

Analyse technischer Kresole durch Gas-Chromatographie

O. MLEJNEK

*Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe,
Bratislava*

Quantitative Analyse von Phenolen in Form deren Acetate auf einer chromatographischen Trennsäule mit 4 % Trixylenylphosphat und 3 % Benton B-27. Wahl der experimentellen Bedingungen, Verfahren und Auswertung der Methode.

Kresolformaldehyd-Polykondensate nehmen in der Elektrotechnik als Bindemittel für Schichtpreßstoffe einen vorderen Platz ein. Die chemische Zusammensetzung der phenolischen Ausgangsrohstoffe übt einen wesentlichen Einfluß nicht nur auf die mechanischen sondern hauptsächlich auf die Elektroisoliereigenschaften der Fertigprodukte aus. Die qualitative und quantitative Vertretung der einzelnen Isomeren der Mono- und Dimethylphenole in technischen Kresolen schwankt beachtlich je nach der Art des bei der trockenen Destillation der Kohle verwendeten Rohstoffs (Braun- und Steinkohle). Die Hauptbestandteile sind jedoch *m*- und *p*-Kresol (d. i. 3-MPh und 4-MPh)*, mit veränderlichen, aber geringen Mengen Phenol (Ph), *o*-Kresol (2-MPh) und niedrigersiedenden Xylenolen (d. i. 2,4-MPh, 2,6-MPh und 2,5-MPh).

Falls das technische Kresol in überwiegendem Maße nur *m*- und *p*-Kresol enthält, so erhält man nach den üblich benutzten analytischen Methoden (insbesondere nach der Raschigschen Nitriermethode [1]) brauchbare Ergebnisse. Ansteigende Mengen anderer Isomeren vergrößern jedoch den Fehler der Bestimmung, und falls diese 5–10 % übersteigen, sind diese Methoden bereits unbrauchbar. Die Bestimmung der durchschnittlichen Funktionalität durch amperometrische Titration [2] bietet auch in diesem Fall verlässliche Ergebnisse, sie gibt jedoch kein hinreichendes Bild über die Zusammensetzung der Rohstoffe. Diesem Zweck werden selektive chromatographische Methoden besser gerecht, vor allem die Gas-Chromatographie, die eine effektive qualitative und quantitative Analyse gestattet.

Die Mehrheit der bekannten publizierten Arbeiten aus dem Gebiet der Gas-Chromatographie von Phenolen [3–5] ermöglicht keine solche wirksame Trennung von *m*- und *p*-Kresol, wie diese für eine verlässliche quantitative Interpretation der Ergebnisse erforderlich ist. Eine teilweise Trennung erlaubt die Benutzung hochselektiver Trennflüssigkeiten, wie 2,4-Trixylenylphosphat [6, 7], Dimethylphthalat [8] und Trimethylcyclohexylphthalat [9], oder die Trennung in Form der Trimethylsilyläther [10–13] oder der Acetate [14] auf gefüllten Säulen und auch Kapillarsäulen. Gute Ergebnisse vermag man mit Hilfe gefüllter Kapillarsäulen zu erzielen, die eine Trennung der freien Phenole auf den obenangeführten Trennflüs-

* *Verwendete Abkürzungen:*

Ph = Phenol; 2-MPh = 2-Methylphenol; 3-MPh = 3-Methylphenol; 4-MPh = 4-Methylphenol; 2,4-MPh = 2,4-Dimethylphenol; 2,5-MPh = 2,5-Dimethylphenol; 2,6-MPh = 2,6-Dimethylphenol.

igkeiten ermöglichen [15]. Besondere Aufmerksamkeit verdient die Anwendung aufbereiteter Montmorillonite als stationäre Phasen, namentlich Benton-34 (Dimethyl-oktadecyl-ammonium-montmorillonit). Ohne Zugabe anderer Trennflüssigkeiten sind jedoch die Chromatogramme der Phenole sehr langgedehnt, mit einer ausgeprägten Schweifbildung [16]. Ein Zusatz von Triäthylenylphosphat verbessert die Gestalt dieser Berge, die Asymmetrie jedoch wird nicht gänzlich beseitigt [17].

Auf Grund der angeführten Erfahrungen sowie auch eigener experimenteller Forschung haben wir eine quantitative Methode der Trennung der Phenole als deren Acetate auf einer gemischten Flüssigphase ausgearbeitet, die aus Triäthylenylphosphat und Benton B-27 besteht.

Experimenteller Teil

Vorrichtung

Doppelsäulen-Gaschromatograph der Fa. C. Erba, Typ P-AICD/2f, mit Mikroflammen-Ionisationsdetektoren und chromatographischen Säulen aus Aluminium, Länge 230 cm, Durchmesser 6×4 mm. Die Füllung besteht aus Embacel mit einer durchschnittlichen Korngröße von 0,20–0,25 mm (May & Baker), aufbereitet mit Hexamethyldisilazan [18], imprägniert mit 4 % Triäthylenylphosphat (Coalite and Chem. Products, London), und 3 % Benton B-27 (F. W. Berk and Co., London). Als Lösungsmittel bei der Zubereitung der Füllung wurde Benzol verwendet.

Die Trennsäulen werden bei 140 °C gehalten und bei einem Überdruck des Stickstoffs von 0,4 kp/cm² (26,0 ml/Min.), die Probeneinspritzstelle bei 230 °C und die Detektoren bei 150 °C.

Chemikalien

Pyridin (Lachema) und Essigsäureanhydrid (Spolana) im Reinheitsgrad p. a. Pyridin wurde durch azeotrope Destillation mit Benzol entwässert. Phenol p. a. (Spolana), *o*-Kresol p. a. (Merck), *p*-Kresol p. a. (Fluka), 2,4-Xylenol pure (Labo-chemie), 2,6-Xylenol pure (Koch-Light).

Die innere Markierungs-substanz wird durch Einwägen von 100–200 mg umdestillierten Acetophenons (SpChH) und Verdünnen auf 1 ml wasserfreien Pyridins zubereitet.

Verfahren

Auf analytischen Waagen werden Proben von 30 ± 3 mg in ein 1 ml Wägegläschen in Gestalt eines Probegläschens, mit einem Polyäthylenstopfen, eingewogen. Hierauf werden genau 100 μ l wasserfreien Pyridins mit der inneren Markierungs-substanz am besten mit Hilfe einer 100–200 μ l Hamiltonschen Mikroinjektionsspritze, und 0,20 ml Essigsäureanhydrid mit Hilfe einer 0,5 bis 1 ml Glaspipette zugegeben. Nach Ablauf von 20 Min. bei Zimmertemperatur ist die quantitative Acetylierung der Phenole beendet und Proben von 0,50 bis 2,00 μ l können nun mittels der Hamiltonschen Injektionsspritze in den Gas-Chromatographen dosiert werden. Es genügt, die Schreibvorrichtung erst nach 8 Min. einzuschalten, wenn der Hauptteil des Lösungsmittels und Reagens eluiert.

Berechnung

Es werden die Größen der Bergflächen als das Produkt der Berghöhe und Bergbreite in halber Höhe ausgemessen und der Gehalt der einzelnen Isomeren der Phenole in der Probe nach der Markierungsmethode berechnet. Die Korrektionsfaktoren werden durch die Analyse eines Eichgemisches von bekannter Konzentration an Phenolen erhalten:

$$\text{Masse-}\%_i = \frac{A_i \cdot m_M \cdot k}{A_M \cdot N} \cdot 100,$$

$$k = \frac{m'_i/m'_M}{A'_i/A'_M}.$$

A_i = Fläche der Komponente i ,

A_M = Fläche der zugesetzten Markierungssubstanz,

m_M = Menge der Markierungssubstanz,

m_i = Menge der Komponente i ,

N = Einwaage.

(Die mit einem Strich gekennzeichneten Symbole beziehen sich sinngemäß auf das Eichgemisch.)

Ergebnisse und Diskussion*Herstellung der Acetate*

Eine Überprüfung der Wirksamkeit der Acetylierung der Phenole bei Zimmertemperatur in Abhängigkeit vom Verhältnis der einzelnen Bestandteile hat gezeigt, daß für einen quantitativen Reaktionsverlauf eines Milliäquivalents irgendeines Isomers minimal 0,7 ml Essigsäureanhydrid bei einem Pyridinüberschuß erforderlich sind. Eine oberhalb des Äquivalenzverhältnisses im Hinblick auf das Acetanhydrid gelegene Pyridinkonzentration kann überhaupt nicht als kritisch bezeichnet werden und deshalb kann man Pyridin in beliebiger Menge verwenden.

Unter diesen Bedingungen unterscheiden sich die einzelnen Isomeren der Phenole hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit nur in den ersten Minuten der Reaktion voneinander. So reagierte bei der Reaktion von 3 mg der einzelnen Phenole mit 20 μ l Acetanhydrid in Gegenwart von 10 μ l Pyridin das jeweilige Phenol wie folgt: Ph zu 62 %, 2-MPh zu 55 %, 3-MPh zu 85 %, 4-MPh zu 83 %, 2,4-MPh zu 67 % und 2,6-MPh zu 37 %. In 10 Min. verlief jedoch die Reaktion bei sämtlichen Isomeren zu 100 %.

Bei Anwendung von Perchlorsäure als Katalysator [21, 22] in einer Menge von 0,05 % wurden schlechtere Ergebnisse erzielt.

Chromatographische Analyse

Zwecks Wahl optimaler Parameter für die Trennung der einzelnen, in technischen Kresolen vorhandenen Isomeren der Phenole haben wir eine Serie chromatographischer Säulen in verschiedenen Dimensionen, mit verschiedenen Trägermaterialien und Trennflüssigkeiten angefertigt und ausprobiert. In vorhergegangenen Versuchen

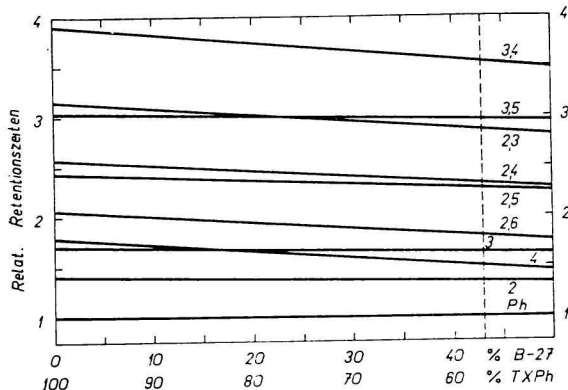


Abb. 1. Einfluß des Verhältnisses von Trixylenylphosphat (% TXPh) und Benton (% B-27) auf die relativen Retentionszeiten der Phenole.

Ph = Phenol; 2-MPh = 2-Methylphenol; 3-MPh = 3-Methylphenol; 4-MPh = 4-Methylphenol; 2,4-MPh = 2,4-Dimethylphenol; 2,5-MPh = 2,5-Dimethylphenol;

2,6-MPh = 2,6-Dimethylphenol; 2,3-MPh = 2,3-Dimethylphenol; 3,5-MPh = 3,5-Dimethylphenol; 3,4-MPh = 3,4-Dimethylphenol.

mit zwei Typen von Bentonen (B-34 und B-27) wies Benton-27 eine bessere Selektivität und ebenso eine bessere Symmetrie der Berge auf, weshalb die weiteren Versuche nur mit diesem Typ vorgenommen wurden. Die Phenole haben wir sowohl als solche (freie), als Acetate und auch als Trimethylsilyläther getrennt.

Die beste Trennung der freien Phenole wurde auf einer 80 cm Trennsäule mit 0,1 % Trixylenylphosphat auf Glaskügelchen erzielt, die Trennung der Trimethylsilyläther (hergestellt gemäß [19, 20]) und der Acetate wurde durch eine Zugabe von B-27 zur stationären Phase auf den üblichen Trägermaterialien verbessert. In weiteren Versuchen haben wir der Trennung der Phenole in Form ihrer Acetate den Vorzug eingeräumt, obgleich die Trennung von *m*- und *p*-Kresol im Fall der Trimethylsilyläther besser ist, weil jedoch hier eine Überlappung der Berge des *o*- und *p*-Kresols eintritt.

Als Unterlage für die Wahl des optimalen Verhältnisses des Bentons B-27 und Trixylenylphosphats wurde die Abb. 1 herangezogen, welche die Abhängigkeit der relativen Retentionszeiten der einzelnen Phenole vom Massenverhältnis der beiden Phasen verbildlicht. Die Menge des Trixylenylphosphats war stets konstant und betrug 4 %, berechnet auf das Trägermaterial. Die Trennsäulen waren 160 cm lang, deren Durchmesser 4×2 mm, und wurden bei 120 °C gehalten, bei einer Durchflußmenge des Stickstoffs von 0,5 kp/cm². Aus Abb. 1 ist zu ersehen, daß die Trennung der Monomethylphenole als deren Acetate verbessert wird, wenn man annähernd 60 % Trixylenylphosphat und 40 % Benton B-27 benutzt.

Auf Grund dieser Ergebnisse haben wir das endgültige Verfahren für die Analyse der Isomeren der Phenole im technischen Trikresol aufgestellt, das im Versuchsteil angeführt wird. Mit Hilfe dieses Verfahrens wurde auch eine chromatographische Aufzeichnung der Trennung eines Standardgemisches von Methylphenolen erhalten, die in annähernd gleichen Massenverhältnissen anwesend waren (Abb. 2), ebenso auch eine Aufzeichnung der Analyse eines technischen Trikresols (Abb. 3), dessen chemische Zusammensetzung in Tab. 2 angeführt wird. Die Trennung der Hauptbestandteile *m*- und *p*-Kresol wird den Anforderungen gerecht ($R = 0,93$) und erlaubt eine verlässliche quantitative Interpretation der Ergebnisse. Eine Ausnahme bilden nur die 2,4- und 2,5-Xylenole, deren Berge sich überlappen. Die Wahrscheinlichkeit deren Vorkommens im technischen Rohstoff ist die gleiche, deren Gehalt ist jedoch so niedrig, daß dieser Mangel praktisch vernachlässigt werden kann.

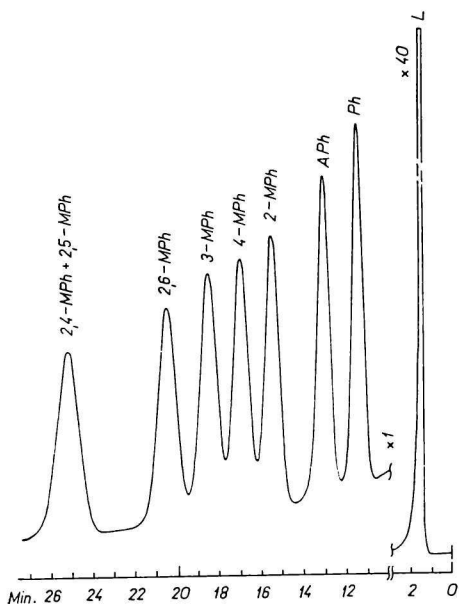


Abb. 2. Analyse des Standardgemisches. Trennsäule $230 \times 0,4$ cm mit 4 % Triäthylphosphat und 3 % Benton B-27 auf Embacel (Korngröße 0,20–0,25 mm), aufbereitet mit Hexamethyldisilazan. Temperatur der Säule 140°C , Stickstoff-Durchfluß 26 ml/Min.

L = Lösungsmittel und Reagens, APh = Acetophenon. Die übrigen Symbole wie in Abb. 1.

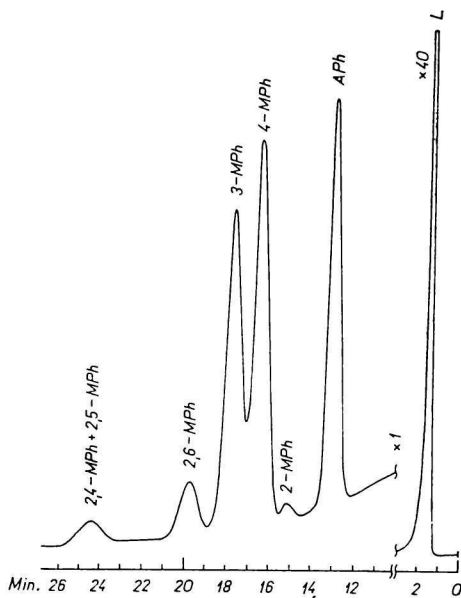


Abb. 3. Analyse technischen Trikresols. Chromatographische Bedingungen und Symbole wie in Abb. 1 und 2.

Für Identifikationszwecke wurde auch die Tab. 1 zusammengestellt, in der die Retentionszeiten, die Retentionsvolumina und die relativen Retentionskenngrößen unter Bezugnahme auf Phenol angeführt werden, u. zw. sowohl nichtreduziert als auch reduziert auf das Totvolumen der Trennsäule, festgestellt mittels Methan.

Quantitative Auswertung

Zwecks quantitativer Auswertung der Ergebnisse haben wir zwei künstliche Gemische des Standards zubereitet (Nr. 1 und Nr. 2 in Tab. 2) und diese gemäß dem angeführten Verfahren in der gleichen Weise analysiert wie das technische Trikresol (Nr. 3). Auf der Grundlage von 10 Parallelversuchen einer jeden Serie haben wir mit Hilfe der statistischen Mathematik die Fehlergrenze (die Grenze des festgestellten Wertes für $\alpha = 0,05$) sowie auch den wahrscheinlichen relativen Fehler berechnet.

Die Genauigkeit der Methode ist vom Gehalt des ermittelten Bestandteiles abhängig und weicht in keinem Fall von den in der Gaschromatographie üblichen Werten ab. Ebenso ist die Richtigkeit der Methode den Anforderungen entsprechend, da die gelieferten Mengen der Phenole in den festgesetzten Grenzen liegen.

Tabelle 1

Retentionskenngrößen der Acetate der Phenole

Trennsäule 230 × 0,4 cm mit 4 % Triäthylenylphosphat und 3 % Benton B-27 auf Embaceel (Korngröße 0,20–0,25 mm), aufbereitet mit Hexamethyldisilazan. Durchflußmenge des Stickstoffs 26 ml/Min., Temperatur 140 °C. Bedeutung der Symbole wie in Abb. 1 und 2

Phenol	Kp	Nichtreduziert			Reduziert		
		Min.	ml/Min.	relat.	Min.	ml/Min.	relat.
Phenol	182,0	11,53	300	1,00	10,53	274	1,00
2-MPh	191,0	15,60	406	1,35	14,60	380	1,39
4-MPh	201,8	17,08	444	1,48	16,08	418	1,53
3-MPh	201,2	18,65	485	1,62	17,65	459	1,68
2,6-MPh	212,2	20,58	535	1,78	19,58	509	1,86
2,5 MPh	211,5	23,95	623	2,08	22,95	597	2,17
2,4-MPh	210,0	25,16	654	2,18	24,16	628	2,29
APh	202,3	13,15	342	1,14	12,15	316	1,15
CH ₄		1,00	26,0	0,09	—	—	—

Tabelle 2

Quantitative Auswertung der Methode (Gew.-%)

Nr.		Ph	2-MPh	4-MPh	3-MPh	2,6-MPh	2,4-MPh
1	Geliefert	4,18	4,41	41,5	41,1	4,25	4,51
	Festgestellt	4,35 ± 0,15	4,53 ± 0,14	39,1 ± 0,8	39,2 ± 1,1	4,73 ± 0,24	4,89 ± 0,21
	Relat. Fehler	± 3,9	± 3,1	± 2,1	± 2,9	± 5,4	± 4,3
2	Geliefert	1,78	2,12	54,2	37,0	2,18	2,79
	Festgestellt	1,78 ± 0,05	2,24 ± 0,20	53,7 ± 0,6	38,3 ± 0,4	2,49 ± 0,16	2,97 ± 0,12
	Relat. Fehler	± 2,8	± 9,1	± 1,1	± 1,1	± 6,4	± 4,4
3	Festgestellt	—	1,72 ± 0,08	45,6 ± 0,5	40,8 ± 0,4	6,52 ± 0,21	2,94 ± 0,12
	Relat. Fehler	—	± 4,5	± 1,2	± 0,9	± 3,3	± 3,9

Bemerkung: Nr. 1 und 2 sind Standardgemische, Nr. 3 ist technisches Trikreosol.

In gleicher Weise haben wir auch die Versuche ausgewertet, bei denen wir für die quantitative Interpretation die Methode der äußeren Eichung (ohne innere Markierungs-substanz) benutzt haben, und jene Versuche, bei denen wir die Acetate zunächst vom Überschuß des Reagens durch Extraktion mit Benzol oder *n*-Hexan abgetrennt haben. Auch wenn die zweifache Extraktion mit Benzol quantitativ war und die

Abwesenheit eines Überschusses des Reagens durch eine gleichmäßigere Grundlinie auf dem Chromatogramm zum Ausdruck kam, so führte dennoch keines der angeführten Verfahren zu einer Verbesserung der quantitativen Kennziffern. Deshalb haben wir von weiteren Gestaltungen des Verfahrens Abstand genommen.

Die Fehleranalyse [23] aus der Parallelbestimmung von fünf gleichlaufenden Proben des Standardgemisches hat gezeigt, daß die Quelle der Hauptungenauigkeit die chromatographische Analyse ist; die Herstellung der Proben, einschließlich der Acetylierung, ist an dem Gesamtfehler nur mit einer geringeren Quote beteiligt. Deshalb kann empfohlen werden, daß bei Serienanalysen technischer Kresole von einer jeden Probe nur eine Grundlösung hergestellt wird, die dann jedoch in wenigstens zwei Parallelversuchen chromatographiert wird.

ANALÝZA TECHNICKÝCH KREZOLOV PLYNOVOU CHROMATOGRAFIOU

O. Mlejnek

Výskumný ústav káblov a izolantov,
Bratislava

Spolehlivú kvalitatívnu i kvantitatívnu analýzu technických krezolov možno uskutočniť chromatografickým oddelením prítomných fenolov ako octanov na kolónke dlhjej 230 cm pri 140 °C, naplnenej Embacelom, upraveným hexametyldisilazanom, impregnovaným 4 % trixylenylfosfátu a 3 % Bentonu B-27. Stanovenie hlavných zložiek *m*-krezolu a *p*-krezolu je zatažené pravdepodobnou relatívnou chybou $\pm 2\%$, ostatných monometylfenolov a dimetylfenolov chybou $\pm 5\%$.

Kvantitatívna acetylácia fenolov sa dosiahne za 20-minútovej reakcie fenolov s nadbytkom anhydridu kyseliny octovej v pyridíne pri izbovej teplote. Efektívnosť analýzy sa zaisť priamym dávkovaním reakčných produktov bez predbežnej izolácie octanov.

АНАЛИЗ ТЕХНИЧЕСКИХ КРЕЗОЛОВ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

О. Млейнек

Научно-исследовательский институт кабелей и изоляторов,
Братислава

Надежный качественный и количественный анализ технических крезолов можно осуществить хроматографическим разделением присутствующих фенолов в ацетатной форме на колонке длиной 230 см при 140°, наполненной *Эмбацелом*, который обработан гексаметилдисилазаном и пропитан 4% триксиленилфосфата и 3% *Бентона В-27*. Вероятная относительная ошибка определения главных составных компонентов *m*-крезоло и *p*-крезоло $\pm 2\%$, а остальных компонентов — монометилфенолов и диметилфенолов $\pm 5\%$.

Полное ацетилирование фенолов происходит за 20 мин. реакции фенолов с избытком ангидрида уксусной кислоты в пиридине при комнатной температуре. Эффективность анализа обеспечивается прямой дозировкой реакционных продуктов без предварительного изолирования ацетатов.

Перевела Т. Диллингерова

LITERATUR

1. Bauer K. H., *Die organische Analyse*, 120. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1950.
2. Vorobjov V., *Chem. prům.* **9**, 384 (1959).
3. Janák J., Komers R., Šíma J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **24**, 1492 (1959).
4. Sokol L., *Collection Czech. Chem. Commun.* **24**, 437 (1959).
5. Fitzgerald J. S., *Austral. J. Appl. Sci.* **10**, 169 (1959).
6. Brooks V. T., *Chem. & Ind. (London)* **1959**, 1317.
7. Kolšek J., Matičič M., *J. Chromatography* **12**, 305 (1963).
8. Rudolfi T. A., Sarapova R. I., Luščik V. I., *Ž. anal. chim.* **19**, 903 (1964).
9. Sassenberg W., Wrabetz K., *Z. anal. Chem.* **184**, 423 (1961).
10. Langer S. H., Pantages P., Wender I., *Chem. & Ind. (London)* **1958**, 1664.
11. Grant D. W., Vaughan G. A., *Gas Chromatography*. Butterworths, London 1962.
12. Freedman R. W., Charlier G. O., *Anal. Chem.* **36**, 1880 (1964).
13. Barbato P. C., *Facts & Methods* **6**, 2 (1967).
14. Semenčenko L. V., Kaplin V. T., *Zavod. lab.* **29**, 801 (1967).
15. Landault C., Guiochon G., *Anal. Chem.* **39**, 713 (1967).
16. Hughes M. A., White D., Roberts A. L., *Nature* **184**, 4701 (1959).
17. Mortimer J. V., Gent P. L., *Anal. Chem.* **36**, 754 (1964).
18. Arnold J. E., Fales M., *J. Gas Chromatography* **3**, 131 (1966).
19. Furuya Tsutomu, *J. Chromatography* **19**, 607 (1965).
20. Wood R. D., Raju P. K., Reiser E., *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **42**, 161 (1965).
21. Jordan D. E., *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **41**, 500 (1964).
22. Ilina A. I., Ilina V. G., Nedavnjaja V. G., *Maslovojno-žirovaja promyšlennost' 1961*, 30.
23. Eckschlager K., *Chyby chemických rozborů*, 125. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1961.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. November 1967

Adresse des Autors:

Ing. Otakar Mlejnek, CSc., Vyskumný ústav káblů a izolantů, Bratislava, Továrnská 12.