

IDENTIFIKÁCIA A STANOVENIE FENOLU, *p*-KREZOLU, DIÁNU A KYSELINY *p*-HYDROXYBENZOOVEJ POMOCOU PAPIEROVEJ CHROMATOGRAFIE

O. MLEJNEK, H. SEČKÁŘOVÁ

Výskumný ústav káblov a izolantov v Bratislave

Pri tepelnej a tepelno-oxidačnej deštrukcii [1] epoxydových a epoxydmi modifikovaných živíc vznikajú medzi inými látkami aj fenol, *p*-krezol, *izo*-propylfenol, 4,4'-dihydroxydifenylpropán (dián) a kyselina *p*-hydroxybenzoová. Identifikácia týchto látok, ako aj ich kvantitatívne stanovenie bežnými chemicko-analytickými metódami vzhľadom na komplikovanosť uvedeného systému a ich nepatrnú koncentráciu sú obťažné. Tento problém sa nám podarilo vyriešiť metódou papierovej chromatografie.

Chromatografická analýza na papieri jednotlivých uvedených zložiek, najmä v spojitosti s ich homológmi bola už v literatúre opísaná. Najpodrobnejšie je spracovaná chromatografia homológov jednocenných fenolov [2] a oddelenie fenolu, krezolov a niektorých xylenolov nerobí ťažkosti [3, 4]. Takisto je zvládnuté oddelenie jednotlivých izomérnych hydroxybenzoových kyselín [5—7], ako aj oddelenie kyseliny *p*-hydroxybenzoovej od iných karbónových kyselín [8]. Pomerne najmenej je spracovaná literatúra o chromatografii diánu, a to iba v spojitosti s oddeľovaním jeho alyléterov [9] alebo sprievodných nečistôt [10, 11].

Kompletnú analýzu týchto látok nepriamo uvádza iba J. Reio [12]. Napriek tomu, že autor používa súbežné vyvíjanie so šiestimi rozličnými pohyblivými fázami, čím sa analýza stáva veľmi prácná, nedosiahol dokonalé oddelenie všetkých žiadaných zložiek.

Pri vypracovaní novej metódy sme vychádzali z dobrých skúseností použitia formamidu ako zakotvenej fázy pri oddeľovaní menej polárnych látok, vybrali sme optimálnu pohyblivú fázu a spracovali postup tak, aby vyhovoval identifikácii, ako aj kvantitatívnemu stanoveniu.

Experimentálna časť

Chemikálie a zariadenie

Formamid: obchodný produkt predestilovaný vo vákuu (1—2 mm Hg, 60—70 °C). Použila sa stredná frakcia o pH 6,6.

n-Hexán: čistoty p. a., rafinovaný.

Chloroform: čistoty p. a., predestilovaný.

Etanol: 99,5 % sulfitový lieh, predestilovaný.

Paulyho činidlo: 0,3 % roztok kyseliny sulfanilovej čistoty p. a. v 8 % kyseline soľnej čistoty p. a.

1 % roztok dusitanu sodného vo vode.

20 % vodný roztok uhličitanu sodného čistoty p. a.

Štandardy: dián (0,1 % roztok v etanole), kyselina *p*-hydroxybenzoová, fenol, *p*-krezol, 2,5-xylenol (0,5 % roztoky v etanole). Všetky chemikálie boli po predchádzajúcom čistení chromatograficky čisté. Roztok pre nanášanie sa získa zmiešaním 0,2 ml roztoku diánu a po 0,1 ml roztokov fenolu, *p*-krezolu, 2,5-xylenolu a kyseliny *p*-hydroxybenzoovej a doplnením 99,5 % etanolom na 1,2 ml. Takto pripravený zásobný roztok obsahuje 0,2 mg diánu a 0,5 mg ostatných zložiek.

Pohyblivá fáza: pripraví sa zmiešaním 14 ml *n*-hexánu, 14 ml chloroformu a 1,4 ml 99,5 % etanolu (1 : 1 : 0,1 objemove). Za účelom nasýtenia pohyblivej fázy formamidom sa pridá 0,30 ml formamidu a po pretrepaní sa nechá 12 hodín vyčeriť.

Na vyvíjanie chromatogramov sa použila chromatografická komora pre zostupné vyvíjanie fy „Chropa“ VEB Glaswerk, Ilmenau, Nr. 003-2.

Kvantitatívne hodnotenie chromatogramov sa robilo pomocou zariadenia na ich priame fotometrické vyhodnocovanie meraním intenzity odrazeného svetla. Zariadenie, vyvinuté na Výskumnom ústave káblov a izolantov [13], bolo zapojené na registračný milivoltmeter (elektrónkový líniový kompenzačný zapisovač MAW, VEB Messgeräte, Karl Marx).

Pracovný postup

Hárok chromatografického papiera Whatman 4 o veľkosti 29 × 43 cm so štartom 10 cm od okraja sa navinie na sklený valec o priemere 6 cm, výške 45 cm a vloží sa do druhého valca o priemere 7 cm a výške 40 cm, naplneného asi 350 ml 20 % formamidu v acetóne. Impregnácia za občasného pomiešania trvá 10 minút. Potom sa hárok vysuší zavesením na 10 minút v digestórii.

Na impregnovaný papier sa nanášajú vzorky i štandard za mierneho ofukovania studeným vzduchom, čím sa získajú malé škvrny. Za účelom zostrojenia kalibračného grafu sa štandardy nanášajú v premenlivom množstve (od 0,005 ml do 0,3 ml), čo zodpovedá asi 1—5 γ diánu, resp. 2—12 γ ostatných zložiek.

Po nanesení sa chromatogram zavesí do komory, vopred 12—24 hodín sýtenej mobilnou fázou, a ihneď sa začne s vyvíjaním. Keď čelo mobilnej fázy dosiahne spodný okraj papiera, nechá sa ešte 20 minút pretiecť. Tým sa dosiahne dokonalé rozdelenie škvrn.

Po 3—5 minútovom vysušení na vzduchu sa chromatogram vyvoláva najprv postriekaním roztokom kyseliny sulfanilovej a dusitanu sodného, zmiešaným v pomere 5 : 1,5 obj., potom postriekaním roztokom uhličitanu sodného. Vzniknuté škvrny sú stále a vydržia bez zmeny niekoľko týždňov.

Za účelom kvantitatívneho stanovenia sa chromatogram rozstrihá na jednotlivé pásy a tieto sa podrobia fotometrovaniu v odrazenom svetle. Plocha získaných zón nad základňami sa meria pomocou polárneho planimetra. Množstvá jednotlivých zložiek sa zistia z kalibračných grafov.

Výsledky a diskusia

Podľa uvederého postupu sa urobilo 5 rozličných chromatogramov v rôznych časových intervaloch. Prehľad získaných výsledkov, ktoré sú vyjadrené ako relatívne rýchlosti putovania vztiahnuté na fenol, je uvedený v tab. 1.

Ako vidieť z tab. 1, uvedenou metódou možno dosiahnuť dokonalé oddelenie jednotlivých zložiek. Absolútna poloha jednotlivých škvrn viac-menej kolíše

Tabuľka 1

Prehľad R_x hodnôt počítaných vzhľadom na fenol

Vzorka	Priemer R_x hodnôt	Pravdepodobná relatívna chyba %	Farba škvrny
kyselina <i>p</i> -hydroxybenzoová	0,12 ± 0,01	± 4,7	citronovožltá
dián	0,31 ± 0,01	± 0,72	citronovožltá
fenol	1,00 ± 0,00	± 0,00	žltá
<i>p</i> -krezol	1,59 ± 0,03	± 2,13	oranžová
2,5-xylenol	2,65 ± 0,06	± 2,11	žltá

Tabuľka 2

Kvantitatívne vyhodnotenie výsledkov

Vzorka	Prítomné γ	Zistené γ	Pravdepodobná relatívna chyba (%)
kyselina <i>p</i> -hydroxybenzoová	4,15	3,43 ± 0,91	± 22
dián	1,68	1,26 ± 0,40	± 24
fenol	8,33	8,46 ± 1,35	± 16
<i>p</i> -krezol	8,33	8,25 ± 1,64	± 24
2,5-xylenol	8,33	7,00 ± 1,67	± 20

v závislosti od teploty, kvality impregnácie, doby pretečenia a pod., avšak pri použití porovnávacích štandardov je identifikácia jednoznačná.

Medzi škvrnami fenolu a *p*-krezolu sa naprieč celého chromatogramu vytvára vždy žltohnedastý pás. Tvorbu tohto pásu sa nepodarilo nijakým zásahom odstrániť. Pre kvalitatívnu analýzu nie je však na závalu, znižuje iba presnosť kvantitatívneho stanovenia.

Výsledky kvantitatívnej analýzy sú uvedené v tab. 2, a to vo forme hraníc skutočnej hodnoty, ako aj pravdepodobných relatívnych chýb získaných za použitia metód štatistickej matematiky. Výsledky poukazujú na pomerne malú presnosť stanovenia, keďže pravdepodobná relatívna chyba stanovenia sa pohybuje v rozmedzí ± 20 %. Preto môžeme uvedenú metódu kvalifikovať len ako polokvantitatívnu, umožňujúcu spoľahlivo stanoviť predovšetkým rákové množstvá jednotlivých zložiek.

Súhrn

Opisuje sa metóda na identifikáciu a stanovenie fenolu, *p*-krezolu, diánu a kyseliny *p*-hydroxybenzoovej pomocou papierovej chromatografie. Rozdeľovanie sa robí na papieri Whatman 4, impregnovanom 20 % formamidom. Pohyblivou fázou je zmes *n*-hexánu, chloroformu a 99,5 % etanolu v pomere 1 : 1 : 0,1, nasýtená formamidom. Keď čelo pohyblivej fázy dosiahne spodný okraj papiera, vo vyvíjaní sa pokračuje ešte 20 minút.

Stanovenie jednotlivých zložiek, pohybujúcich sa v rozmedzí 1—10 γ , priamym fotometrickým vyhodnotením chromatografických škvŕn je možné s presnosťou $\pm 20\%$.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛА, -КРЕЗОЛА, ДИАНА И *p*-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

О. МЛЕЙНЕК, Г СЕЧКАРОВА

Исследовательский институт кабелей и изоляционных материалов
в Bratislave

Выводы

Описан метод для идентификации и определения фенола, *p*-крезола, диана и *p*-гидроксибензойной кислоты методом бумажной хроматографии. Распределение проводилось на бумаге Ватман 4 импрегнированным 20% формамидом, подвижной фазой является *n*-гексан, хлороформ, 99,5% этиловый спирт в соотношении 1:1:0,1, насыщенной формамидом. Подвижную фазу, оставляют перетекать 20 мин. ниже поля бумаги.

Определение отдельных компонентов, в количестве от 1 до 10 γ , прямой фотометрической оценкой хроматографических пятен, возможно провести с точностью $\pm 20\%$.

Поступило в редакцию 13. 12. 1960 г.

IDENTIFIZIERUNG UND BESTIMMUNG VON PHENOL, *p*-KRESOL, DIAN UND *p*-HYDROXYBENZOE SäURE MITTELS DER PAPIERCHROMATOGRAPHIE

O. MLEJNEK, H. SEČKÁŘOVÁ

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe in Bratislava

Zusammenfassung

Die Autoren beschreiben eine Methode für die Identifizierung und Bestimmung von Phenol, *p*-Kresol, Dian und *p*-Hydroxybenzoesäure mittels der Papierchromatographie. Die Verteilung wird auf Papier Whatman 4, welches mit 20% Formamid imprägniert ist, vorgenommen. Die mobile Phase besteht aus *n*-Hexan, Chloroform, 99,5% Äthanol im Verhältnis 1:1:0,1, mit Formamid gesättigt. Es ist eine Überflüssung von 20 Min. erforderlich.

Die Bestimmung der einzelnen Bestandteile, welche sich im Bereich von 1—10 γ bewegen, durch direkte photometrische Auswertung der chromatographischen Flecke, ist mit einer Genauigkeit von $\pm 20\%$ möglich.

In die Redaktion eingelangt den 13. 12. 1960

LITERATÚRA

1. Gömöry I., Mlejnek O., Štímel J., *Zpráva Výskumného ústavu káblov a izolantov*, č. 47/58, Bratislava 1959. — 2. Vorobjov V., *Zpráva Výskumného ústavu káblov a izolantov*, č. 327, Bratislava 1959. — 3. Hudeček S., Beranová D., *Chem. listy* 50, 1456 (1956). — 4. Franc J., *Chem. listy* 52, 55 (1958). — 5. Wagner G., *Pharmazie* 9, 741 (1954). — 6. Fewster M. E., Hall D. A., *Nature* 168, 78 (1951). — 7. Armstrong M. D. a spolupracovníci, *J. Biol. Chem.* 218, 293 (1956). — 8. Long A. G., Quayle J. R. a spolupracovníci, *J. Chem. Soc.* 1951, 2197. — 9. Schäfer W., Nuck W., Yahn H., Referát na III. pracovnej konferencii o analytickej chémii, Praha 1959. — 10. Anderson W. M., Carter G. B., Landua A. J., *Anal. Chem.* 31, 1214 (1959).

11. Challa G., Hermans P. H., *Anal. Chem.* 32, 778 (1960). — 12. Reio J., *J. Chromatography* 1, 338 (1958). — 13. Reya R., *Zpráva Výskumného ústavu káblov a izolantov*, č. 345, Bratislava 1960.

Do redakcie došlo 13. 12. 1960

Adresa autorov:

Inž. Otakar Mlejnek, C. Sc., Helena Sečkářová, Bratislava, Výskumný ústav káblov a izolantov, Továrnská 12.