

P Ů V O D N Ě O Z N Á M E N I A

**POKUS O CHEMICHROMATOGRAFICKÉ MIKROSTANOVENIE
KYSLIČNÍKA KREMIČITÉHO VEDĽA FOSFOREČNANOV,
UHLIČITANOV, SÍRANOV A ARZENIČNANOV**

ERNEST MALÝ

Ústav hygieny práce a chorôb z povolania v Bratislave

Alkalický kremičitan od fosforečnanu pomocou kruhovej chromatografie oddelili E. Blasius a A. Czekay [1]. Oddelovanie kyseliny kremičitej od kyselín oligokremičitých za použitia papierovej chromatografie opísal H. Baumann [2]. Alkalický kremičitan od boritanu a molybdénanu týmto spôsobom oddelili A. Lacourt, Gh. Sommereyns a M. Claret [3]. Shoichi Nakano a Teiko Shimada [4] v deviatich z ich tridsiatich rozdeľovacích systémov oddelili alkalický kremičitan od uhličitanu, vínanu, arzenitanu, boritanu, arzeničnanu a fosforečnanu, pričom kremičitan zostáva v týchto systémoch na štarte, prípadne jeho škvrna leží v rozmedzí R_F 0,00—0,21 (systém 21) alebo 0,00—0,45 (systém 29). Ako stacionárnu fázu použili filtračný papier Tóyó 5A; ako mobilnú fázu v ascendentnom usporiadaní upotrebili rôzne zmesi, kde podstatnou časťou bol metanol, resp. acetón, napríklad metanol a 1 M octan sodný v pomere 90 : 10, pri výške čela mobilnej fázy 25 cm za 3 1/2 hodiny pri 19 °C (systém 12) alebo butanol nasýtený vodou pri výške čela mobilnej fázy 25 cm za 5 1/2 hodiny pri 30 °C (systém 14). Fosforečnan a kremičitan detegovali postriekaním 3 N molybdénanom amónnym v 3 N kyseline soľnej a 1 % roztokom benzidínu v kyseline octovej.

Autor tohto oznámenia pokúša sa o semikvantitatívne mikrostanovenie SiO_2 papierovou chemichromatografiou. Stacionárnu fázu tu tvorí buď chromatografický papier Whatman 2 a mobilnú fázu v ascendentnom usporiadaní nasýtený vodný roztok hydroxydu strontnatého (systém I), alebo papier Whatman 1 a zmes nasýteného vodného roztoku hydroxydu strontnatého a 96%-ného etanolu v pomere 23 : 25 (50 dielov roztoku a 50 dielov absolútneho etanolu) (systém II). Škvorny možno detegovať v prechádzajúcom ultrafialovom svetle, kde škvorny silikátu strontnatého slabo šedozeleno fluoreskujú [5]; ich priemerné R_F v systéme I je 0,91, v systéme II 0,64, pričom sú oddelené od ostatných spomenutých aniónov ako celku. Škvorny sú guľaté alebo pri najväčšom uvedenom množstve v systéme II vajcovité, preto sa dajú dobre planimetricky vyhodnotiť [6]. Veľkosť škvorny pri tom istom množstve rozpustného silikátu vo vode alebo v roztoku alkalického fosforečnanu, resp. i arzeničnanu, síranu alebo uhličitanu, alebo za prítomnosti viacerých tu spomenutých látok bola v medziach pokusných chýb tá istá.

Tabuľka 1
Závislosť veľkosti škvrny od množstva
SiO₂ v systéme I

Množstvo SiO ₂ v µg	Plocha v mm ²	R _F
5,625	76,2	0,93
11,25	173,0	0,92
22,5	323	0,91
45,0	497	0,87

Tabuľka 2
Závislosť veľkosti škvrny od množstva
SiO₂ v systéme II

Množstvo SiO ₂	Plocha v mm ²	R _F
2,8125	159	0,69
5,625	461	0,66
11,25	768	0,63
22,5	1052	0,60

Experimentálna časť

Premiešal som 0,5001 g práškoveho SiO₂, ktorého čistota bola udaná ako 97 %, v platinovom téglíku so štvornásobným množstvom zmesi, kde polovicu tvoril bezvodý uhličitan sodný a polovicu uhličitan draselný. Zmes som po prevrstvení jemnou vrstvou uhličitanov stavil. Taveninu som kvantitatívne rozpustil v 100 ml vody destilovanej v kovovom prístroji a prechováanej v polyetylénových nádobách. Tento základný roztok som riedil alebo destilovanou vodou, alebo roztokom fosforečnanu, uhličitanu, síranu, prípadne arzeničnanu sodného o koncentrácii 10 µg/l na polovicu, štvrtinu a osminu. Pomocou automatickej Linderström—Langovej pipety o objeme 4,5 l som tieto roztoky rýchle nanášal na štartové body 1,5 cm od spodného okraja chromatografického papiera a 4 cm od seba. Chromatografický papier Whatman 2 alebo 1 o výške 23 cm (polovica výšky pôvodného hárka) som pripravil na vloženie do chromatografickej komory tým, že som bočné okraje papiera dvoma drôtkami pred nanášaním voľne spojil. Za komoru slúžil sklenený valec, ktorého dno môže byť vyparafínované, o výške 25 cm a priemere 12 cm, so zabruseným vrchným okrajom, prikrytý kaučukovou platňou, na ktorej leží ťažšia sklenená platňa. Po nanesení roztokov na štartové body som papier ihneď postavil do mobilnej fázy na dne valca, ktorá siahala do výšky 0,5 cm, načo som valec prikryl. Mobilná fáza vystupovala v systéme I 1 1/2 hodiny do výšky 17 cm (od štartovej čiary), v systéme II 5 hodín do výšky 15 cm. Po vyschnutí papiera v prechádzajúcom ultrafialovom svetle bolo možné vidieť v systéme I blízko čela šedozeleno fluoreskujúci pás, tesne pod týmto pásom nad štartmi, kde bol nanesený rozpustný silikát, dali sa postrehnúť slabo žltozeleno fluoreskujúce škvrny, ktorých priemerné R_F bolo 0,91. Nad škvrnami, kde bol nanesený silikát i s ostatnými spomenutými aniónmi, fluoreskujúci pás bol prerušený, na rozdiel od prípadu, keď bol nanesený len fosfát. Tu bol pás prípadne vydutý smerom nadol. Postriekaním nevyschnutého chromatogramu 5 % roztokom molybdénanu amónneho v 2 N kyseline sírovej bolo možné dokázať fosfát i arzeničnan v systéme I na čele mobilnej fázy. V systéme II R_F fosfátu po chemickej detekcii bolo 0,10—0,15 R_F vyššie od silikátu detegovaného fluorescenciou. Závislosť veľkosti škvrny silikátu od jeho množstva v oboch systémoch vidieť v tab. 1 a 2. Množstvo 45,0 µg v systéme I bolo nanesené dvojnásobným vyprázdnením uvedenej pipety roztoku 5 µg/l na ten istý štart.

Súhrn

Systémy, v ktorých stacionárnu fázu tvorí chromatografický papier Whatman 2 a pohyblivú fázu nasýtený vodný roztok hydroxydu strontnateho v ascendentnom usporiadaní (systém I) alebo papier Whatman 1 a zmes

nasýteného vodného roztoku hydroxydu strontnatého a 96%-ného etanolu v pomere 23 : 25 (systém II), oddeľujú rozpustné kremičitany (na ktoré sa dá SiO_2 ľahko previesť alkalickým tavením) od fosforečnanov, uhličitanov a arzeničnanov na jednej strane, ako aj od zmesi týchto solí ako celku na druhej strane. Slabo žltozeleno fluoreskujúce škvrny kremičitanu strontnatého sa dajú zakresliť v prechádzajúcom ultrafialovom svetle a planimetricky semi-kvantitatívne vyhodnotiť.

ПОПЫТКА О ХЕМИХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ SiO_2 ВОЗЛЕ ФОСФАТОВ, КАРБОНАТОВ, СУЛЬФАТОВ И АРСЕНАТОВ

ЭРНЕСТ МАЛИ

Институт гигиены труда и профзаболеваний в Братиславе

Выводы

Автор отделил растворимый силикат, который легко получается щелочным плавлением SiO_2 , на одной стороне, из смеси фосфата, карбоната, сульфата и арсената на другой стороне с помощью следующих систем. Система I: Бумага Ватман 2, насыщенный водный раствор гидроокиси стронция (восходящим способом 17 см/1,5 ч.). Система II: Бумага Ватман 1, 96 % этиловый спирт, насыщенный водный раствор гидроокиси стронция 23 : 25 (15 см/5 ч.). Светло серозелено флуоресцирующие пятна силиката стронция, отделяющиеся из серозелено флуоресцирующей полосы, карандашом обозначим в ультрафиолетовом свете и измерим планиметрически. Средние плоскости пятен силиката стронция были 497, 323, 173 и 76 мм² при 45,0; 22,5; 11,25 и 5,625 мкг SiO_2 всегда нанесенных с помощью автоматической пипетки Линдлерстром—Ланга объема 4,5 л в чистом водном растворе, или в смеси выше приведенных анионов (во форме растворимого силиката) в системе I, 1052, 768, 461 и 159 мм² при нанесенных 22,5; 11,25; 5,625 и 2,8125 мкг SiO_2 в системе II.

Поступило в редакцию 5. 8. 1960 г.

AN ATTEMPT AT PAPER CHEMICHROMATOGRAPHIC SEMIQUANTITATIVE MICRODETERMINATION OF SILICA IN THE PRESENCE OF PHOSPHATES, CARBONATES, SULPHATES, AND ARSENATES

ERNEST MALÝ

Institute of Industrial Hygiene and Accupational Medicine, in Bratislava,
Czechoslovakia

Summary

The author has separated the soluble silicate, easily obtained from silica by alkali fusion, on one hand, from a mixture with phosphate, carbonate, sulphate, and arsenate as a whole on the other hand in the following solvent systems. System I: Whatman 2 paper, saturated aqueous strontium hydroxide solution (ascending, 17 cm/1,5 hrs.). System II: Whatman 1 paper, 96 % ethanol, saturated aqueous strontium hydroxide solution 23 : 25 (15 cm/5 hrs.). Faintly grayish green fluorescing spots of strontium silicate, which have just separated from the neighbouring grayish green fluorescingzoon closely

above, are drawn with a pencil in passing UV light, and evaluated planimetrically. The average areas of the strontium silicate spots were 497, 323, 173, and 76 mm² corresponding to 45,0; 22,5; 11,25, and 5,625 micrograms of silica spotted allways by means of a Linderström—Lang automatic pipette, volume 4,5 λ in mere aqueous solution, or in the mixture of the anions mentioned above (in the form of a soluble silicate) in System I, and 1052, 768, 461, and 159 mm² corresponding to 22,5; 11,25; 5,625, and 2,8125 micrograms of silica in System II respectively.

Received August 5th, 1960

LITERATÚRA

1. Blasius E., Czekay A., *Z. anal. Chem.* 156, 81—100 (1957). — 2. Baumann H., *Naturwissenschaften* 43, 300—301 (1956). — 3. Laccourt A., Sommereyns Gh., Claret M., *Mikrochemie* 38, 444—445 (1951). — 4. Shoichi Nakano, Teiko Shimada, *Nippon Kagaku Zasshi* 77, 673—682 (1956). — 5. Roberts W. M. B., *Nature* 183, 887—888 (1959). — 6. Fischer R. B., Parsons D. S., Morrison G. A., *Nature* 161, 764 (1948).

Do redakcie došlo 5. 8. 1960

Adresa autora:

RNDr. Ernest Malý, Bratislava, Ústav hygieny práce a chorôb z povolania, ul. Národného povstania 18—20.