

## Stanovenie malých množstiev metylalkoholu v etylalkohole pomocou chromatografie plyn—kvapalina

O. MLEJNEK, V. ADAMEC

*Výskumný ústav káblov a izolantov, Bratislava*

Použitie klasických chemicko-analytických metód na stanovenie metylalkoholu, o ktorých jestvuje bohatý dokumentačný materiál, nedávalo pri štúdiu procesov prebiehajúcich pri nanášaní metylalkoholických roztokov fenol-formaldehydových živíc na papier uspokojivé výsledky pre ich zdĺhavosť, prácnosť, nedostatočnú presnosť a najmä citlivosť. Z moderných metód sa slubnou ukázala predovšetkým chromatografia plyn—kvapalina, pomocou ktorej oddeľoval metylalkohol od etylalkoholu celý rad autorov. Pre silne polárny charakter sa tieto látky adsorbujú na nosičoch, používaných pri chromatografii, a vytvárajú nesymetrické zóny. Zabrániť tomu možno použitím silne polárnych zakotvených fáz, pridaním silne polárnych zložiek do zakotvených fáz alebo zavedením nosičov bez adsorpčných vlastností.

Z polárnych zakotvených fáz vhodných na oddelenie metylalkoholu od etylalkoholu sa v literatúre odporúčajú napríklad dinonylfталát [1], tritolylfosfát [2], polyetylénglykol [3], polypropylénglykol [4], okrem toho aj diglycerol [5], ďalej oktadecylalkohol [6] a bežné detergenty [7].

Zo silne polárnych zložiek pridávaných do zakotvených fáz v malých množstvách sa osvedčil najmä trietanolamín v kombinácii s parafínovým olejom alebo s dioktylfталátom [8].

Z nosičov bez adsorpčných vlastností sa ako výhodný ukázal najmä zrnitý teflón (polytetrafluóretylén) [9], poskytujúci symetrické zóny a dobré oddelenie metylalkoholu od etylalkoholu na niektorých selektívnych zakotvených fázach, ako napríklad na kopolymére etylénoxydu a propylénoxydu, na silikónovom oleji, kde sú metylové skupiny nahradené propionitrilovými skupinami, a na 1,1,1-tri-3-metylénoxypropionitrile [10].

Uvedené práce sa zaoberajú analýzou oboch alkoholov zväčša po stránke kvalitatívnej, pri ich približne ekvivalentných pomeroch. Stanovenie malých množstiev metylalkoholu v etylalkohole však vyžaduje špeciálne podmienky oddeľovania, poskytujúce čo možno odlišné retenčné údaje oboch zložiek, symetrické zóny a voľbu vhodného interného štandardu.

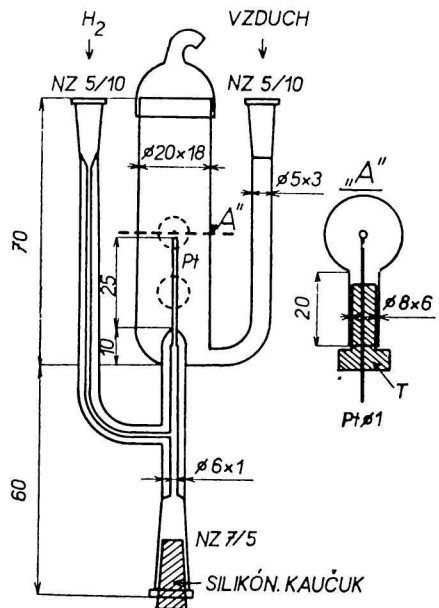
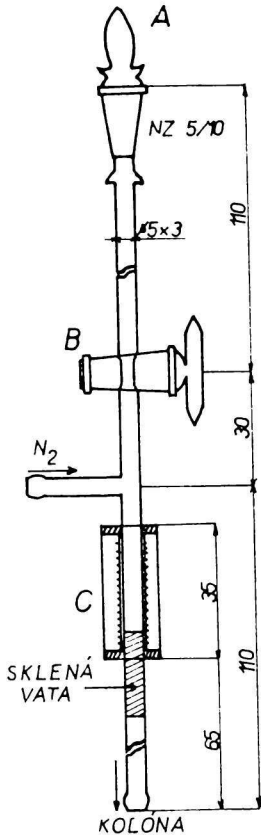
Podľa preštudovanej literatúry najslubnejším sa javilo použitie teflónu ako nosiča spolu s polárnou zakotvenou fázou. Preto sme experimentálne práce zamerali predovšetkým na voľbu optimálnych podmienok rozdelenia oboch zložiek a na preskúšanie metódy čo do kvantitatívnosti pri rôznych obsahoch metylalkoholu.

## Experimentálna časť

## Zariadenie

Zariadenie pre chromatografiu plyn—kvapalina pozostáva zo sklenej kolóny tvaru U o dĺžke 2 m, o vnútornom priemere 4 mm. Kolóna je opatrená temperačným plášťom na cirkuláciu kvapaliny o konštantnej teplote (voda z ultratermostatu, voda z vodovodu). Kolóna je naplnená 5,9 g teflónu (Du Pont 6) o zrnitosti 0,4—0,5 mm, impregnovaného 13 % polymérneho sebakátu (P-202; Oel—Chemie Werk AG Hausen/Brugg, Švajčiarsko). Nosič sa impregnuje 5 % roztokom zakotvenej fázy v acetóne spôsobom opísaným v [11]. Rovnomerná náplň sa dosiahne mechanickým natriasaním kolóny počas plnenia za súčasného použitia vákua na konci kolóny.

Na vstupe kolóny je pomocou hadičky zo silikónového kaučuku pripojený dávkovač vzoriek spolu s odparovačom (obr. 1), ktorý je modifikáciou zariadenia na vnašanie vzoriek pomocou kapiláry podľa H. M. Tenneya [12]. Na rozdiel od tohto dávkovacia kapilára ( $K_p$ ) je na jednom konci rozšírená a zatavená (bez postranného otvoru) a je opatrená zataveným železným drôtikom na vyberanie z dávkovača pomocou magnetu. Tekutá vzorka sa naberá do kapiláry ešte počas jej chladnutia po ohriatí rozšíreného konca kapiláry pomocou mikrohoráka. Po vťahnutí žiadaného množstva vzorky (podľa



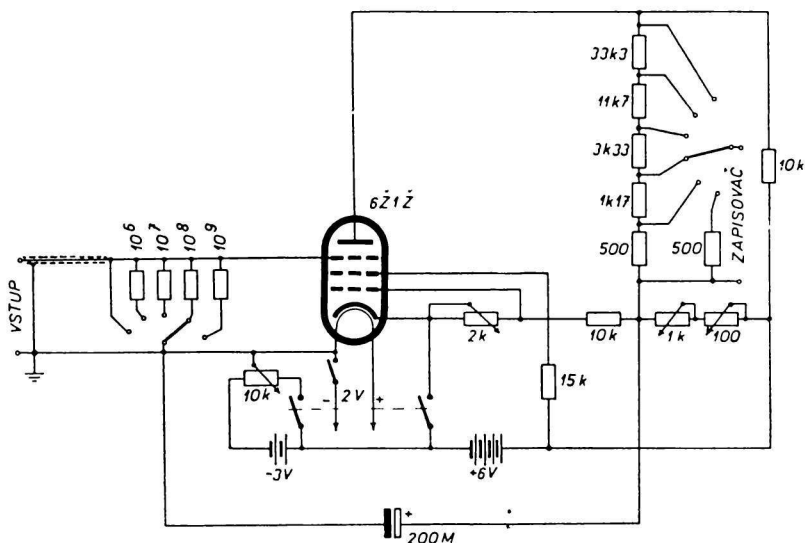
Obr. 1. Dávkovač vzoriek pomocou kapiláry s odparovačom. Kapilára ( $K_p$ ) je dvojnásobne zväčšená.

Obr. 2. Celosklený mikroplameňový ionizačný detektor.

dĺžky stĺpca v kapiláre) je potrebné koniec kapiláry okamžite utrieť od zvyškov vzorky a ďalším ochladzovaním pomocou fúkania posunúť stĺpček v kapiláre 1—3 mm od okraja. Kapilára sa vsunie do dávkovača po odstránení zabrusenej zátky (A) pri uzatvorenom kohútiku (B). Po zaistení zátky (A) ocelovými spružinami sa kapilára vpustí do odparovača otvorením kohútiku (B), kde pomocou elektrickej piecky zo sklenených koncentrických rúr (C) nastane vytlačenie vzorky z kapiláry a jej odparenie. Kapilára sa vyberá z dávkovača pomocou magnetu opačným postupom. V tomto zariadení je možné pracovať s kapilármi o objeme 0,05—5  $\mu\text{l}$  (dĺžka stĺpca 1 cm).

Výstup kolóny je pomocou hadičky zo silikónového kaučuku pripojený na dlhú injekčnú ihlu, ktorá je prepichnutá cez zátku zo silikónového kaučuku na vstupe mikroplameňového ionizačného detektora. Koniec injekčnej ihly siaha až za prívod vódka do horáka. Celý detektor (obr. 2) je zhotovený zo skla Sial. Dýzu horáka tvorí platinová kapilára o priemere 1 mm a vnútornom priemere 0,2 mm, zatavená do prívodnej sklenej rúrky. Zberná elektróda (rez A) je zhotovená z 1 mm platinového drôťka opatreného na konci očkom, prechádzajúceho cez teflónovú zátku (T). Druhou elektródou je platinová kapilára (dýza), spojená pomocou cínovej spájky s platinovým drôťkom o priemere 0,5 mm. Jeho vývod je riešený podobným spôsobom ako vývod zbernej elektródy, t. j. cez teflónovú zátku, a to z opačnej strany telesa horáka. Celý detektor je z vonkajšej strany za účelom tienenia obalený medenou fóliou, pripojenou na tienenie prívodného kábla zbernej elektródy s polyetylénovou izoláciou. Horák sa zapája pomocou laboratórneho skúšača vakuu po pripojení zbernej elektródy na uzemnenie a po priložení vývodu skúšača na druhú elektródu. Na elektródy sa privádza jednosmerné napätie 100 V z napájacieho zdroja (Tesla BS 275).

Pri meraní veľkosti elektrického prúdu tečúceho plameňom sa osvedčilo jednoduché elektrometrické zapojenie (obr. 3). Ide o mostíkovú schému so sovietskou elektrónkou 6Ž1Ž. Ako indikátor sme použili registračný milivoltmeter typ ekB-T, VEB Messgeräte MAW, Magdeburg, s rozsahom 0—2 mV. Na vstupe zosilňovača možno prepínačom nastaviť odpory 10<sup>6</sup>, 10<sup>7</sup>, 10<sup>8</sup> a 10<sup>9</sup>  $\Omega$  alebo vstup skratovať. Vyššie odpory sa nepoužili,



Obr. 3. Schéma zosilňovača.

lebo by sa zväčšila časová konštanta odozvy prístroja. Elektronka je žeravená z 2 V akumulátora, aby sa dosiahla dostatočná stabilita nuly. Mriežkové a anódové napätie sa získava z monočlánkov. Zapisovač je pripojený na výstup zosilňovača cez delič s týmito polohami: 1/1, 1/3, 1/10, 1/30, 1/100, 0.

Na vstup zosilňovača možno priviesť maximálne 1,5 V, čomu zodpovedá plná výchylka zapisovača na najmenej citlivom rozsahu (1/100). Presnosť údajov meracieho zariadenia je 1,5 %. Pri najmenej citlivosti (1/1) možno indikovať prúd až  $10^{-13}$  A (jeden dielik stupnice). Na najcitlivejšom rozsahu je však už výrazný posun nuly, a to asi 10 % z celej stupnice v priebehu 20 minútového merania.

### Chemikálie

*Metylalkohol* čistoty p. a., odvodený pomocou horčíka a predestilovaný cez rektifikačnú kolónu.

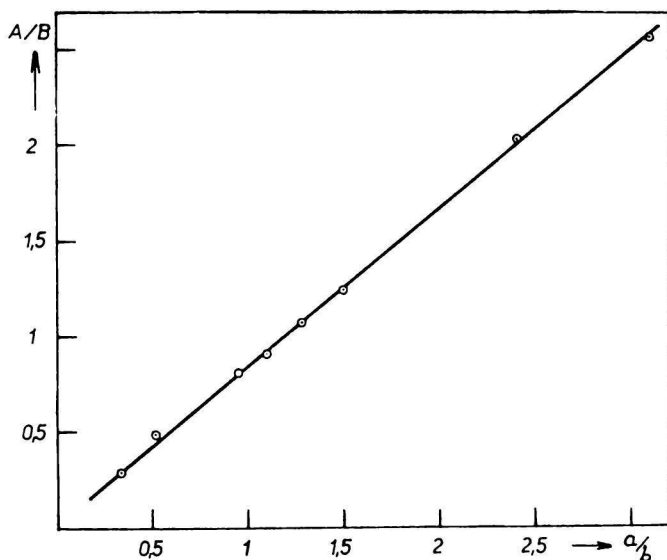
*Etylalkohol absolútny*, chemicky čistý, predestilovaný cez rektifikačnú kolónu.

*Mravčan etylnatý*, chemicky čistý, predestilovaný cez rektifikačnú kolónu; použitá frakcia destiluje pri 54 °C pri 744 tor.

### Pracovný postup

Chromatografická kolóna sa pomocou vody z vodovodu vytemperuje na 18 °C. Prietok dusíka, používaného ako nosný plyn, nastaví sa asi na 30 ml za jednu minútu. Teplota odparovača sa vyreguluje na teplotu okolo 100 °C.

Za účelom zostavenia kalibračného grafu sa na analytických váhach naváži zmes metylalkoholu a mravčanu etylnatého (vnútorný štandard) vo váhových pomeroch od 0,3 až po 3. Tieto roztoky sa analyzujú pomocou chromatografie plyn—kvapalina pri dávkovaní okolo 0,2—2  $\mu$ l, pri nastavení vstupného odporu  $10^8 \Omega$  a deliča 1/30. Kalibračný graf sa zostrojí ako závislosť pomeru výšok metylalkoholu (a) a mravčanu etylnatého (b) od váhových pomerov týchto látok (A/B). Kalibračný graf je znázornený na obr. 4.



Obr. 4. Kalibračný graf.

Pri vlastnej analýze vzoriek sa vopred zistí približne (rádove) množstvo metylalkoholu v etylalkohole orientačnou analýzou pôvodnej vzorky, pričom sa vstupný odpor a polohy deliča na zosilňovači menia tak, aby zóny obidvoch zložiek ležali v medziach záznamu. Približný obsah metylalkoholu sa vypočíta z pomeru plôch zón obidvoch zložiek (súčin výšky a šírky v polovičnej výške), pričom sa plocha zóny metylalkoholu násobí empiricky zisteným korekčným faktorom. Na základe vypočítaného množstva metylalkoholu sa naväzí približne rovnaké množstvo mravčanu etylnatého.

Takto pripravený roztok sa analyzuje po nastavení vhodného odporu zosilňovača, ako aj polohy deliča. Ich hodnoty pre rôznu koncentráciu metylalkoholu sú uvedené v tab. 1. Z pomeru výšok zón metylalkoholu a mravčanu etylnatého vyčísli sa z kalibračného grafu ich váhový pomer a vypočíta sa váhová koncentrácia metylalkoholu.

Tabuľka 1  
Kvantitatívne výsledky

Vzor- ka	Dávko- vanie μl	Vstupný odpor		Delič		Váh. % metanolu		Odhad relatívnej chyby pre 95 % spoľahlivosť
		CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	pridané	zistené	
1	0,2	10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	1/10	1/100	11,10	11,22 ± 0,53	± 4,7
2	0,3	10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	1/10	1/100	6,33	6,34 ± 0,26	± 4,1
3	0,3	10 <sup>9</sup>	10 <sup>8</sup>	1/30	1/100	0,93	0,95 ± 0,05	± 5,0
4	1	10 <sup>9</sup>	10 <sup>7</sup>	1/10	1/100	0,065	0,064 ± 0,004	± 6,6
5	2	10 <sup>9</sup>	10 <sup>6</sup>	1/3	1/30	10 p.p.m.	presnosť rádove	

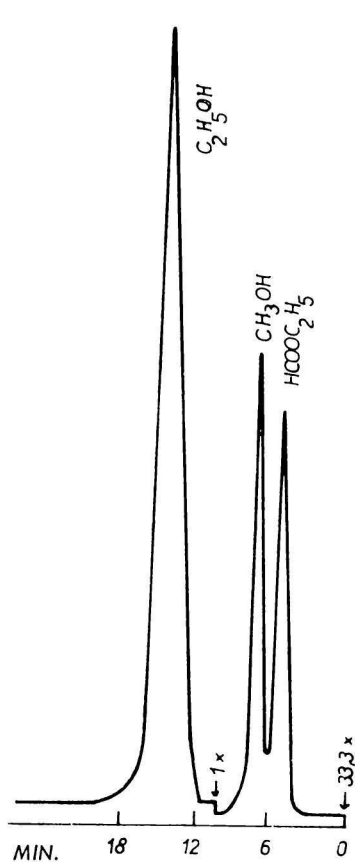
### Výsledky a diskusia

Za účelom kvantitatívneho vyhodnotenia metódy sme pripravili päť základných roztokov metylalkoholu v etylalkohole (11,10 %, 6,33 %, 0,93 %, 0,065 % a 10 p. p. m.) a okrem poslednej vzorky sme pridali príslušné množstvo mravčanu etylnatého ako vnútorného štandardu. Výsledky analýzy piatich súbežných stanovení jednotlivých základných roztokov sú uvedené v tab. 1.

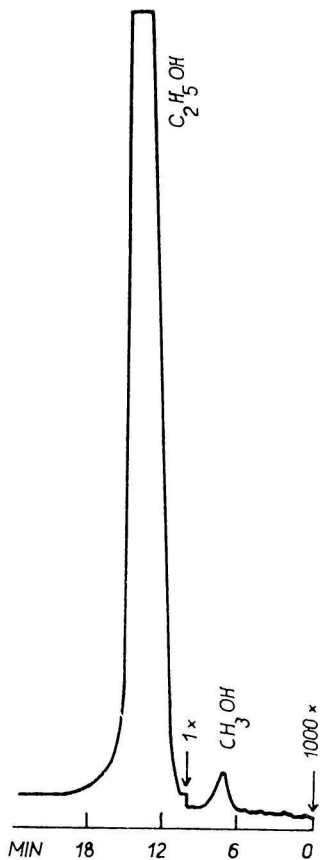
Súlad medzi množstvom dodaného a zisteného metylalkoholu poukazuje na to, že stanovenie nie je zatažené systematickou chybou a metóda dáva správne výsledky. Presnosť metódy závisí od koncentrácie metylalkoholu. Koncentráciu 1—10 % možno stanoviť s relatívnou chybou ± 5 %; pri nižšej koncentrácii sa chyba zväčšuje a stotiny percenta možno stanoviť s chybou okolo ± 7 %. Stanovenie stôp metylalkoholu je zatažené už pomerne veľkou chybou a pri jeho obsahu 10 p. p. m. je možné spoľahlivo určiť iba jeho rádový obsah. Pri tomto stanovení sa využila prakticky maximálna citlivosť zosilňovača, zodpovedajúca hodnote  $S$  pre metylalkohol: 10<sup>4</sup> ml. mV/mg.

Vo všetkých týchto prípadoch nastáva dokonalé oddelenie metylalkoholu od etylalkoholu (obr. 5 a 6).

Pri voľbe vhodného vnútorného štandardu sme vyskúšali viaceré látky (acetón, octan etylatý, cyklohexán). Dobré oddelenie od metylalkoholu sa dosiahlo iba za použitia cyklohexánu, ktorý má tú výhodu, že je dostupný v čistej forme a ďalej jeho parciálny tlak je približne rovnaký ako parciálny tlak metylalkoholu. Má však nevýhodu v obmedzenej miešateľnosti s metylalkoholom. Aby sme zabránili chybám zapríčineným prehaním najmä mravčanu etylatého počas prípravy a naberania vzoriek pre analýzu, používali sme odvažovačky o obsahu 1—10 ml s úzkym hrdlom, len omálo širším než priemer vzorkovacích kapilár. Do týchto sme vzorky, ako aj vnútorný štandard dávali pomocou pipetiek so špičkou vytiahnutou do jemnej kapiláry. Pri



Obr. 5. Záznam analýzy 0,93 % metylalkoholu v etylalkohole.



Obr. 6. Záznam analýzy 10 p. p. m. metylalkoholu v etylalkohole.

tomto opatrení opakované analýzy tej istej vzorky nevykazovali v priebehu jedného pracovného dňa nijakú zmenu koncentrácie jednotlivých zložiek.

Prítomnosť vody pre jej necitlivosť voči mikroplameňovému ionizačnému detektoru nie je na závalu. Stanovenie rušia len látky, ktoré majú retenčné údaje podobné ako metylalkohol, etylalkohol a mravčan etylnatý, napríklad octan etylnatý, acetón, cyklohexán.

### Súhrn

Dobré oddelenie metylalkoholu od etylalkoholu možno dosiahnuť na dvojmetrovej kolóne o svetlosti 4 mm, naplnenej zrnitým teflónom impregnovaným 13 % polymérneho sebakátu, pri teplote 18 °C a prietoku dusíka 30 ml za jednu minútu. Symetria zón, ako aj dostatočne odlišné elučné údaje dovolujú stanoviť metylalkohol pri jeho koncentráciách 1—10 % s presnosťou  $\pm 5\%$  a pri obsahu pod 0,1 % s presnosťou  $\pm 7\%$ .

Pri použití opísaného celoskleného mikroplameňového ionizačného detektora a jednoduchého zosilňovača možno takto dokázať okolo 10 p. p. m. metylalkoholu. Ako vnútorný štandard sa používa mravčan etylnatý.

Opisuje sa aj zariadenie na vnášanie tekutých vzoriek do chromatografickej kolóny pomocou kapiláry, umožňujúce dávkovanie 0,05—5  $\mu$ l tekutín.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ МЕТИЛОВОГО СПИРТА В ЭТИЛОВОМ СПИРТЕ ПРИ ПОМОЩИ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

О. Млейнек, В. Адамец

Научно-исследовательский институт кабелей и изоляторов, Братислава

Хорошего разделения метилового и этилового спиртов можно добиться при помощи двухметровой колонны диаметром 4 мм, наполненной зернистым тefлоном, пропитанным полимерным себакатом (13 %) при температуре 18°C и скорости пропускания азота 30 мл за минуту. Симметрия зон, а также достаточно разные элюировочные данные позволяют определить метиловый спирт концентрацией 1—10 % с точностью  $\pm 5\%$ , а при содержании ниже 0,1 % с точностью  $\pm 7\%$ .

Применяя описанный полностью стеклянный микропламенный ионизационный детектор и простой усилитель, можно доказать около 10 н. н. м. метилового спирта. В качестве внутреннего стандарта применяется этилат муравьиной кислоты.

Описано также приспособление для дозировки жидких образцов в хроматографическую колонну с помощью капилляра, которым можно вносить 0,05—5  $\mu$ л жидкостей.

BESTIMMUNG KLEINER MENGEN VON METHYLALKOHOL IN  
ÄTHYLALKOHOL MIT HILFE DER GAS—FLÜSSIGKEIT-CHROMATOGRAPHIE

O. Mlejnek, V. Adamec

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe, Bratislava

Eine gute Trennung von Methylalkohol und Äthylalkohol kann man auf einer 2 m langen Trennsäule mit einer Lichtweite von 4 mm erzielen, die mit körnigem Teflon (imprägniert mit 13 % eines polymeren Sebacinats) angefüllt ist, bei einer Temperatur von 18 °C und einem Durchfluss des Stickstoffs von 30 ml pro Minute. Die Symmetrie der Zonen, ebenso ausreichend abweichende Elutionsangaben erlauben die Bestimmung von Methylalkohol bei dessen Konzentrationen von 1—10 % mit einer Genauigkeit von  $\pm 5$  %, und bei einem Gehalt unter 0,1 % mit einer Genauigkeit von  $\pm 7$  %.

Bei Verwendung des beschriebenen aus Glas gefertigten Mikroflammenionisationsdetektors und eines einfachen Verstärkers ist es möglich, auf diese Weise etwa 10 ppm Methylalkohol nachzuweisen. Als innerer Standard wird Äthylformiat benutzt.

Zugleich wird auch eine Vorrichtung für das Eintragen der flüssigen Proben in die chromatographische Trennsäule mit Hilfe einer Kapillare beschrieben, die eine Dosierung von 0,05 bis 5  $\mu$ l Flüssigkeit ermöglicht.

## LITERATÚRA

1. Ray N. H., *J. Appl. Chem.* **4**, 21 (1954).
2. Haslam L., Jeffs A. R., *Analyst* **83**, 455 (1958).
3. Smith B., *Acta Chem. Scand.* **13**, 480 (1959).
4. Kyriacos G., Menapace H. R., Boord C. F., *Anal. Chem.* **31**, 222 (1959).
5. Šingliar M., Břida J., Bobák A., *Chem. průmysl* **10**, 530 (1960).
6. Yamamoto T., Saito K., *J. Soc. Org. Synth. Chem. Japan* **17**, 293 (1959); *Anal. Abstr.* **7**, 2268 (1960).
7. Sandler S., Strom R., *Anal. Chem.* **32**, 1890 (1960).
8. Kubínová M., *Referát na III. konferencii o analytickej chémii*, Praha 1959.
9. Staczewski R., Janák J., *Sborník konferencie o plynovej chromatografii*, Bratislava 1961.
10. Bevilacqua E. M., English E. S., Gall J. S., *Anal. Chem.* **34**, 861 (1962).
11. Kaiser R., *Gas-Chromatographie*, 47. A. V. Geest & Portig K.-G., Leipzig 1960.
12. Tenney H. M., Harries R. J., *Anal. Chem.* **29**, 317 (1957).

Do redakcie došlo 12. 9. 1962

*Adresa autorov:*

Inž. Otakar Mlejnek, C. Sc., Inž. Vladimír Adamec, C. Sc., Výskumný ústav káblov a izolantov, Bratislava, Továrenská 12.