
Z Katedry i Zakładu Chemii Nieorganicznej Wydziału Farmaceutycznego
Akademii Medycznej w Lublinie
Kierownik: prof. dr Andrzej Waksmundzki

Andrzej WAKSMUNDZKI
i Maria PRZYBOROWSKA

Oznaczanie zawartości zasad chinolinowych w oleju płuczkowym metodą chromatograficzną

**Определение содержания хинолиновых оснований в угольном
масле хроматографическим методом**

Chromatographic Determination of the Content of Quinoline Bases in Stripping Oil

Chinolina, izochinolina oraz ich metylopo pochodne, określane wspólnym pojęciem zasad chinolinowych mają duże znaczenie w przemyśle chemicznym i farmaceutycznym. Analiza ilościowa zasad chinolinowych w produktach suchej destylacji węgla jest wciąż aktualnym przedmiotem badań (2, 3, 4, 11, 12, 13.).

W piśmiennictwie znany jest szereg metod oznaczania ilościowego chinolin. Z prostych metod można wymienić oznaczanie turbidymetryczne (6), oznaczanie argentometryczne (5) oraz oznaczanie azotu metodą Kjeldahla (1, 7). Ostatnio do oznaczenia chinoliny lub izochinoliny stosuje się często oznaczanie w środowisku niewodnym (8, 9). Miareczkowanie chinoliny lub izochinoliny w środowisku niewodnym stosowano jednak dotychczas do oznaczania pojedynczych związków, natomiast w piśmiennictwie brak jest wzmianek o wykorzystaniu tej metody do oznaczania mieszanin zasad chinolinowych we frakcjach suchej destylacji węgla. Większość stosowanych metod oznaczeń ilościowych mieszanin zasad chinolinowych opiera się na badaniu frakcji chinolinowej przy pomocy spektrofotometru w podczerwieni (2, 3, 4) lub w ultrafioletowym zakresie widma (4, 10, 12). Wszystkie te metody pozwalają na oznaczenie sumy zawartości zasad chinolinowych. Natomiast oznaczenie poszczególnych zasad w mieszaninie napotyka na duże trudności ze względu na zbliżone własności chemiczne tych związków.

Znana jest wprawdzie metoda krioskopowa Świątosiławskiego, pozwalająca wyodrębnić i oznaczyć poszczególne pochodne chinoliny, jest ona jednak bardzo pracochłonna.

Wobec tego podjęto próby ilościowej analizy mieszanin zasad chinolinowych (szczególnie chinoliny i izochinoliny, które stanowią podstawowe składniki frakcji chinolinowej) metodą miareczkowania oraz metodą chromatografii bibułowej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiał badany:

I. Chinolina, izochinolina, chinaldyna (2-metylochinolina) i 3-metyloizochinolina o stopniu czystości ch.cz. jako pojedyncze związki oraz w postaci mieszanin dwuskładnikowych.

II. Olej płuczkowy o zakresie temp. wrzenia 198 — 285°.

III. Frakcja chinolinowa oleju płuczkowego o zakresie temp. wrzenia 238 — 270°.

1. Objętościowe oznaczanie zasad chinolinowych w środowisku niewodnym.

Przy miareczkowaniu kwasem nadchlorowym w lodowatym kwasie octowym poszczególnych zasad chinolinowych wobec fioletu krystalicznego zmiana barwy jest ostra a błąd oznaczania niewielki (dla chinoliny uzyskano wyniki w granicach $\pm 0,4\%$, izochinoliny $\pm 0,3\%$, chinaldiny $0,95\%$, 3-metyloizochinoliny $0,65\%$). Przy oznaczaniu mieszanin dwuskładnikowych uzyskane wyniki są sumą obu składników, przy czym błąd oznaczania jest taki sam jak przy oznaczaniu pojedynczych związków.

Oznaczanie frakcji chinolinowej oraz oleju płuczkowego ze względu na zabarwienie własne produktów wobec wskaźnika wizualnego jest niemożliwe do przeprowadzenia.

Powyższej trudności unika się przy miareczkowaniu potencjometrycznym. Miareczkowanie potencjometryczne przy pomocy 0,1 N HClO₄ w lodowatym kwasie octowym z zastosowaniem pH-metru RFT z elektrodą szklaną i kalomelową przebiega szybko. Oznaczając czyste związki, otrzymano następujące wyniki: średni błąd oznaczenia wynosi dla chinoliny 0,55%, izochinoliny 0,6%, chinaldiny 0,85% i dla 3-metyloizochinoliny 0,85%. Przy miareczkowaniu potencjometrycznym mieszanin dwuskładnikowych, jak również przy miareczkowaniu oleju płuczkowego lub frakcji chinolinowej oleju płuczkowego otrzymuje się na potencjogramie 1 „skok” potencjału, odpowiadający zawartości sumy zasad chinolinowych.

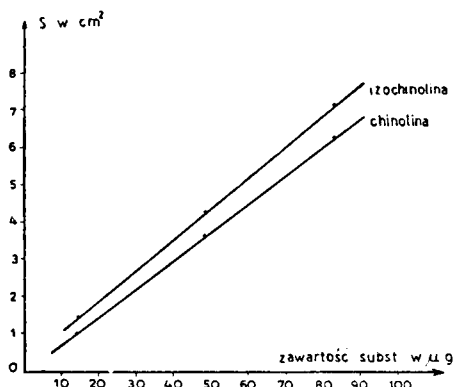
Analiza chromatograficzna

W celu oznaczenia poszczególnych zasad chinolinowych obok siebie, głównie chinoliny i izochinoliny, zastosowano metodę chromatografii bibułowej. W wyniku wstępnych prób stwierdzono, że najlepszy rozdział i kształt plam uzyskuje się przy zastosowaniu cykloheksanu jako fazy ruchomej oraz buforu o pH 4 jako fazy nieruchomej dla dwuskładnikowych mieszanin, a o pH 3,8 dla oleju płuczkowego. Współczynnik wilgotności bibuły wynosi 1,5.

Buforem o odpowiednim pH wysycano bibułę przez nawilżenie i wysuszenie jej do współczynnika wilgotności 1,5. Następnie наносzono na linię

startu odmierzone dokładnie ilości roztworów benzenowych przy pomocy mikropipetki. Po krótkim kondycjonowaniu parami rozpuszczalnika organicznego chromatogram rozwijano. Po osiągnięciu przez rozpuszczalnik dystansu 16,5 cm przerywano rozwijanie, chromatogram suszono i następnie wywoływano odczynnikami Dragendorfa.

Oznaczanie ilościowe dokonywano z wielkości powierzchni wywołanych plamek, które mierzono planimetrem Reissa. W pierwszym rzędzie wykonano krzywą kalibracyjną jako zależność wielkości, powierzchni plamek od stężenia roztworów wzorcowych jednoskładnikowych chinoliny i izochinoliny. Wyniki uzyskane ilustruje graficznie ryc. 1.



Ryc. 1.

Wyniki te zostały sprawdzone przez wielokrotne chromatografowanie chinoliny i izochinoliny ze wspólnego roztworu.

Jak z ryc. 1 wynika, pomiędzy wielkością plamek a stężeniem roztworu w stosowanym zakresie istnieje zależność liniowa. Roztwory benzenowe oleju płuczkowego uzyskano przez rozpuszczenie odpowiedniej odważki.

Tabela 1.

µg oleju	Chinolina			Izochinolina		
	S w cm ²	znaleziono µg	%	S w cm ²	znaleziono µg	%
1486	2,1	29	1,95	1,35	14	0,94
2229	3,0	41	1,84	2,04	21	0,94
2972	4,2	57	1,95	2,7	29	0,97
3715	5,25	71	1,91	3,3	37	0,99
4458	6,6	88	1,97	3,9	44	0,99

W tabeli 1 podano wyniki w oleju płuczkowym dla różnych próbek. Z porównania stężeń wyników analizy ze stężeniem roztworów wzorcowych wynika, że dokładność oznaczeń wynosi ok. 5%. Zawartość procentowa chinoliny i izochinoliny w oleju płuczkowym oznaczona metodą chromatograficzną różni się od zawartości sumarycznej zasad oznaczonych metodą potencjometryczną. Różnica ta wynika z tego, że w metodzie miareczkowej część kwasu zużywa się na oznaczenie pochodnych chinoliny i innych zasad.

Opisana wyżej metoda chromatograficzna nadaje się zupełnie do ilościowego oznaczenia chinoliny i izochinoliny w oleju płuczkowym i frakcji chinolinowej oleju płuczkowego.

P I Ś M I E N N I C T W O

1. Fish V. B.: Hydrozones, Semicarbazones and other Nitrogenous Substances Requiring a Reductive Pretreatment. *Anal. Chem.* **24**, 760, 1959.
2. Hideyo Shindo, Shinzo Tamura: Infra-Red Spectra of Heterocyclic Compounds, II, Infra-Red Spectra of Methylquinolines. *Pharm. Bull. Japan*, **4**, 292, 1956.
3. Kamada H., Tanaka S., Arakawa K.: Analysis of Quinoline and Isoquinoline Fractions by the Use of Infra-Red Absorption Spectra. *Japan Analyst* **3**, 399, 1954.
4. Karr C., Ta Chuang Lo Chang: Spectrophotometric Analysis of Distillable Low-Temperature Tar Bases. *J. Inst. Fuel* **31**, 522, 1958.
5. Köszegi D., Salgo E.: Neue titrimetrische Methode zur Bestimmung von Chinolin. *Z. anal. Chem.* **136**, 411, 1952.
6. Kyker C., Lewis D. P.: Microdetermination of some Alkaloids and other Bases by Photometric Turbidimetry. *J. Biol. Chem.* **157**, 707, 1945.
7. Morcau C.: Détermination de Kjeldahl en présence d'oxychlorure de sélène: quinoléine et quinaldine. *Compt. rend.* **233**, 1616, 1951.
8. Peterson W. S., Heimerzheim C. J., Smith G. B. L.: Neutralisation Reactions in SeOCl_2 . Potentiometric titration. *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 2403, 1943.
9. Reilley C. N., Schweizer B.: Photometric Titrations in Non-Aqueous Solvents. *Anal. Chem.* **26**, 1124, 1954.
10. Szczukariew S. A., Andrejew S. N.: Issledowanie wozmożnostiej kołorimetriczeskowo analiza w ultrafioletowej czasti spektra. *Žurn. anal. chimiji* **8**, 22, 1953.
11. Świętosławski W., Bylicki A., Rostafińska D.: Zasady chinolinowe z polskiej smoły węglowej (komunikat). *Przemysł chemiczny* **9**, 367, 1953.
12. Ta Chuang Lo Chang, Karr C.: Ultra-Violet Spectrophotometric Determination of Total Pyridines and Quinolines in Low-Temperature Coal-Tar Distillates. *Anal. Chem.* **30**, 971, 1958.
13. Waksmundzki A., Soczewiński E., Aksanowski R.: Chromatograficzny rozdział zasad chinolinowych na buforowanej bibule. *Chemia analityczna* **2**, 459, 1957.

РЕЗЮМЕ

Авторами установлено, что общее содержание оснований — главным образом хинолиновых, в продуктах сухой дестилляции угля — угольном масле и хинолиновой фракции, можно определить путем потенциметрического титрования хлорной кислотой в обезвоженной среде.

Для количественного определения отдельных оснований, прежде всего хинолина и изохинолина, в угольном масле и хинолиновой фракции, авторами разработан простой хроматографический метод. Хроматограмма проявляется восходящим методом при употреблении циклогексана в качестве подвижной фазы. Разделенные хинолиновые основания проявляются реактивом Драгендорффа, а на основании величин пятен, измеренных при помощи планиметра, определяется их содержание.

SUMMARY

It was found that the total content of bases, chiefly quinoline bases, in the products of dry distillation of coal-stripping oil and quinoline fraction, can be determined by potentiometric titration with perchloric acid in an anhydrous medium.

A simple chromatographic method was developed for quantitative determination of the separate bases, above all quinoline and isoquinoline, in stripping oil and in quinoline fraction. The chromatogram is developed on buffered filter paper by the ascending method; cyclohexane is used as the moving phase. After partition, the quinoline bases are detected with Dragendorff's reagent, and their contents are calculated from their sizes determined by means of a planimeter.

Papier druk sat. III kl. 80 g
Annales U.M.C.S. Lublin 1962.
800 + 60 egz. D-1

Format 70 x 100
Lub. Druk. Prasowa—Lublin, Unicka 4.
Data otrzymania manuskryptu 23.II.1962

Druku 5 stron
Zam. 799. 23.II.62
Data ukończenia druku 14.8.62
