuciennika [7]. W badaniach autorzy stosowali PEG 2000 na Celclite i PEG 20M, poliadypinian glikolu etylenowego i poliadypinian glikolu etylenowego na Anakromie. W przypadku PEG 2000 nie roz-

dzielały się metanol, etanol i izopropanol, na PEG 20M i poliadypinianie glikolu etylenowego etanol i izopropanol miały ten sam czas retencji. Dobre rozdzielanie otrzymano na polistearynianie glikolu etylenowego. Knight [8] rozdzielał alkohole stosując cegłą ogniotrwałą i następujące fazy ciekłe: dwuizodecyloftalan, fosforan trójkrezyłu, glikol trójetylenowy, Ucon DLB-190b (glikol poliakilenowy), olej silikonowy DC-550, 2,2'-oxydwupropiononitryl; Aby usunąć ogonowanie pików dodawano w sposób ciągły do gazu nośnego wodę (gaz nośny przepuszczany przez rurkę z nawilżoną cegłą ogniotrwałą). Mowry [9] rozdzielał aceton, metanol, etanol, izopropanol, wodę, benzen, toluen i n-butanol na Teflonie 6 pokrytym 10% wag. Ethofatem 60/25 (jednostearynian polioksyetylenu). Z podanych przez autora czasów retencji nie wynika jednak, że rozdzielanie wymienionych składników było całkowite.

Węglowodory aromatyczne w obecności C_1 do C_5 nasyconych węglowodorów oznaczali Kuchnal i Malik [10]. Stosowali oni jako wypełnienie przemyty kwasem Chromosorb P pokryty wysoce selektywną fazą - sorbitem (1,2,3,4,5,6-hexakis /cyanoethoksy// hexan /HKH). Czermiński, Jastrzębowska i Stępień [11] oznaczali węglowodory aromatyczne i alifatyczne w benzenie stosując Chromosorb P przemyty kwasem i pokryty glikolem polietylenowym PEG 1500. Rozdzielenie węglowodorów aromatycznych opisali także Landault i Guichon [12]. Stosowali oni cegłą ogniotrwałą pokrytą 15% wag. 1,8-dwuaminonaftalenem w 68°C . Stanley, Langer i Purnell [13] oznaczali węglowodory aromatyczne na cegle ogniotrwałej Sil-O-Cel z następującymi fazami ciekłymi: 1/ fenantren, 2/ dwufenylobenzen (orto- i para-izomery w stosunku 60:40), 3/ 7-8 benzochinolina.

Interesujący sposób oznaczania acetonu, benzenu, toluenu i ksylenów w ich mieszaninie opisali Neumann i Hertl [14]. Autorzy ci zastosowali tlenek glinu (Alcoa typ F-1, 60-80 mesh), który modyfikowali w następujący sposób: kolumnę napełnioną tlenkiem glinu wygrzewano przez 3 godziny w temperaturze 400°C . Po tym czasie, w tej samej temperaturze, wstrzykiwano do kolumny 20 do 30 próbek o objętości 5 μl n-butanolu lub bezwodnika kwasu octowego. Usuwano w ten sposób najbardziej aktywne punkty powierzchni tlenku glinu (punkty Levisa) powodujące zły rozdział i bardzo duże czasy retencji. Według danych literaturowych jedynym wypełnieniem do rozdziału izomerów: orto-, para- i meta-ksylenów jest Benton-34 [15,16].

O oznaczaniu związków chlorowcowych informuje publikacja Hinshawa [17]. Autor ten rozdzielał związki chlorowcowe, między innymi trójchloroetylen i czterochloroetylen na cegle ogniotrwałej z 15% wag. płynu silikonowego SE-30. Rozdzielaniu trójchloroetylenu, acetonu i etanolu poświęcona jest praca, której autorami są Curry, Hurst, Kent i Powell [18]. Rozdzielanie przeprowadzano na Embacelu pokrytym 10% wagą oleju silikonowego. Szocik i Linkiewicz [19] rozdzielał i oznaczali kwas mrówkowy, n-butanol i kwas octowy stosując polimer silikonowy SE-30 w ilości 10% wag. na silanizowanym Diatomicie C.

Z przeglądu literatury wynika, że różni autorzy stosują różne wypełnienia kolumny do podobnych celów. Nie uzyskano jednoznacznych informacji odnośnie wypełnienia kolumny chromatograficznej w przypadku interesujących zanieczyszczeń. Do najczęściej stosowanych faz ciekłych należą glikole polietylenowe o różnej masie cząsteczkowej (PEG 300, 400, 1000, 20M), żywice silikonowe (np. SE-30), płyny silikonowe (np. DC-200) i Porapak.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W pracy stosowano chromatograf f-my PYE Unicam (seria 104 model 44) z detektorem - katarometrem. Jako gaz nośny stosowano hel produkcji krajowej o zawartości tlenu <0,5 vpm i punkcie rosy <-70°C. We wszystkich badaniach prędkość przepływu gazu nośnego wynosiła 40 cm³/min, a objętość wstrzykiwanych próbek rozpuszczalników 0,01 cm³.

W badaniach rozdzielu zanieczyszczeń zastosowano następujące kolumny i wypełnienia:

- 1/ Kolumna szklana o długości 0,9 m i średnicy 4 mm z Porapakiem Q o granulacji 120-150 mesh. Porapak przed użyciem wygrzewano w temperaturze 230°C przez 5 godzin;
- 2/ Kolumna szklana o długości 2,7 m i średnicy 4 mm z glikolem polietylenowym PEG 1000 (10% wag.) naniesionym na Gas Chrom Z o granulacji 80-100 mesh. Wypełnienie kondycjonowano przez 24 godziny w temperaturze 140°C;
- 3/ Kolumna szklana o długości 2,1 m i średnicy 4 mm z glikolem polietylenowym PEG 20M (10% wag.) naniesionym na Diatomit C o granulacji 100-120 mesh. Wypełnienie kondycjonowano w temperaturze 150°C przez 32 godziny;
- 4/ Kolumna szklana o długości 2,7 m i średnicy 4 mm z fosforanem trójkrezyli (10% wag.) naniesionym na Gas Chrom Z o granulacji 80-100 mesh. Wypełnienie kondycjonowano w temperaturze 110°C przez 24 godziny;
- 5/ Kolumna szklana o długości 2,7 m i średnicy 4 mm z metylovym płynem silikonowym DC-200 (15% wag.) naniesionym na silanizowany i przemyty kwasem Chromosorb W o granulacji 80-100 mesh. Wypełnienie kondycjonowano przez 24 godziny w temperaturze 200°C;
- 6/ Kolumna szklana o długości 0,9 m i średnicy 4 mm wypełniona cegłą ogniotrwałą o granulacji 40-60 mesh. z fazą Aplezonem L (30% wag.). Wypełnienie kondycjonowano przez 3 doby w temperaturze 200°C.

Zarówno krzywe kalibracji, jak i analizy wykonywano przy prądzie mostka 260 mA w przypadku kolumny wypełnionej Porapakiem Q i 270 mA w przypadku pozostałych wypełnień.

Wodę, metanol, izobutanol i n-butanol we wszystkich badanych rozpuszczal-

nikach najkorzystniej można oznaczać na Porapaku Q (kolumna Nr 1). Piki benzenu i trójchloroetyleny są tylko w niewielkim stopniu rozdzielone, a toluen i czterochloroetylen mają takie same czasy retencji. Czasy retencji octanu butylu, kwasu octowego i o-dwuchlorobenzenu różnią się wprawdzie, ale są bardzo duże i nie nadają się do pomiarów. Różnica czasów retencji acetonu i izopropanolu jest niewielka i tylko w przypadku zbliżonych stężeń tych zanieczyszczeń można uzyskać zadowalający ich rozdział.

W warunkach programowania temperatury kolumny: 120^o do 180^oC z prędkością wzrostu 2^o/min. uzyskuje się korzystne czasy retencji i rozdział izobutanolu i n-butanolu.

W warunkach analizy:

temperatura kolumny progr. = 120^o do 180^oC z prędkością wzrostu 2^oC/min.

temperatura detektora = 180^oC

temperatura komory nastrzykowej = 150^oC

czasy retencji są następujące:

woda	1'5''	trójchloroetylen	17'
metanol	2'5''	izobutanol	18'20''
etanol	4'20''	n-butanol	20'50''
aceton	7'15''	toluen	23'30''
izopropanol	8'15''	czterochloroetylen	23'30''
kwas octowy	13'15''	octan butylu	32'
benzen	16'30''		

Chromatogram próbki octanu butylu zawierającego 0,01% wag. izobutanolu i około 4% wag. n-butanolu pokazano na rysunku 1.

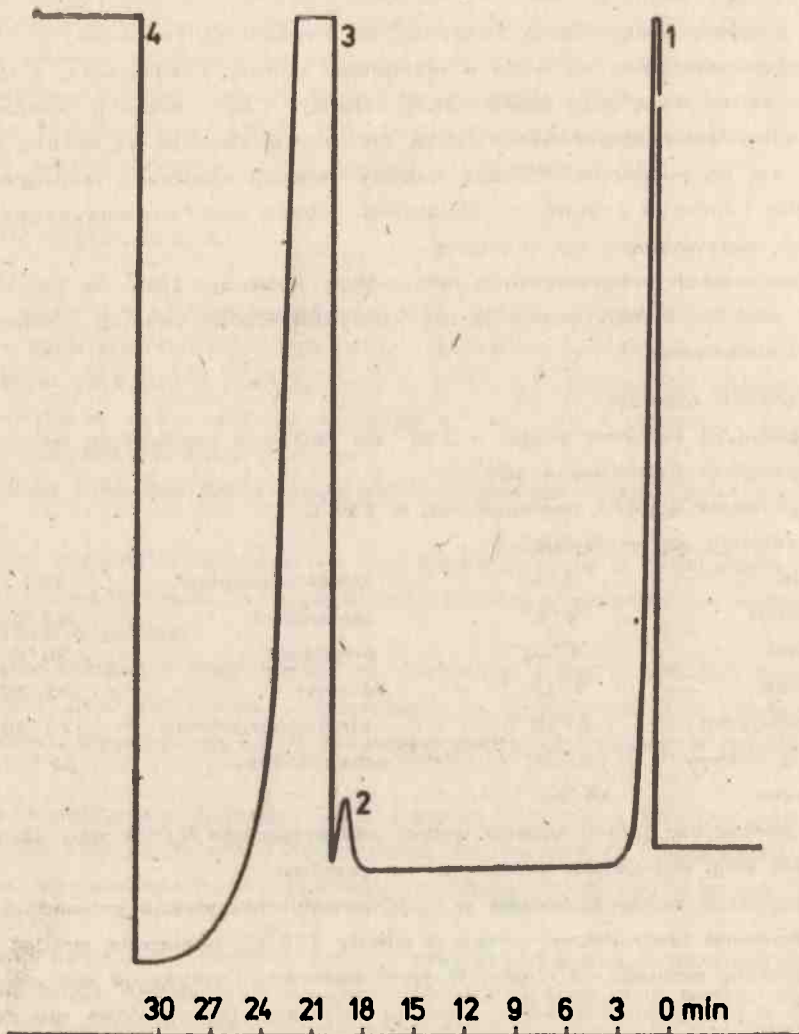
Oznaczanie zanieczyszczeń w trójchloroetylenie można prowadzić w warunkach programowania temperatury: przez 3 minuty 120^oC, następnie wzrost do 150^oC z prędkością wzrostu 48^oC/min. W tych warunkach uzyskuje się maksymalną czułość w oznaczeniu acetonu i kwasu octowego (gdy próbka nie zawiera izopropanolu).

Czasy retencji są następujące:

woda	1'5''	aceton	6'10''
metanol	2'15''	kwas octowy	10'30''
etanol	4'55''	trójchloroetylen	14'35''

Chromatogram próbki trójchloroetyleny zawierającego 0,019% wag. wody, 0,028% wag. metanolu, 0,028% wag. etanolu, 0,029% wag. acetonu, 0,039% wag. kwasu octowego na Porapaku Q pokazano na rysunku 2.

Oznaczanie acetonu i izopropanolu na Porapaku Q jest możliwe tylko wtedy, gdy zawartości tych zanieczyszczeń są tego samego rzędu. Najlepszy ich rozdział uzyskuje się w warunkach programowania temperatury od 120^o do 180^oC z prędkością wzrostu 1^oC/min. Czas retencji acetonu w tych warunkach wynosi 8'25'', a izopropanolu 9'40''.

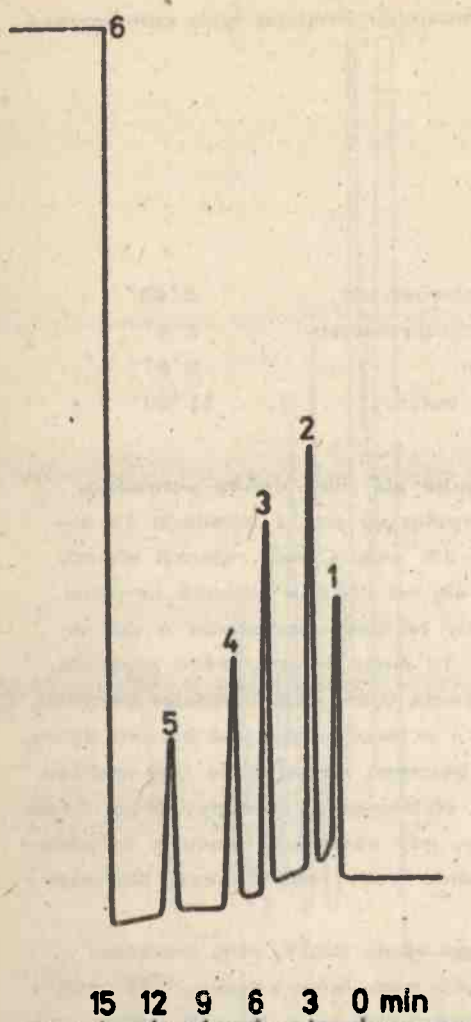


Rys. 1. Chromatogram octanu butylu na Poropaku Q. 1 - woda, 2 - izobutanol, 3 - n-butanol, 4 - octan butylu. Bez redukcji sygnału

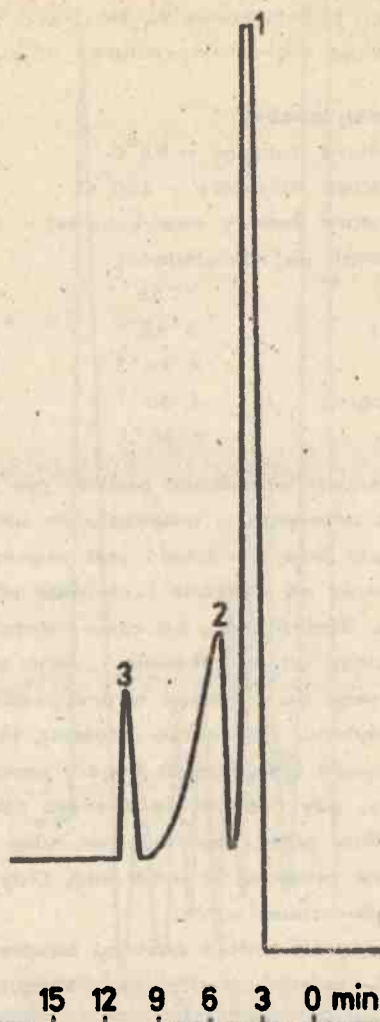
Na Poropaku Q otrzymuje się wąskie i symetryczne piki kwasu octowego, jednakże stwierdzono, że pewna ilość kwasu octowego (ok. $1 \cdot 10^{-4}$ cm³) może nie desorbować się. Zjawisko to nie występuje tylko podczas oznaczania kwasu octowego w próbkach trójchłoroetylenu w warunkach podanych powyżej.

Stwierdzono także, że w miarę zwiększania się czasu pracy Poropaku otrzymuje się piki wody z coraz większymi "ogonami". Zjawisko to można usunąć zwiększając temperaturę kolumny podczas analizy.

Na podstawie badań stwierdzono, że we wszystkich badanych rozpuszczalnikach oznaczanie kwasu octowego najlepiej przebiega na glikolu polietylenowym



Rys. 2. Chromatogram trójchloroetyleny na Poropaku Q. 1 - woda, 2 - metanol, 3 - etanol, 4 - aceton, 5 - kwas octowy, 6 - trójchloroetylen. 2-krotna redukcja sygnału



Rys. 3. Chromatogram acetonu na PEG 1000. Temperatura 140°C. 1 - aceton, 2 - woda, 3 - kwas octowy. 2-krotna redukcja sygnału

PEG 1000 w temperaturze 140°C - czas retencji kwasu octowego wynosił 9'30" z tym jednak zastrzeżeniem, że zawartość wody nie przekracza 1,5% wag. Gdy zawartość wody jest większa od 1,5%, pik kwasu octowego wychodzi na dość duży pik wody, co oczywiście zwiększa błąd pomiaru. Chromatogram próbki acetonu zawierającego około 0,025% wag. kwasu octowego i około 0,15% wag. wody pokazano na rys. 3.

Oznaczanie acetonu (w obecności izopropanolu), octanu butylu, trójchloroetyleny, czterochloroetyleny i toluenu w rozpuszczalnikach najlepiej przebiega

na glikolach polietylenowych. Na PEG 20M najlepszy rozdział tych zanieczyszczeń uzyskuje się w temperaturze 65°C.

W warunkach analizy:

temperatura kolumny - 65°C

temperatura detektora - 120°C

temperatura komory nastrzykowej - 120°C

czasy retencji są następujące:

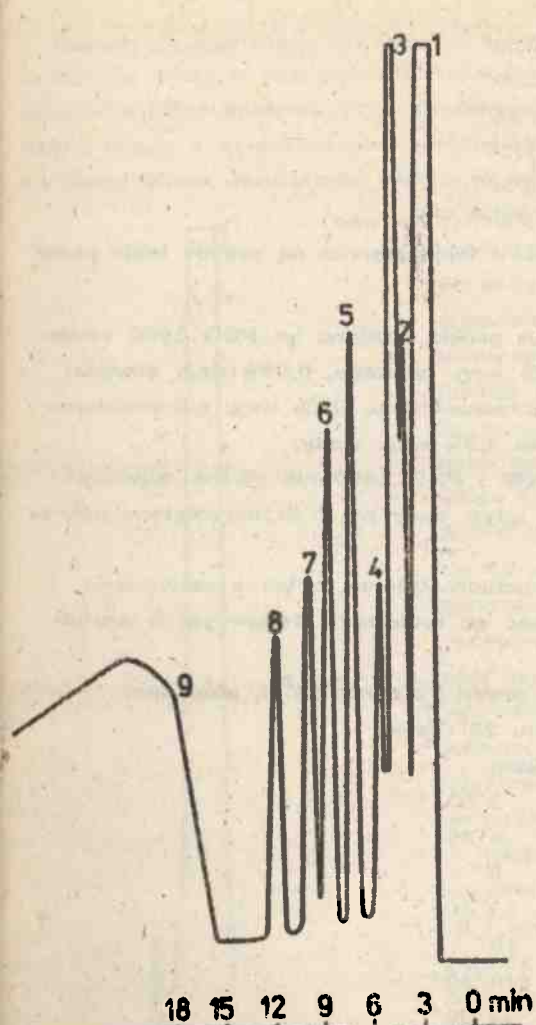
aceton	1'55''	trójchloroetylen	6'40''
metanol	3'45''	czterochloroetylen	8'5''
etanol	4'10''	toluen	9'5''
izopropanol	4'50''	octan butylu	11'20''
benzen	5'30''		

W podanych warunkach analizy nie otrzymuje się pików kwasu octowego. Piek kwasu octowego w temperaturze 120°C występuje po 11 minutach 45 sekundach, gdy jego zawartość jest większa od 1% wag. Czasy retencji etanolu i izopropanolu są zbliżone i niewiele różnią się od czasów retencji benzenu i metanolu. Stwierdzono, że czas retencji wody na tym wypełnieniu w dużym słupku zależy od jej stężenia i waha się od 10 minut w przypadku stężenia około 1% wag. do 19 minut w przypadku stężenia 0,2% wag. Rozdział benzenu, trójchloroetylenu, czterochloroetylenu, toluenu i octanu butylu jest bardzo dobry, ale oznaczenie tysięcznych części procenta benzenu na tej fazie jest możliwe tylko wtedy, gdy próbka nie zawiera alkoholi etylowego i izopropylowego. Oznaczenie octanu butylu jest możliwe tylko wtedy, gdy zawartość wody w rozpuszczalniku nie przekracza 0,6% wag. Gdy stężenie wody jest większe, pik wody pokrywa pik octanu butylu.

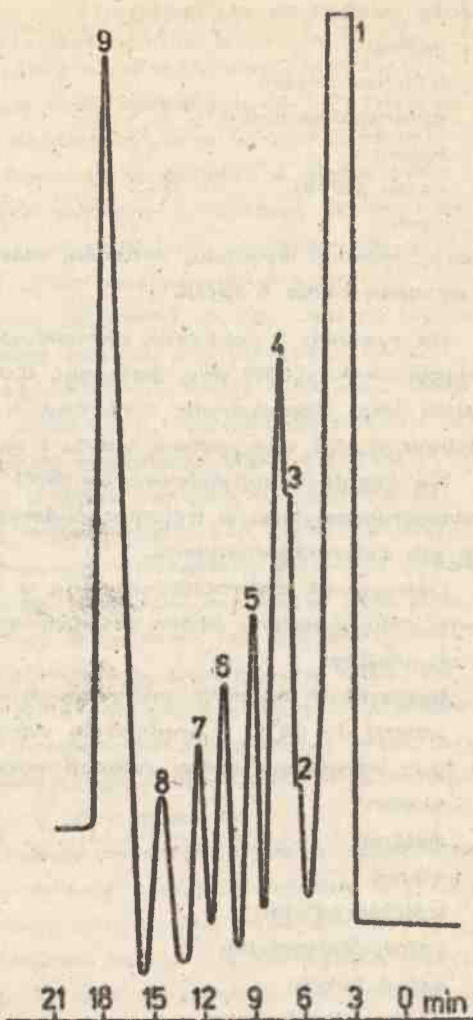
Chromatogram próbki acetonu zawierającego około 0,03% wag. benzenu, 0,06% wag. metanolu, 0,06% wag. etanolu, 0,06% wag. izopropanolu, 0,1% wag. trójchloroetylenu, 0,1% wag. czterochloroetylenu, 0,06% wag. toluenu, 0,06% wag. octanu butylu i około 0,4% wag. wody przedstawiono na rysunku 4.

Fazę PEG 20M można wykorzystać do pośredniego oznaczania izopropanolu w acetonie lub w innych rozpuszczalnikach zawierających aceton. Gdy w badanych rozpuszczalnikach jest także metanol i etanol, metanol należy usunąć na drodze absorpcji na sitach molekularnych 13X, a obliczenie zawartości izopropanolu wykonać odejmując od pola pików etanol + izopropanol pole pików etanolu odpowiadające zawartości etanolu oznaczonej na Perapaku Q. Dokładne obliczenie zawartości izopropanolu jest niemożliwe, gdy w badanym rozpuszczalniku znajduje się także benzen.

Oznaczanie zawartości octanu butylu w obecności wody, której zawartość nie przekracza jednak 3,5% wag. można przeprowadzać na PEG 1000.



Rys. 4. Chromatogram acetonu na PEG 20M. 1 - aceton; 2 - metanol, 3 - etanol+izopropanol, 4 - benzen, 5 - trójchloroetylen, 6 - czterochloroetylen, 7 - toluen, 8 - octan butylu, 9 - woda. 2-krotna redukcja sygnału



Rys. 5. Chromatogram acetonu na PEG 1000. Temperatura 60°C. 1 - aceton, 2 - metanol, 3 - benzen, 4 - etanol+izopropanol, 5 - trójchloroetylen, 6 - czterochloroetylen, 7 - toluen, 8 - octan butylu, 9 - woda. Pik 9 - 20-krotna, pozostałe piki 2-krotna redukcja sygnału

W warunkach analizy:

- temperatura kolumny - 60°C
- temperatura detektora - 100°C
- temperatura komory nastrykowej - 110°C.

Czasy retencji są następujące:

aceton	2'50"
trójchloroetylen	8'30"
czterochloroetylen	9'45"
toluen	11'30"
octan butylu	13'30"
woda	15'30" (3,5% wag)

Czasy retencji metanolu, benzenu, etanolu i izopropanolu są prawie takie same i wynoszą około 6 minut.

Na rysunku 5 pokazano chromatogram próbki acetonu na PEG 1000 zawierającej około 0,05% wag. metanolu, 0,05% wag. benzenu, 0,05% wag. etanolu, 0,05% wag. izopropanolu, 0,1% wag. trójchloroetyleny, 0,1% wag. czterochloroetyleny, 0,05% wag. octanu butylu i około 3,5% wag. wody.

Na glikolach polietylenowych PEG 20M i PEG 1000 nie można oznaczać czterochloroetyleny w trójchloroetylenie, gdyż duży pik trójchloroetyleny pokrywa pik czterochloroetyleny.

Oznaczanie czterochloroetyleny w trójchloroetylenie, a także oznaczanie o-dwuchlorobenzenu można przeprowadzać na fosforanie trójkrezyłu w warunkach analizy:

temperatura kolumny programowana: przez 12 minut 65°C, następnie wzrost do 90°C z prędkością wzrostu 25°C/min.

W tych warunkach czasy retencji wynoszą:

aceton	3'50"
metanol	4'35"
etanol	5'
trójchloroetylen	13'30"
czterochloroetylen	18'
octan butylu	20'10"
o-dwuchlorobenzen	32'30"
kwasy octowy	35'50" (pik rozmyty)

Oznaczanie benzenu w rozpuszczalnikach w obecności etanolu i izopropanolu można przeprowadzić na fazie DC-200 w warunkach analizy:

temperatura kolumny - 60°C

temperatura detektora - 120°C

temperatura komory nastrzykowej - 120°C

Czasy retencji są następujące:

aceton	}	1'35"	benzen	5'30"
metanol			trójchloroetylen	8'30"
etanol			toluen	13'15"
izopropanol			czterochloroetylen	16'30"
			octan butylu	16'30"

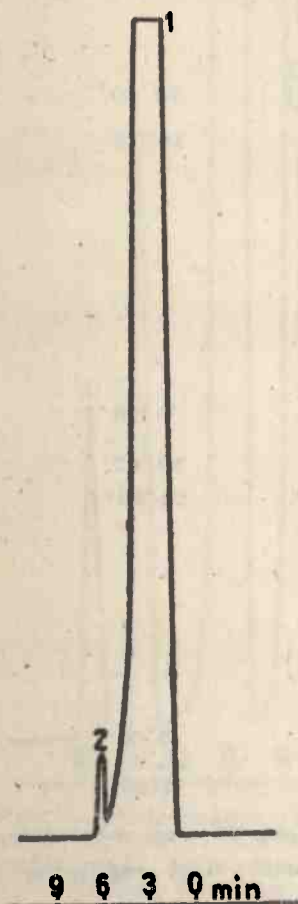
Jednakże oznaczanie benzenu na tej fazie jest możliwe tylko wtedy, gdy zawartość wody w rozpuszczalnikach nie przekracza 0,2% wag. Dotyczy to głównie analizy acetonu. Przy zawartościach wody większych od 0,2% wychodząca razem z acetonem woda daje długo schodzący ogon (ponad 8 minut), co uniemożliwia oznaczanie małych ilości benzenu. W związku z otrzymaniem

negatywnych wyników oznaczania benzenu na dostępnych wypełnieniach, postanowiono przeprowadzić próby ilościowego odwodnienia rozpuszczalnika (acetonu). W tym celu po wykonaniu analizy acetonu zawierającego około 0,008% wag. benzenu i około 0,2% wag. wody do porcji około 15 g tego samego acetonu dodano wody do zawartości około 4% wag. i około 6 g zregenerowanych w temperaturze 320°C sit molekularnych 13X (f-my Flucka). Po 15-minutowym wstrząsaniu ponownie wykonano analizę. Wody nie wykryto, a pole piku benzenu było takie samo jak podczas pierwszej analizy acetonu. Stwierdzono także, że sita całkowicie pochłonęły obecny w acetonie metanol. Chromatogram odwodnionej próbki acetonu zawierającego około 0,008% wag. benzenu pokazano na rysunku 6.

Oddzielnego omówienia wymaga oznaczanie ksylenów w octanie butylu. Stosowany w produkcji i regenerowany ksylen zanieczyszczony, głównie octanem butylu jest mieszaniną trzech izomerów: o-, m- i p-ksylenów. Na zastosowanych, dostępnych fazach nie uzyskano rozdzielenia p- i m-ksylenów.

Na omawianych do tej pory fazach nie można oznaczać ksylenów w rozpuszczalnikach. Na Forapak Q, jak wcześniej wspomniano, czasy retencji są bardzo duże, na glikolach polietylenowych czasy retencji n-butanolu (prawie

zawsze obecnego w octanie butylu) i p- i m-ksylenów są prawie takie same. Na fazach: DOP, DC-200 i Aplezonie L, na których uzyskuje się korzystne czasy retencji i dobry rozdział n-butanolu i p- i m-ksylenów można oznaczać tylko duże, kilkuprocentowe zawartości n-butanolu. W zakresie stężeń tysięcznych i setnych części procenta piki są rozmyte, co uniemożliwia oznaczenie ilościowe.



Rys. 6. Chromatogram odwodnionego acetonu na DC-200, 1 - aceton, 2 - benzen. Bez redukcji sygnału

Octan izobutyli w octanie butyli można oznaczać na fazach: PEG 1000 i DOP. Na innych fazach czas retencji jest taki sam jak octanu butyli.

Na fazie DOP w warunkach analizy:

temperatura kolumny - 85°C

temperatura detektora - 130°C

temperatura komory nasykującej - 130°C

Czasy retencji są następujące:

Izobutanol	3'10''	p-kajlen	}	13'20''
n-butanol	4'30''	m-kajlen		
octan izobutyli	5'10''	o-kajlen		
octan butyli	7'35''			

Na PEG 1000 w warunkach analizy:

temperatura kolumny - 85°C

temperatura detektora - 130°C

temperatura komory nasykującej - 130°C

Czasy retencji są następujące:

octan izobutyli	4'45''	p-kajlen	}	9'30''
octan butyli	6'25''	m-kajlen		
Izobutanol	6'25''	n-butanol		10'45''
		o-kajlen		13'25''

Na DC-200 w warunkach analizy:

temperatura kolumny - 100°C

temperatura komory nasykującej - 130°C

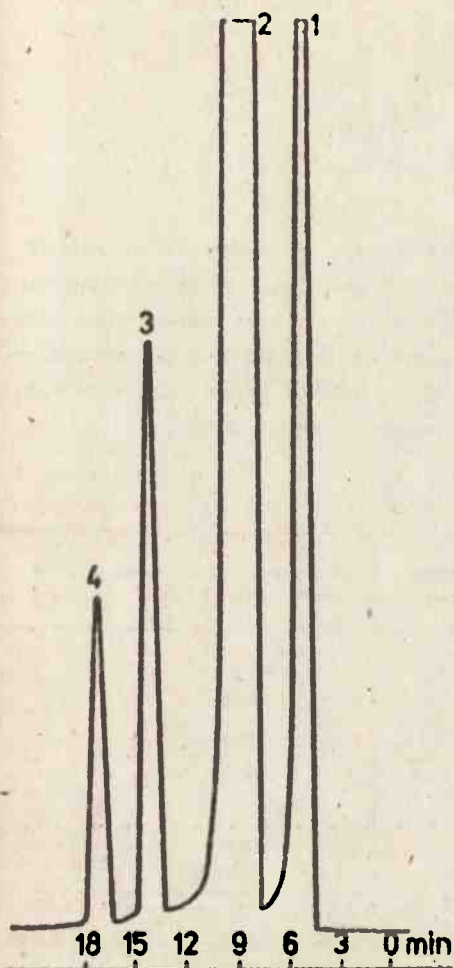
temperatura detektora - 130°C

Czasy retencji wynoszą:

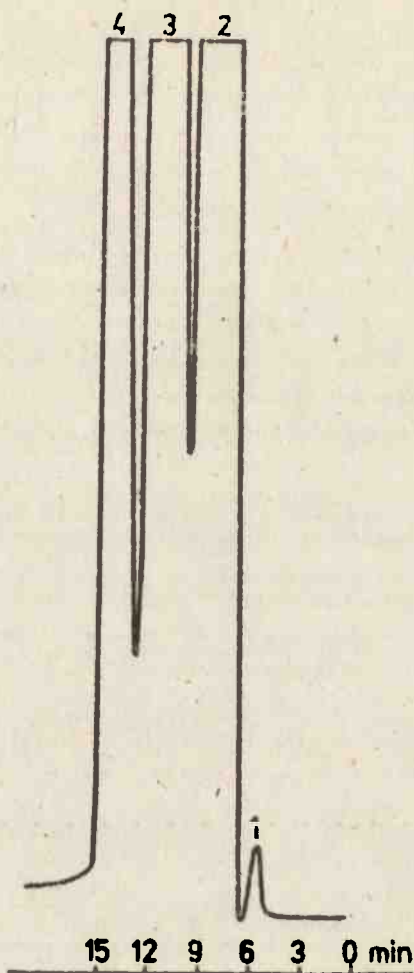
n-butanol	2'55''	p-kajlen	}	5'50''
octan butyli	4'25''	m-kajlen		
		o-kajlen		

Chromatogram próbki octanu butyli zawierającej około 5% wag. n-butanolu, około 1% wag. o-kajlenu, około 1% wag. m-kajlenu i około 0,5% wag. p-kajlenu na fazie DOP pokazano na rysunku 7. Na rysunku 8 pokazano chromatogram próbki octanu butyli zawierającej 0,011% wag. octanu izobutyli na PEG 1000.

Kalibrację dla wody i metanolu wykonano w zakresie stężeń 0,0005 - 1% wag., dla pozostałych zanieczyszczeń w zakresie stężeń 0,005 - 1% wag. Roztwory do kalibracji o stężeniach zanieczyszczeń większych od 0,01% wag. przygotowano wprowadzając zanieczyszczenia do próbek badanych rozpuszczalników za pomocą strzykawek Hamiltona o pojemnościach 10 i 100 μ l. Do przygotowania roztworów o stężeniach mniejszych od 0,01% wag. konieczne było rozcieńczanie roztworów. W badanych zakresach stężeń zależności wyso-



Rys. 7. Chromatogram próbki octanu butylu na DOP. 1 - n-butanol, 2 - octan butylu, 3 - p-ksylen+m-ksylen, 4 - o-ksylen, 20-krotnie redukcja sygnału



Rys. 8. Chromatogram octanu butylu na PEG 1000. 1 - octan izobutyłu, 2 - octan butylu, 3 - n-butanol+p-ksylen+m-ksylen, 4 - o-ksylen. Bez redukcji sygnału

kości pików od stężenia są liniowe. Jednak nie wszystkie krzywe kalibracji przechodzą przez początek układu, co jest spowodowane nieodwracalną adsorpcją pewnych ilości niektórych zanieczyszczeń w zastosowanych warunkach analizy,

Ilości te wynoszą:

kwasy octowe na Porapak Q

(z wyjątkiem próbek trójchloroetylenu)

trójchloroetylen na PEG 20M

czterochloroetylen na PEG 20M

$$- 8,10^{-7} \text{ cm}^3$$

$$- 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3$$

$$- 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3$$

octan butylu na PEG 20M

(w przypadku kalibracji octanu butylu na fazie DOP i fosforanie

trójkrezyłu krzywa przechodzi

przez początek układu)

$$- 4,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3$$

octan izobutylu na PEG 1000

$$- 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3$$

benzen na DC-200

$$- 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3$$

Niska rozpuszczalność wody w trójchloroetylenie uniemożliwia wykonanie kalibracji dla wody. Dlatego też przeprowadzono kalibrację wprowadzając do trójchloroetyleniu aceton o określonej, wynoszącej 0,2% wag. zawartości wody, co zapewniło homogeniczność roztworu. Postępowanie takie usprawiedliwia obecność w analizowanych roztworach rozpuszczalników, zwiększających rozpuszczalność wody. Wyniki kalibracji zestawiono w tabelicy 1.

T a b l i c a 1

Kalibracja dla wody w trójchloroetylenie

Stężenie acetonu w trójchloroetylenie (% wag.)	Stężenie wody (% wag.)	Średnia wysokość plików wody (mm)
35,10	0,082	1390
21,50	0,050	860
7,82	0,018	314
2,68	0,0062	104
1,36	0,0032	52
0,69	0,0016	26

Przyjmując za dolną granicę oznaczalności stężenie odpowiadające plikom o wysokości 10 mm uzyskano dane zestawione w tabelicy 2.

T a b l i c a 2

Dolne granice oznaczalności analizowanych zanieczyszczeń

Zanieczyszczenie	Dolna granica oznaczalności (% wag.)
woda	0,0006
metanol	0,0006
etanol	0,001
aceton	0,002
izopropanol	0,004

trójchloroetylen	0,006
czterochloroetylen	0,006
toluen	0,004
benzen	0,004
octan butylu na PEG 20M	0,009
octan butylu na DOP	0,005
octan izobutylu	0,005
kwas octowy na Porapak Q	0,02
kwas octowy na PEG 1000	0,006
n-butanol	0,009
izobutanol	0,007
o-dwuchlorobenzen	0,005
p-ksylen	0,005
m-ksylen	0,005
o-ksylen	0,006

WNIOSKI

1. Opracowane metody chromatograficzne umożliwiają oznaczanie zanieczyszczeń: wody, metanolu, izopropanolu, izobutanolu, etanolu, n-butanolu, kwasu octowego, octanu n-butylu, octanu izobutylu, benzenu, trójchloroetyleny, czterochloroetyleny, toluenu, o-ksyleny, mieszaniny p- i m-ksylenów i ortodwuchlorobenzenu w trójchloroetylenie, acetonie, izopropanolu, octanie n-butylu i w ksylenie.

2. Dolne granice oznaczalności wynoszą średnio 0,005% wag., a względne odchylenie standardowe pojedynczego wyniku nie przekracza wartości 0,010.

(Wpłynęło 21.V.1980)

LITERATURA

1. Iwedenko P.F., Seelakina F.S., Privozhenko E.J.: Niebezpieczeństwa i Niebezpieczeństwa, 1974, 41.
2. Fiedorow W.A., Kuśniewicz N.R., Grigoriewica S.L., Ogiobina J.P., Sawrianowa A.S.: Z.Anal. Chm., 29, 1837 (1974)
3. Brok A.J., Turbina B.J., Markowa W.A.: Niebezpieczeństwa i Niebezpieczeństwa, 1975, 28.
4. Kłopotowska Z.B., Kukulin J.C., Timofiejew B.P.: Zaw. Lab., 41, 282 (1975).
5. Hollis G.L.: Anal. Chem., 38, 309 (1966).
6. Lindsey S.Jr., Waddingts D.J.: J. Chromatography, 39, 145 (1968).
7. Palyka W., Ratajska W., Płucieniak H.: Chem. Anal., 19, 1243 (1974).
8. Knight H.S.: Anal. Chem., 30, 2030 (1958).
9. Lowry D.P.: J. Org. Chromat., 1, 443 (1963).

10. Kuchwał R.K., Mallik K.L.: *Chromatographia*, **2**, 278 (1972).
11. Czarwiński W., Jerszewska J., Stepien A.: *Chem. Anal.*, **19**, 991 (1974).
12. Landau C., Gulochon G.: *J. Chromatography*, **2**, 133 (1962).
13. Slanec O.H., Langer S.H., Daniels J.H.: *J. Phys. Chem.*, **67**, 263 (1963).
14. Naumann M.G., Hartl W.: *Chromatography*, **45**, 467 (1972).
15. White D.: *Nature*, **179**, 1078 (1957).
16. Zajnow S.P., Kisielew A.W., Jaszyn J.L.: *NieRochnica*, **2**, 417 (1963).
17. Hinshaw L.D.: *J. Gas Chromat.*, **3**, 300 (1966).
18. Curry S.A., Hursk O., Kart H.R., Powell H.: *Nature*, **198**, 603 (1962).
19. Srodek A., Linkiewicz M.: *Chem. Anal.*, **17**, 1371 (1972).