карбазольного ряда окрашиваются в различные оттенки желтого и зеленого цветов (с пределом идентификации около микрограмма).

ИК-спектры снимались на спектрофотометре ИКС-14 в таблетках бромида калия и в растворах в четыреххлористом углероде.

Литература

1. А.А.Петров. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. Сборник статей, 778. Изд. АН СССР, М., 1955.
2. Л.Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963.
3. К.Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., "Мир", 1965.
4. Л.Беллами. Новые данные по инфракрасным спектрам сложных молекул. М., "Мир", 1971.
5. Методы органической химии. Сер. монографий под ред. А.Вайсбергера, т. II. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами, книга 2. М., "Химия", 1967.
6. А.Ахрем, А.И.Кузнецова. Тонкослойная хроматография. М., "Химия", 1965.
7. И.М.Езриелев, Н.А.Ларин. ЖОХ, 26, 791, 1956.
8. Хроматография в тонких слоях. Сб. под ред. Э.Шталя. "Мир", 1965.

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА. 98. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБАЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

И.П.Жеребцов, В.П.Лопатинский, С.П.Юдина, Н.М.Ровкина,
Э.Н.Грабанчук, В.И.Семенова

(Представлена научно-методическим семинаром химико-
технологического факультета)

При изучении химических превращений карбазола и его производных возникает необходимость их отдельного определения при совместном присутствии. Наиболее приемлемым методом анализа таких смесей является хроматография, позволяющая разделить смесь на отдельные компоненты.

Из хроматографических методов в наших условиях удобна тонкослойная хроматография.

В данной работе представлены результаты определения карбазола и его производных методом тонкослойной хроматографии с использованием "внутреннего стандарта" [1]. Состав разделяемых смесей характеризует табл. 1.

В качестве сорбентов используются слои, состоящие из силикагеля различных марок или окиси алюминия, закрепленные гипсом.

Подбор сорбентов приведен в табл. 2.

Как следует из табл. 2, при разделении смесей В и О лучшим сорбентом является мелкопористый силикагель марки КСМ-6с. Однако, исходя из доступности сорбентов, вся дальнейшая работа проводится на силикагеле марки КСМ и окиси алюминия.

Результаты подбора подвижных фаз на избранных нами сорбентах, проведенного аналогично работе [2], приведены в табл. 3.

При использовании тонкослойной хроматографии в количественных целях необходимо знать чувствительность обнаружения. Чувствительность обнаружения карбазола и его производных, которое проводится проявлением в иодной камере и наблюдением люминесценции под ультрафиолетовыми (УФ) лучами, приведена в табл. 4 (в микрограммах).

Количественное определение индивидуальных компонентов в зонах на тонкослойных хроматограммах может быть выполнено различными способами [3,4].

Ранее уже проводилось определение 3-нитрокарбазола в смесях с его 9-замещенными методом тонкослойной хроматографии с применением "внутреннего стандарта". Элюаты с 3-нитрокарбазолом и "стандартом" фотометрировались [5].

В данной работе метод элюирования применяется к анализу карбазола в смеси, содержащей карбазол, 9-оксиметилкарбазол и 9-метилкарбазол - "внутренний стандарт". Определение карбазола ведется с помощью калибровочного графика, построенного в координатах $\lg \frac{D_1}{D_2}$ - концентрация определяемого компонента, где D_1 и D_2 - оптические плотности растворов продуктов реакции "стандарта" и карбазола с ксантгидролом, измеренные в постоянных условиях.

Для построения калибровочного графика разделяются стандартные смеси с различным содержанием карбазола и постоянным содержанием 9-метилкарбазола. Элюирование проводится уксусной кислотой. Реакция элюатов с ксантгидролом осуществляется по методике [6].

Таблица I

Разделяемые смеси	Компоненты смесей				
	1	2	3	4	5
А	9-оксиметилкарбазол	карбазол	9-пропил-карбазол		
Б	9-(β -оксиэтил)-карбазол 9-(β -оксипропил)-карбазол	-"- -"	-"- -"		
В	3-хлор-9-(β -оксиэтил)-карбазол	3-хлоркарбазол	-"		
Г	3-хлор-9-(β -окси-метил)-карбазол	-"	-"		
Д	3-хлор-9-(β -окси-пропил)-карбазол	-"	-"		
Е	3,6-дихлор-9-(β -оксиметил)-карбазол	3,6-дихлор-карбазол	-"		
Ж	3,6-дихлор-9-(β -оксизтил)-карбазол	-"	-"		
З	3,6-дихлор-9-(β -оксипропил)-карбазол	-"	-"		
И	3-нитро-9-(β -оксиэтилкарбазол)	3-нитрокарбазол	-"		
К	3-нитро-9-(β -окси-пропил)-карбазол	-"	-"		
Л	2-хлор-3-(9-карбазол)-пропанол-1	1,3-ди-(9-карбазол)-пропанол-2	карбазол	1,2-эпокси-3-(9-карбазол)-пропан	9-пропил-карбазол
М	карбазол	9-пропилкарбазол	антрацен+фенантрэн		
Н	1,3-ди-(9-карбазол)-пропанол-2	1,2-эпокси-3-9-карбазол)-пропан	карбазол		
О	1,3-ди-(9-карбазол)-пропанол-2	1,2-эпокси-3-9-карбазол)-пропан	карбазол		

ПРИМЕЧАНИЕ: порядковый номер компонентов в смесях во всех таблицах соответствует порядку их расположения на хроматограммах от старта к фронту.

Таблица 2

Подвижная фаза	Сорбент	Смесь В			Смесь О		
		R_{f1}	ΔR_{f1-2}	ΔR_{f2-3}	R_{f1}	ΔR_{f1-2}	ΔR_{f2-3}
Бензол	КСК	0,23	0,37	0,21	0,15	0,35	0,18
	КСМ-6с	0,06	0,54	0,22	0,29	0,21	0,09
	КСК № 4	0,05	0,33	0,20	0,11	0,08	0,19
	КСМ	0,03	0,21	0,19	0,13	0,05	0,21
	КСК № 3	0,03	0,22	0,25	0,08	0,11	0,07
	КСМ-6п	0,26	0,35	0,21			
	КСМ № 5						
Бензол : хлороформ = = 95 : 5	КСК	0,12	0,26	0,21	0,06	0,08	0,14
	КСМ-6с	0,06	0,46	0,26	0,18	0,14	0,06
	КСК № 4	0,06	0,31	0,23	0,13	0,09	0,14
	КСМ	0,03	0,24	0,23	0,18	0,08	0,18
	КСК № 3	0,08	0,25	0,24	0,18	0,07	0,11
	КСМ-6п	0,06	0,37	0,22	0,18	0,06	0,16
	КСМ № 5	0,05	0,41	0,14	0,18	0,07	0,20
Бензол : циклогексан = = 95 : 5	КСК	0,08	0,35	0,18	0,08	0,05	0,31
	КСМ-6с	0,05	0,37	0,27	0,19	0,09	0,16
	КСК № 4	0,04	0,33	0,19	0,16	0,07	0,19
	КСМ	0,04	0,21	0,25	0,10	0,07	0,16
	КСК № 3	0,04	0,34	0,19	0,10	0,06	0,22
	КСМ-6п	0,04	0,34	0,19	0,12	0,08	0,17
	КСМ № 5	0,03	0,32	0,19	0,10	0,06	0,19
Бензол : метанол = = 95 : 5	КСК	0,10	0,40	0,16	0,37	0,25	0,15
	КСМ-6с	0,21	0,42	0,22	0,30	0,13	0,08
	КСК № 4	0,31	0,25	0,23	0,59	0,03	0,03
	КСМ-6п	0,32	0,23	0,22	0,55	0,09	0,01
	КСМ № 5	0,25	0,33	0,16	0,53	0,02	0,03

ПРИМЕЧАНИЕ: величины ΔR_{f1-2} и т.д. обозначают разность между R_f первого и второго компонента и т.д. соответственно.

Таблица 3

Разделяемая смесь	Сорбент	Подвижная фаза	R_{f1}	ΔR_{f1-2}	ΔR_{f2-3}	ΔR_{f3-4}	ΔR_{f4-5}
А		Бензол	0,03	0,49	0,31		
Б	КСМ	"	0,06	0,51	0,26		
В	"	"	0,14	0,38	0,25		
Г	"	Гептан:диэтиловый эфир = 1:1	0,08	0,23	0,33		
Д	"	"	0,05	0,16	0,43		
Е	"	"	0,09	0,16	0,37		
Ж	"	Бензол	0,04	0,35	0,29		
З	"	"	0,06	0,38	0,29		
И	"	"	0,06	0,42	0,27		
К	"	Хлороформ	0,04	0,10	0,61		
Л	"	"	0,05	0,10	0,58		
М		Бензол:ацетон = 9:1	0,24	0,11	0,15	0,15	0,27
М	КСМ	Бензол:бутиловый спирт = 250:1	0,14	0,08	0,09	0,13	0,20
Н	КСМ	Бензол:петролейный эфир = 1:4	0,14	0,24	0,12		
О	КСМ	Бензол	0,18	0,10	0,21	0,25	

Таблица 4

Сорбент. Проявитель Наименование вещества	Силикагель КСМ		Оксид алюминия	
	пары иода	УФ- свет	пары иода	УФ- свет
Карбазол	0,28	0,83	28	0,48
9-пропенксид карбазола	0,20	1,60	13	0,68
1,3-ди-(9-карбазолил)-пропа- нол-2	0,40	1,20	12	0,40
1-(9-карбазолил)-2-хлор-про- панол-3	0,50	1,80	11	0,52
9-оксипропилкарбазол	0,36	0,47		
9-оксиэтилкарбазол	0,24	0,48		
9-оксиметилкарбазол	0,20	0,45		
3-хлоркарбазол	0,80	1,20		
3-хлор-9-(2-оксипропил)-кар- базол	0,60	0,80		
3-хлор-9-(2-оксиэтил)карбазол	0,60	0,80		
3-хлор-9-(оксиметил)карбазол	0,60	0,80		
3,6-дихлор-карбазол	0,60	0,67		
3,6-дихлор-9-(2-оксипропил)- карбазол	0,43	0,50		
3,6-дихлор-9-(2-оксиэтил)-кар- базол	0,35	0,42		
3,6-дихлор-9-(оксиметил)-карба- зол	0,30	0,40		

Фотометрирование осуществляется на приборе ФЭК-Н-57. Аналитические длины волн для карбазола 584 нм, 9-метилкарбазола - 610 нм.

Вследствие трудоемкости метода элюирования для количественного определения используется также измерение размеров пятен на хроматограмме. В этом случае применение "внутреннего стандарта" позволяет надеяться на повышение точности определения, так как ошибки, связанные с неоднородностью слоев, с нанесением исходных проб и условиями хроматографирования, существенные в обычном варианте этого определения, в значительной мере элиминируются.

Определение производных карбазола проводится с помощью калибровочного графика, построенного в координатах $\lg q - \frac{F_1}{F_2}$, где

Q - концентрация или количество определяемого вещества в пробе;
 F_1 - площадь пятна "внутреннего стандарта"; F_2 - площадь пятна определяемого компонента.

Поскольку добиться полной идентичности условий проведения анализа не представляется возможным и, как следствие этого, угловой коэффициент калибровочной прямой колеблется от пластинки к пластинке, калибровочная прямая строится для каждой пластинки.

Результаты определений представлены в табл. 5.

Предлагаемый метод позволяет определять как абсолютные количества веществ в пятнах (№№ I-I5), так и концентрации их в исходной пробе (№№ I6-I8). В последнем случае калибровка капилляра не обязательна, важно лишь пользоваться одним и тем же капилляром для всего определения.

Статистическая обработка проводилась по [7,8].

Экспериментальная часть

Для построения калибровочного графика готовится серия стандартных растворов с постоянным содержанием "стандарта" и различным содержанием определяемого компонента.

На пластинку при помощи калиброванного капилляра наносятся пробы из приготовленных стандартных растворов и пробы определяемого компонента.

Хроматографирование проводится методом восходящей хроматографии в насыщенной камере [9]. Слои наносятся по Шталю [10]. Высушенные на воздухе после хроматографирования пластинки проявляются парами иода.

Размеры пятен определяются как произведение максимальных размеров вдоль движения элюента и в направлении, перпендикулярном движению элюента [11].

Зная отношение площадей пятен "внутреннего стандарта" и определяемого вещества ($\frac{F_{ст}}{F}$), по калибровочному графику определяется концентрация искомого компонента в анализируемой пробе.

Слой сорбента - силикагель КСМ или окись алюминия, закрепленные соответственно 5% или 15% гипса.

Толщина слоя - около 0,5 мм.

Размер пластинки - 13x18 см.

Расстояние "старт-фронт" - 10 см.

Таблица 5

№ п.п.	Статистические характеристики Наименование веществ	a	$\bar{x}$	n	S^2	$\varepsilon, \%$
I	Карбазол	38,0	37,9	4	5,61	10,0
2	9-оксиметилкарбазол	31,6	32,0	4	4,61	10,7
3	9-(2-оксиэтил)карбазол	43,0	42,5	4	1,82	5,2
4	9-(2-оксипропил)карбазол	30,0	30,0	4	2,93	9,1
5	3-хлоркарбазол	38,0	39,6	4	2,17	6,2
6	3-хлор-9-оксиметилкарбазол	43,0	42,2	4	1,33	4,4
7	3-хлор-9-(2-оксиэтил)карбазол	43,0	42,9	4	6,19	9,2
8	3-хлор-9-(2-оксипропил)карбазол	43,0	42,6	4	1,07	3,9
9	3,6-дихлоркарбазол	27,6	28,0	4	0,92	5,6
10	3,6-дихлор-9-оксиметилкарбазол	31,6	31,2	4	2,89	8,6
11	3,6-дихлор-9-(2-оксиэтил)карбазол	31,6	30,1	4	5,48	10,8
12	3,6-дихлор-9-(2-оксипропил)карбазол	31,6	31,3	4	2,63	8,2
13	3-нитрокарбазол	27,6	29,4	4	0,82	5,2
14	3-нитро-9-(2-оксиэтил)карбазол	31,6	31,6	4	3,18	9,0
15	3-нитро-9-(2-оксипропил)карбазол	31,6	31,5	4	1,75	6,7
16	1,2-эпокси-3-(9-карбазолил)-пропан	2,7	2,75	4	0,003	3,3
17	1,3-ди-(9-карбазолил)-пропанол-2	3,7	3,75	4	0,017	1,78
18	2-хлор-3-(9-карбазолил)-пропанол-1	1,5	1,51	4	0,043	7,05

ПРИМЕЧАНИЕ: a - истинное содержание, мкг (№№ I-15) и мг/мл (№№ 16-18); n - число определений;
 $\bar{x}$ - средний результат, мкг; S^2 - дисперсия; $\varepsilon, \%$ - относительная погрешность
среднего результата при доверительной вероятности 0,95.

Хроматографические пластинки после нанесения слоя сорбента выдерживаются при комнатной температуре на воздухе в течение двух суток, после чего используются.

Литература

- I. К.А.Голберт, М.С.Вигдергауз. Курс газовой хроматографии. М., "Химия", 1964.
2. Т.И.Буленков. Заводская лаборатория, 4, 1967.
3. Э.Шеллард. Количественная хроматография на бумаге и в тонких слоях. М., "Мир", 1971.
4. Б.Г.Беленький. Журнал аналит.химии, 27, в. 5, 883, 1972.
5. В.П.Лопатинский, И.П.Жеребцов, С.П.Юдина. Известия ТПИ.
6. *G. Gilbert, R.M. Stickel, H.H. Morgan, Ann. Chem.* 12, 1959.
7. Л.П.Адамович. Рациональные приемы составления аналитических прописей. Изд. Харьковского университета, 1966.
8. К.Доерфель. Статистика в аналитической химии. "Мир", 1969.
9. А.Ахрем, А.И.Кузнецова. Тонкослойная хроматография. М., "Химия", 1967.
10. Э.Шталь. Хроматография в тонких слоях. М., "Мир", 1965.
11. Б.Г.Беленький, В.В.Нестеров. Проблемы аналитической химии. Сб., т. I, М., "Наука", 1970.