

Stanovenie izomérov trichlórbenzénu plynovou chromatografiou

J. HRIVŇÁK, Z. ŠTOTA

*Výskumný ústav agrochemickej technológie,
Bratislava*

Vypracovala sa metóda stanovenia všetkých izomérov dichlórbenzénu, trichlórbenzénu a tetrachlórbenzénu v technickom trichlórbenzéne plynovou chromatografiou. Ako vnútorný štandard sa použil 1,1,1-trichlór-2-metylpropán-2-ol.

Chloráciou benzénu, *o*-, *m*- a *p*-dichlórbenzénu, resp. zmesi týchto zlúčenín, ďalej dehydrochloráciou izomérov hexachlórcyklohexánu vzniká zmes izomérov trichlórbenzénu, sprevádzaná zmesou nižšie a vyššie chlórovaných derivátov benzénu.

Izoméry trichlórbenzénu možno stanoviť termickou analýzou [1, 2], rektifikáciou [3], spektrofotometricky [napríklad 4, 5], polarograficky [6], stĺpcovou [7] a plynovou [8—11] chromatografiou. Termická analýza, polarografia a spektrofotometrické metódy vyžadujú predbežné rozdelenie vzorky na binárne zmesi. Stĺpcová chromatografia je zdĺhavá a rektifikácia málo citlivá. Plynová chromatografia je rýchla, nevyžaduje predbežné rozdelenie zmesi a je citlivá.

R. A. Troupe a J. J. Golner [8] plynovou chromatografiou rozdelili zmes benzénu, chlórbenzénu, *o*-dichlórbenzénu, *p*-dichlórbenzénu a 1,2,4-trichlórbenzénu. Tú istú zmes za prítomnosti *m*-dichlórbenzénu rozdelili C. T. Cowan a J. M. Hartwell [9]. M. Wurst a E. Wurstová [10] stanovili benzén, chlórbenzén, 1,4-dichlórbenzén a 1,2-dichlórbenzén. H. G. Nadeau a D. Oaks [11] touto metódou rozdelili ešte ďalšie izoméry: 1,2,3-trichlórbenzén, 1,2,4,5-tetrachlórbenzén, 1,2,3,4-tetrachlórbenzén, penta-chlórbenzén a hexachlórbenzén. Nestanovili však 1,3-dichlórbenzén, 1,3,5-trichlórbenzén a 1,2,3,5-tetrachlórbenzén.

V našej práci sa uvádza metóda stanovenia všetkých izomérov dichlórbenzénu, trichlórbenzénu a tetrachlórbenzénu v technickom trichlórbenzéne plynovou chromatografiou.

Experimentálna časť

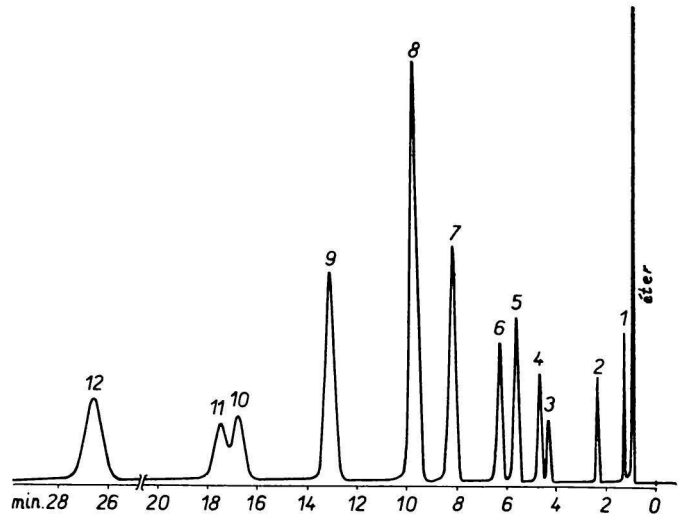
Prístroj a pracovné podmienky

Pracovali sme na prístroji Fractovap mod. C (Carlo Erba, Milano) za použitia plameňového ionizačného detektora.

Zmes sme analyzovali na sklenej kolóne o dĺžke 3,2 m a priemere 3 mm. Kolónu sme plnili Celitom 545 o zrnitosti 0,15—0,17 mm s obsahom 15 % váh. polypropylénglykol-adipátu a 2 % váh. H_3PO_4 . Teplota kolóny bola 145 °C a vstrekovacieho priestoru 200 °C. Ako nosný plyn sme použili dusík o prietokovej rýchlosti 26 ml/min. Dávkovali sme 0,2—0,5 μ l zmesi mikroinjekčnou Hamiltonovou striekačkou.

Obr. 1. Chromatogram chlórsubstitučných derivátov benzénu za prítomnosti 1,1,1-trichlór-2-metylpropán-2-olu ako vnútorného štandardu.

1. benzén ; 2. chlórbenzén ;
3. 1,3-dichlórbenzén ;
4. 1,4-dichlórbenzén ;
5. 1,2-dichlórbenzén ;
6. 1,3,5-trichlórbenzén ;
7. 1,1,1-trichlór-2-metylpropán-2-ol ;
8. 1,2,4-trichlórbenzén ;
9. 1,2,3-trichlórbenzén ;
10. 1,2,3,5-tetrachlórbenzén ;
11. 1,2,4,5-tetrachlórbenzén ;
12. 1,2,3,4-tetrachlórbenzén.



Výsledky

Elučné vlny na chromatograme (obr. 1) sme identifikovali pomocou syntetickej zmesi pripravenej zo zlúčenín o čistote 98—99 %. Ich charakteristiky a relatívne elučné objemy sú uvedené v tab. 1.

Na kvantitatívne vyhodnotenie výsledkov sme použili metódu vnútorného štandardu. Ako vnútorný štandard sme upotrebili 1,1,1-trichlór-2-metylpropán-2-ol ($C_4H_7Cl_3O$). Plochy sme vypočítali zo súčinnu výšky a šírky vlny odčítanej v polovičnej výške.

Tabuľka 1

Charakteristiky, relatívne elučné objemy (V_r) a korekčné faktory (f) benzénu, chlórsubstitučných derivátov benzénu a 1,1,1-trichlór-2-metylpropán-2-olu ($C_4H_7Cl_3O$)

Zložka	B. v. °C	B. t. °C	V_r	f
C_6H_6	80,1	5,4	0,055	0,240
C_6H_5Cl	132,0	—	0,171	0,377
1,3- $C_6H_4Cl_2$	172,5	—	0,387	0,517
1,4- $C_6H_4Cl_2$	173,9*	53,2	0,427	0,518
1,2- $C_6H_4Cl_2$	178,5	—	0,530	0,468
1,3,5- $C_6H_3Cl_3$	208,5	63,0	0,630	0,617
1,2,4- $C_6H_3Cl_3$	213,5	17,2	1,00	0,499
1,2,3- $C_6H_3Cl_3$	220,9	52,5	1,36	0,566
1,2,3,5- $C_6H_2Cl_4$	246,0*	54,0	1,76	0,774
1,2,4,5- $C_6H_2Cl_4$	245,0*	140,0	1,84	0,750
1,2,3,4- $C_6H_2Cl_4$	254,0*	47,0	2,83	0,801
$C_4H_7Cl_3O$	167,0	82,0	0,813	1,00

* Podľa [12].

Množstvo stanovovanej zložky sme počítali zo vzťahu

$$\% \text{ váh.} = \frac{P_a \cdot N_s}{P_s \cdot N_v} \cdot f \cdot 100$$

a hodnotu korekčného faktora zo vzťahu

$$f = \frac{P_s \cdot N_z}{P_z \cdot N_s},$$

kde P_a = plocha analyzovanej zložky,

P_s = plocha vnútorného štandardu,

P_z = plocha čistej zložky,

N_s = návažok vnútorného štandardu,

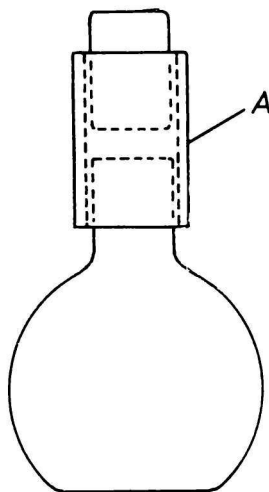
N_v = návažok vzorky,

N_z = návažok čistej zložky.

Hodnoty korekčných faktorov, vypočítané z priemeru piatich analýz zmesí známeho zloženia v koncentráciách zodpovedajúcich zloženiu technických vzoriek, sú v tab. 1.

Analytický postup

Do mikrobanky o obsahu 2—3 ml (obr. 2) s vnútorným štandardom (50—60 mg $C_4H_7Cl_3O$) sa cez uzáver z polyetylénovej hadice *A* vstrekuje vzorka (1,0—1,2 g), odváži sa a ihneď sa rovnakým spôsobom pridá 1—1,5 ml éteru. Obsah sa dobre zamieša a po rozpustení vnútorného štandardu sa éterický roztok chromatografuje.



Obr. 2. Mikrobanka na navažovanie vzorky.
A. polyetylénová hadica.

Overenie metódy

Metódu sme overili analýzou modelových vzoriek o rôznom obsahu chlórsubstitučných derivátov benzénu. Výsledky analýz troch zmesí sú v tab. 2.

Tabuľka 2

Výsledky analýz modelových vzoriek zmesí chlórsubstitučných derivátov benzénu za použitia 1,1,1-trichlór-2-metylpropán-2-olu ako vnútorného štandardu

Zložka (%)	1		2		3	
	% vypoč.	% zist.	% vypoč.	% zist.	% vypoč.	% zist.
C_6H_6	0,73	0,67	1,06	1,19	0,98	1,05
C_6H_5Cl	1,06	1,04	0,87	0,91	0,88	0,90
$1,3-C_6H_4Cl_2$	0,91	1,03	1,07	1,08	0,63	0,62
$1,4-C_6H_4Cl_2$	2,47	2,53	2,17	2,14	4,10	4,30
$1,2-C_6H_4Cl_2$	1,41	1,38	2,08	2,12	1,20	1,26
$1,3,5-C_6H_3Cl_3$	1,89	1,93	1,93	1,93	2,04	2,08
$1,2,4-C_6H_3Cl_3$	65,47	65,75	63,03	62,90	61,80	61,60
$1,2,3-C_6H_3Cl_3$	18,73	18,85	20,82	20,70	20,83	21,20
$1,2,3,5-C_6H_2Cl_4$	2,60	2,66	2,92	2,84	2,47	2,55
$1,2,4,5-C_6H_2Cl_4$	2,18	2,18	2,40	2,50	2,49	2,47
$1,2,3,4-C_6H_2Cl_4$	2,55	2,64	1,65	1,68	2,54	2,58

Tabuľka 3

Výsledky analýz vzoriek technického trichlórbenzénu plynovou chromatografiou a rektifikáciou

Zložka (%)	1		2		3	
	% chrom.	% rekt.	% chrom.	% rekt.	% chrom.	% rekt.
C_6H_6	0,26	0,53	0,02	0,3	0,01	0,2
C_6H_5Cl	0,26		0,02		0,05	
$1,3-C_6H_4Cl_2$	0,10	1,18	0,02	0,3	1,06	5,5
$1,4-C_6H_4Cl_2$	0,38		0,01		3,94	
$1,2-C_6H_4Cl_2$	0,63	1,02	0,62	3,8	0,91	2,6
$1,3,5-C_6H_3Cl_3$	0,88		4,28		2,15	
$1,2,4-C_6H_3Cl_3$	77,80	77,01	79,40	78,4	86,40	85,0
$1,2,3-C_6H_3Cl_3$	17,72	18,13	16,10	15,8	4,84	5,0
$1,2,3,5-C_6H_2Cl_4$	0,98	desti- lačný zvyšok	0,39	desti- lačný zvyšok	0,22	desti- lačný zvyšok
$1,2,4,5-C_6H_2Cl_4$	0,10		0,10		0,28	
$1,2,3,4-C_6H_2Cl_4$	1,66	2,13	0,36	1,7	0,14	1,7

Praktická aplikácia metódy

Metódu sme použili na analýzu technických vzoriek trichlórbenzénu, pripravených alkalicou (č. 1, 2) a termickou (č. 3) dehydrochloráciou hexachlórcyklohexánu. Výsledky získané plynovou chromatografiou a rektifikačnou analýzou sú v tab. 3.

Diskusia

Na rozdeľovanie chlórsubstitučných derivátov benzénu sa ako zakotvené fázy použili: dinonylfталát [8], dimetyldioktadecylamóniumbentonit [9], trifenyľfosfát [10], silikónová guma a tribenzylsilylbisfenyléter [11]. Pretože niektoré izoméry dichlórbenzénu a tetrachlórbenzénu majú veľmi blízke body

varu, na nepolárnej zakotvanej fáze nie je možné túto mnohozložkovú zmes rozdeliť. Z polárnych zakotvených fáz sa ako najvhodnejší ukázal polypropylénglykoladipát za prítomnosti H_3PO_4 . Použitie tejto zakotvanej fázy umožnilo rozdeliť všetky izoméry dichlórbenzenu, trichlórbenzenu a čiastočne tetrachlórbenzenu. Poradie relatívnych elučných objemov (tab. 1) potvrdilo, že z dichlórbenzénov je najmenej polárny 1,3- $C_6H_4Cl_2$, z trichlórbenzénov 1,3,5- $C_6H_3Cl_3$ a z tetrachlórbenzénov 1,2,3,5- $C_6H_2Cl_4$.

Technický trichlórbenzén, pripravený dehydrochloráciou hexachlóracyklohexánu, môže obsahovať zvyšky tejto látky, ďalej pentachlórbenzén a hexachlórbenzén, ktoré nestanovujeme. Pre kvantitatívnu analýzu sme preto použili metódu vnútorného štandardu. Poloha elučnej vlny vnútorného štandardu má byť uprostred stanovovaných zložiek, t. j. medzi 1,3,5- $C_6H_3Cl_3$ a 1,2,4- $C_6H_3Cl_3$. Ako najvhodnejší sa ukázal 1,1,1-trichlór-2-metylpropán-2-ol, ktorý je však ťažko rozpustný v trichlórbenzéne. Na jeho rozpustenie sme použili éter. Zriedenie vzorky rozpúšťadlom súčasne umožnilo dávkovanie jej malého množstva, čo bolo vhodné s ohľadom na malý priemer kolóny (3 mm). Pretože elučné vlny na chromatograme (obr. 1) sú symetrické, plochy sme počítali zo súčiny výšky a šírky vlny odčítanej v polovičnej výške.

Správnosť metódy sme overili analýzou modelových vzoriek. Výsledky týchto analýz (tab. 2) potvrdili presnosť metódy vnútorného štandardu a citlivosť plynovej chromatografie. Aby sme zabránili stratám prechvých zložiek pri navažovaní vzorky, použili sme mikrobanku upravenú podľa obr. 2.

Výsledky analýz technických vzoriek sme overili analytickou rektifikáciou. Zistilo sa (tab. 3), že výsledky sú dobre porovnateľné najmä v prípade trichlórbenzénov. Aj úhrnné množstvo frakcie dichlórbenzénov a nižšej frakcie, pokiaľ tieto látky sú prítomné vo väčšom množstve, je v zhode so sčítanými hodnotami príslušných izomérov stanovených plynovou chromatografiou. Z rektifikačného zvyšku nie je však možné spoľahlivo posudzovať obsah tetrachlórbenzénov.

Ďakujeme inž. M. Livařovi za vykonanie rektifikačných analýz a prom. chem. E. Sohlerovi za technickú pomoc.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОМЕРОВ ТРИХЛОРБЕНЗОЛА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Я. Гривняк, З. Шфот

Исследовательский институт агрохимической техники
Братислава

Была разработана методика определения всех изомеров дихлорбензола, трихлорбензола и тетрахлорбензола в техническом трихлорбензоле методом газовой хроматографии с применением 1,1,1-трихлор-2-метилпропан-2-ола в качестве внутреннего

стандарта. Эфирный раствор образца анализировался на стеклянной колонке (3,2 м × 3 мм), наполненной Целитом (величина зерен 0,15—0,17 мм), содержащим 15 % весовых полипропиленгликолядипата и 2 % весовых H_3PO_4 , при температуре 145° и со скоростью протекания азота газоносителя 26 мл/мин. Приводятся относительные объемы элюентов и коррекционные факторы площадей. Методика была проверена при анализе искусственных смесей, результаты образцов технического трихлорбензола сравнивались с результатами ректификационного анализа.

Preložila T. Dillingrová

BESTIMMUNG DER ISOMEREN DES TRICHLORBENZOLS DURCH GASCHROMATOGRAPHIE

J. Hrivňák, Z. Štota

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie,
Bratislava

Es wurde eine Methode zur Bestimmung sämtlicher Isomeren des Dichlorbenzols, Trichlorbenzols und Tetrachlorbenzols im technischen Trichlorbenzol durch Gaschromatographie ausgearbeitet, u. zw. unter Anwendung von 1,1,1-Trichlor-2-methylpropan-2-ol als „innerer Standard“. Die ätherische Lösung der Probe wird auf einer Glassäule (3,2 m × 3 mm) mit einer Celite-Füllung (Körnung 0,15—0,17 mm) mit einem Gehalt von 15 % Polypropylenglykoladipat und 2 % H_3PO_4 analysiert, bei einer Temperatur von 145 °C und einer Durchströmung des Stickstoff-Trärgases von 26 ml/Min. Es werden die relativen Eluationsvolumen und die Korrektionsfaktoren der Flächen angeführt. Die Gültigkeit dieser Methode wurde durch die Analyse eines synthetischen Gemischs nachgewiesen und die Analyseergebnisse der Proben des technischen Trichlorbenzols wurden mit jenen der Rektifikationsanalyse verglichen.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Van. d. Linden T., *Ber.* **45**, 231 (1912).
2. Van. d. Linden T., *Kon. Acad. v. Wet. Amsterdam* **18**, 751 (1910); *Rec. trav. chim.* **30**, 314 (1911).
3. Livař M., Štota Z., *Chem. zvesti* **10**, 436 (1956).
4. Livař M., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **27**, 425 (1961).
5. Hughes E. D., Ingold C. K., Pasternak R., *J. Chem. Soc. (London)* **1954**, 3735.
6. Levin E. S., Fodiman Z. J., *Ž. fyz. chim.* **28**, 601 (1954).
7. O'Colla P., O'Sullivan J., *J. Chem. Soc. (London)* **1954**, 3735.
8. Troupe R. A., Golner J. J., *Anal. Chem.* **30**, 129 (1958).
9. Cowan C. T., Hartwell J. M., *Nature* **190**, 712 (1961).
10. Wurst M., Wurstová E., *Chem. průmysl* **13/38**, 347 (1963).
11. Nadeau H. G., Oaks D., *Anal. Chem.* **33**, 1157 (1961).
12. Stull D., *Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.* **39**, 517 (1947).

Do redakcie došlo 27. 1. 1964

Adresa autorov:

Inž. Ján Hrivňák, C. Sc., inž. Zdeněk Štota, Výskumný ústav agrochemickej technológie, Bratislava.