

О ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ 4-МЕТИЛ-2,6-ДИТРЕТБУТИЛФЕНОЛА

С. Н. ЕНГИБАРЯН, К. С. ТАМАНЯН, С. В. ГЕВОРКЯН,
С. А. АМИРХАНЯН и Ф. Г. АБАДЖИЕВ

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван
Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван

Поступило 23 V 1988

Исследовано хроматографическое определение 4-метил-2,6-дитретбутилфенола (ионола), являющегося антиокислительной присадкой в технологической смазке для проката алюминиевой фольги, на хроматографических стеклянных пластинках, рекомендуемых по заводской инструкции, Армсорб-ВЭТСХ Си-10, Армсорбтех-КСМ, Армсорбтех-КСКГ и «Силуфол» (с нанесенным на алюминиевую фольгу слоем силикагеля). Установлено, что предпочтительнее применение стеклянных пластин Армсорб-ВЭТСХ Си-10 ввиду высокой их чувствительности (0,03—0,2% ионола) и возможности их многократного использования из-за высокой прочности покрытого слоя силикагеля (после смыва поверхности соответствующим неполярным растворителем).

Выявлено, что при хроматографическом анализе заводских проб целесообразно при массовых анализах применение пленок Армсорбтех-КСКГ (на фольге), которые дают достаточно воспроизводимые и четкие хроматограммы для определения ионола в пределах концентрации 0,03—0,15% при взятии пробы растворов в количестве 0,1 и 0,2 мкл.

Рис. 6, библиографические ссылки 5.

При высокоскоростной холодной прокатке алюминиевой фольги в качестве технологической смазки применяют прямогонную фракцию грозненской нефти, которая в качестве антиокислительной присадки содержит 4-метил-2,6-дитретбутилфенол (ионол) [1] в количестве 0,075—0,125%.

Рекомендуемый в работе [2] метод определения ионола заключается в хроматографировании основы смазки на пластине с нанесенным слоем силикагеля [3] и определении по хроматограмме содержания ионола сравнением площади выявленного пятна с площадью пятна ионола эталонных образцов в пределах требуемых концентраций 0,075—0,125%. В качестве неподвижной фазы применен слой силикагеля [4], подвижной—гексан. Проявление пятен ионола проводилось опрыскиванием пластинок 10% спиртовым раствором фосфорномолибденовой кислоты. Нанесение проб 1—2 мкл проводилось микрошприцем МШ-1. Воспроизводимыми результатами принимались данные, разброс величин которых составлял $\pm 20\%$.

В настоящей работе исследована возможность хроматографирования ионола на пластинках по данным работ [2] и [5] и на алюминиевых пленках.

Пластины Армсорб-ВЭТСХ Си-10 были покрыты силикагелем Армсорб Си-10 с зернением 5—10 мкм и с узким распределением пор [5], где в качестве связующего использован золь кремневой кислоты. В плен-

ках на алюминиевой фольге Армсорбтех-КСКГ и Армсорбтех-КСМ использованы сорбенты промышленного производства с зернением 10—20 мкм, в качестве связующего использован кукурузный крахмал. На рис. 1 (а, б) и 2 (а, б, в) представлены фотокопии хроматограмм, полученных на пластинках, покрытых по [3] и [5]. Первые четыре точки—стандартные растворы концентраций 0,003; 0,0075; 0,10; 0,15%, а пятая и шестая точки—У-202 и отработанное масло с КАНАЗа. На рис. 2 (б) приведены семь точек, из которых четыре—стандартные растворы, пятая—У-202, а две последние—отработанное масло.

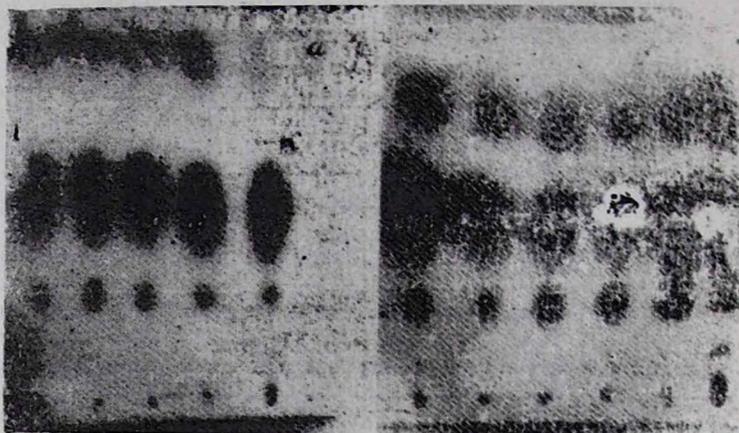


Рис. 1. Зависимость формы, величины и интенсивности хроматографических пятен отделенного *н*-нола, полученных на пластинках, покрытых по ГОСТ-у, от количества взятого на хроматографирование раствора (а—0,5; б—1,0 *мл*) и его концентрации 0,003; 0,075; 0,10; 0,15%.

Из рассмотрения хроматограмм рис. 1 (а, б), полученных по данным работ [2, 3], видно, что достаточно четкое разделение *н*-нола имело место в интервале концентраций 0,075—0,15%, как в случае взятия проб растворов в количестве 1 *мл*, так и 0,5 *мл*, тогда как наиболее полное отделение *н*-нола в производственных растворах происходило в случае взятия проб в количестве 0,5 *мл* и составляло величины чуть более 0,15% (при этом $R_f = 0,29—0,3$).

Из рассмотрения хроматограмм рис. 2 (а, б, в), полученных по [5], видно, что наиболее полное и четкое отделение *н*-нола в виде пятен хорошей и округлой формы с $R_f = 0,38$ имело место при нанесении пробы в 0,5 и, особенно, 0,3 *мл*. Содержание *н*-нола в производственных растворах составляло: для пробы У-202—0,15%, а для отработанного масла—0,10%.

Из сказанного следует, что, хотя *н*-нол достаточно хорошо отделяется на обеих пластинках, предпочтительнее использовать пластины, покрытые по данным [5], ввиду того, что пластины, покрытые по [2], имели очень непрочный рыхлый слой нанесенного силикагеля, тогда как слой силикагеля по [5] нанесен более однородно и прочнее сцеплен со стеклянной пластинкой. Кроме того, авторы рекомендуют многократное использование пластин после снятия хроматограммы с по-

верхности пластинки соответствующей обработкой неполярным растворителем.



Рис. 2. Зависимость формы, величины и интенсивности хроматографических пятен отделенного ионола, полученных на пластинках Армсорб-ВЭТХ Си-10, от количества взятого на хроматографирование раствора (а — 1,0; б — 0,5; в — 0,3 мкл) и его концентрации 0; 0,3; 0,075; 0,10; 0,15%.

Далее было исследовано хроматографирование ионола на пленках, полученных покрытием алюминиевой фольги адсорбционным слоем сорбентов промышленного производства с зернением 10—20 мкм; Армсорбтех-КСКГ и Армсорбтех-КСМ. Для сравнения была использована также чешская пленка «Силуфол».

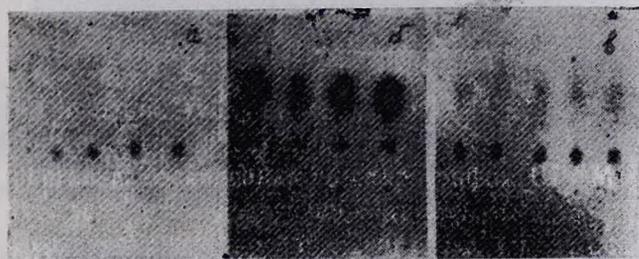


Рис. 3. Зависимость формы, величины и интенсивности хроматографических пятен отделенного ионола, полученных на хроматографических пленках Армсорбтех-КСМ (а), Армсорбтех-КСКГ (б) и «Силуфол» (в), от количества взятой пробы (0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10 мкл) раствора ионола концентрации 0,15%.

На рис. 3 представлены фотокопии хроматограмм, полученных на вышеназванных пленках, на которые был нанесен стандартный раствор 0,15% ионола при помощи микрошприца в количествах: 0,02; 0,04; 0,08; 0,10 мкл. Из рис. 3 видно, что даже столь малые количества нанесенных проб растворов на хроматограмме дают достаточно четкие пятна отделенного ионола, причем соответствие взятого количества ионола площади и интенсивности пятна лучше всего выявляется на пленках Армсорбтех-КСКГ.

На рис. 4 приведены фотокопии хроматограмм пленок Армсорбтех-КСКГ и «Силуфол» при взятии проб раствора ионола различной концентрации (0,0005; 0,003; 0,006; 0,015 и далее 0,03; 0,075; 0,09; 0,15) %, из которых следует, что при низких концентрациях ионо-

ла от 0,0005—0,015%, хотя и имеет место достаточно четкое его хроматографическое разделение, но невозможно сделать какие-либо полуколичественные и даже качественные выводы о содержании ионола во взятых растворах. Лишь в пределах концентраций ионола 0,03—0,10% пятна отделенного ионола дают возможность по площади пятна или по интенсивности определить количество разделенного ионола. Повышение концентрации взятого на хроматографирование раствора выше 0,10% также дает искаженные результаты.

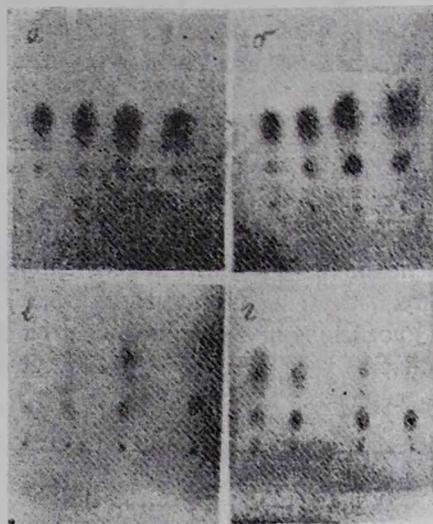


Рис. 4. Зависимость формы, величины и интенсивности хроматографических пятен отделенного ионола, полученных на пленках Армсорбтех-КСКГ (а б) и «Силуфол» (в г), от концентрации раствора ионола (0,005—0,15%), взятого на хроматографирование в количестве 0,1 мкл.

Из сказанного следует, что на хроматографирование следует брать 0,1 мкл раствора ионола (0,03—0,10%), проводить же его предпочтительно на пленках Армсорбтех-КСКГ ввиду их более высокой разделительной способности.

Далее на пленках Армсорбтех-КСКГ и «Силуфол» было проведено хроматографирование 0,1 и 0,2 мкл растворов ионола, близких по концентрации к производственным растворам: (0,05; 0,078; 0,10; 0,15; 0,20%). Из полученных данных следует, что воспроизводимые данные получаются в случае 0,1 мкл раствора.

На рис. 5 приведены фотокопии хроматограмм, полученных на пленках Армсорбтех-КСКГ и «Силуфол» для раствора концентраций 0,05; 0,10; 0,15% ионола, взятых в количестве 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 мкл, из которых следует, что удовлетворительные данные зависимости площади пятна и интенсивности пятна от концентрации ионола получаются в случае, когда концентрация взятого на хроматографирование раствора составляет 0,05—0,10% ионола, а количество хроматографируемого раствора—0,1—0,3 мкл. В случае хроматографирования растворов концентраций 0,10—0,15% следует брать пробу в количестве не более 0,1 мкл.

На рис. 6 приведены фотокопии хроматограмм раствора ионола 0,075% на пленках Армсорбтех-КСКГ (а), Армсорбтех-КСМ (б) и «Силуфол», взятого в количестве 0,2; 0,2 мкл и 0,3; 0,3 мкл. Установлено, что воспроизводимые данные получают на всех трех пленках в случае растворов ионола вышеуказанных концентраций в количестве 0,2 мкл. При этом R_f (а) > R_f (б) > R_f (в).

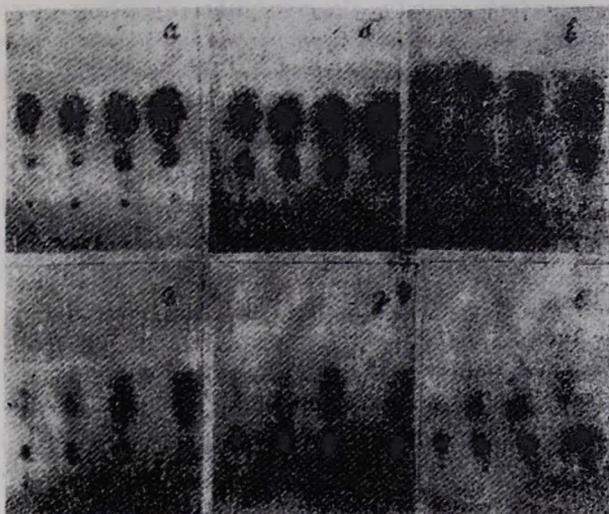


Рис. 5. Зависимость формы, величины и интенсивности хроматографических пятен отделенного ионола, полученного на пленках Армсорбтех-КСКГ (а, б, в) и «Силуфол» (г, д, е) для раствора концентраций: 0,05; 0,10; 0,15, от количества пробы, взятой на хроматографирование (0,1—0,4 мкл).

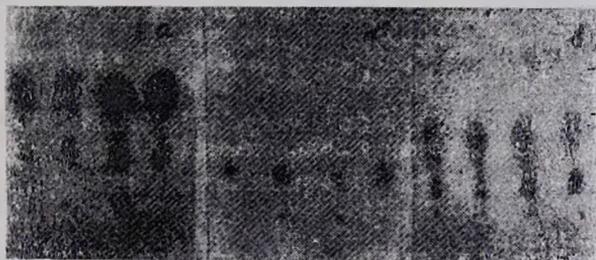


Рис. 6. Воспроизводимость хроматограммы на пленках Армсорбтех-КСКГ (а), Армсорбтех-КСМ (б) и «Силуфол» (в) для проб раствора ионола концентрации 0,075%, взятого в количестве 0,2; 0,2 и 0,3; 0,3 мкл.

Таким образом, можно прийти к заключению, что наиболее чувствительной и воспроизводимой по своим данным является пленка Армсорбтех-КСКГ и ее можно рекомендовать для хроматографирования производственных растворов, содержащих ионол в пределах концентраций 0,075—0,125%.

Ս. Ն. ԵՆԳԻԲԱՐԻԱՆ, Զ. Ս. ԹԱՄԱՆՅԱՆ, Ս. Վ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ս. Ա. ԱՄԻՐԽԱՆԻԱՆ և
Յ. Գ. ԱՄԻՋԻԵՎ

Հետազոտված է 4-մեթիլ-2,6-երկերրորդային բուտիլֆենոլի (իոնոլի) քրոմատոգրաֆիկ որոշումը: Սույն միացությունը հանդես է գալիս լորպես հակաօքսիդացման հավելում արյունի հիմնի նրբաթիթեղի գլանեցման ժամանակ տեխնոլոգիական յուղանյութի քսուկի կազմի մեջ:

Իոնոլի որոշումը փորձարկվել է քրոմատոգրաֆիական ապակյա թիթեղների վրա ըստ պետական ստանդարտի (ТУ-38.301131-83), Արմսորբ-ԲՅՏՄX Cu-10 և Արմսորբտեխ-ԿՏՄ, Արմսորբտեխ-ԿՏԿԳ, «Սիլոֆոլ» (վերջինների սիլիկատի շերտը հասնելով է արյունի նրբաթիթեղի վրա):

Հաստատված է, որ Արմսորբ-ԲՅՏՄX Cu-10 թիթեղների կիրառումը նրբաթիթեղի բարձր զգայնության պատճառով (0,03—0,20 % իոնոլի որոշումը) և բարձր օգտագործելու հնարավորությամբ: Վերջինը պայմանավորված է սիլիկատի շերտի բարձր ամրությամբ (նույնիսկ նրա մակերեսը ոչ բևեռային լուծիչով լվացումից հետո):

Բացահայտված է, որ գործարանային նմուշների զանգվածային քրոմատոգրաֆիկ որոշումների զեպցում գերազանցի է կիրառել Արմսորբտեխ-ԿՏԿԳ թիթեղները, որոնք ապահով են հստակ և բավականաչափ վերարտադրելի քրոմատոգրամաներ: Վերջիններս ստացվում են, երբ իոնոլի խտությունը կազմում է 0,03—0,15 % և նմուշի քանակը համապատասխանում է 0,1; 0,2 մկլ:

CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF 4-METHYL-2,6-DITERT.-BUTYLPHENOL (IONOL)

S. N. YENGIBARIAN, K. S. TAMANIAN, S. V. GUEVORKIAN,
S. A. AMIRKHANIAN and F. G. ABAJIEV

A chromatographic determination of ionol has been studied on ArmsorbTEKH—BՅՏՄX Cu-10, Armsorbtekh—KՏՄ, Armsorbtekh—KՏԿԳ and „Siluphol“ chromatographic plates.

Armsorbtekh-BՅՏՄX Cu-10 glass plates have been found to be more preferable for use due to their high sensitivity related to ionol (0,03—0,20%).

It has been shown that for chromatographic analysis of ionol at plants the use of Armsorbtekh—KՏԿԳ (on foil) is more advantageous since it gives the reproducable and clear chromatograms for 0,03—0,15% concentration range of ionol for 0,1 and 0,2 *mc*l samples of ionol solutions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- ГОСТ 10894-76. Присадка антиокислительная 4-метил-2,6-дитретичный бутилфенол технический. М., 1976.
- ТУ 38.301131-83. Основа смазки технологической для прокатки фольги алюминиевой, 1983.
- А. А. Ахрем, А. И. Кузнецова — Тонкослойная хроматография, М., Наука, 1965, с. 52.
- ГОСТ 3956-76. Силикагель технический, 1976.
- Авт. свид. 1347007 (1986), СССР/Амирханян С. А., Алиев В. К., Абаджев А. А., Бабалян С. Г. — Бюлл. изобр., 1987, № 39, с. 196.