

Porovnanie niektorých nosičov používaných pri chromatografii plyn—kvapalina

O. MLEJNEK, N. KLIMAN

Výskumný ústav káblov a izolantov, Bratislava

Skúšali sa niektoré nosiče pre plynovú chromatografiu, ako je *ryсорb BKL*, *světlofiltr*, *chromosorb W*, *embacel*, *teflón* a sklené guľôčky. Úpravou povrchov sklenených guľôčok a teflónu sa zvýšila účinnosť a rozdeľovacia schopnosť chromatografických kolón.

Vlastnosti nosičov používaných pri chromatografii plyn—kvapalina majú významný vplyv na účinnosť a rozlišovaciu schopnosť chromatografických kolón. Tento vplyv je výrazný predovšetkým pri oddelovaní polárnych látok, keď adsorpčné vlastnosti nosičov spôsobujú tvorbu chvostov a zhoršujú rozlišovaciu schopnosť. Povrchové vlastnosti nosičov majú význam aj pri oddelovaní nepolárnych látok, pretože určujú charakter povlakov zakotvených fáz a tým aj charakteristiku kolón. Z týchto dôvodov sa problematike chromatografických nosičov venovala značná pozornosť.

Z hľadiska praktického využitia plynovej chromatografie sú významné práce, zaoberajúce sa porovnaním a vyhodnotením bežne používaných a komerčne dostupných nosičov na báze kremelín a mletých žiaruvzdorných tehál [1—6, 8], zrnitých perfluórovaných uhľovodíkov, predovšetkým polytetrafluóretylénu [5—11] a sklenených guľôčok [9—13]. Viacerí autori [14—26] sa zaoberali zlepšením vlastností povrchovou úpravou nosičov. Pozoruhodné sú aj práce teoretického charakteru, často s praktickými aplikáciami [27—32].

Porovnávanie výsledkov jednotlivých autorov je zväčša obťažné pre rôzne experimentálne usporiadanie a voľbu odlišných kritérií.

V tejto práci sú uvedené výsledky, získané pri porovnávaní niektorých u nás používaných nosičov, ako sú *ryсорb BKL*, kremelina *světlofiltr*, *chromosorb W*, *embacel*, *teflón* a sklené guľôčky. Sú doplnené novými poznatkami o úprave povrchu teflónu a sklenených guľôčok za účelom zlepšenia ich povrchových vlastností.

Experimentálna časť

Zariadenie

Všetky chromatografické pokusy sa robili na zariadení vyvinutom na našom ústave [33] so sklenými kolónami tvaru U o dĺžke 1—2 m, o vnútornom priemere 4 mm za použitia skleneného ionizačného mikroplameňového detektora a kapilárneho dávkovača vzoriek [34]. Použil sa líniový zapisovač eKB o rozsahu 0—2 mV (Messgeräte-Magdeburg). Ako nosný plyn slúžil žiarovkový dusík. Dávkovalo sa 0,01—0,05 μ l tekutých vzoriek.

Nosiče

Rysorb BKL: Výskumný ústav organických syntéz, Pardubice-Rybitví (ČSSR), prany s kyselinou solnou, vytriedený na 0,25—0,40 mm.

Světlofiltr (kremelina): Borovany, n. p. (ČSSR), prany s kyselinou, vytriedený na 0,15 až 0,25 mm.

Chromosorb W: F & M Scientific Co. Avondale (USA), 30—60 mesh, vytriedený na 0,25 až 0,40 mm.

Embacel: May & Baker Ltd., Dagenham (Anglicko), prany s kyselinou, 60—100 mesh, vytriedený na 0,15—0,25 mm.

Teflón 6: Du Pont (USA), vytriedený na 0,25—0,40 mm.

Balotina křišťál (sklené guľôčky): Jablonecké sklárny, n. p., Děsná (ČSSR), vytriedené na 0,20—0,25 mm.

Zakotvené fázy

Polymérny sebakát: Oel Chemie A. G., Hawsen (Švajčiarsko).

Triaxylenyľfosfát: Albright & Wilson (MFG) Ltd., Londýn (Anglicko).

Úprava teflónu

a) Pomocou roztoku sodíka v tekutom bezvodom amoniaku (Na-NH_3) [35, 36].

Asi 1 % roztok sodíka v tekutom bezvodom amoniaku sa nechá 10 minút pôsobiť za chladenia zmesou tuhého kysličníka uhličitého a etanolu na zrnitý teflón. Nato sa premyje alkoholom, horúcou vodou a acetómom a vysuší sa pri 105—110 °C.

b) Pomocou naftalén-sodíkového komplexu (Na-naftalén) [37].

2,3 g kovového sodíka sa pridá do roztoku 12,8 g naftalénu v 100 ml bezvodého tetrahydrofuránu a pomocou magnetickej miešačky sa mieša až do rozpustenia. Úprava teflónu sa robí ako pri a), len s tým rozdielom, že odpadá chladenie a pracuje sa pri izbovej teplote.

Úprava sklenených guľôčok

100 g sklenených guľôčok sa pomieša so 100 ml destilovanej vody, za stáleho miešania sa pridá 5 ml koncentrovanej kyseliny sírovej a 5 ml kyseliny fluorovodíkovej. Nechá sa reagovať 3—15 minút (zmes treba stále miešať), tekutina sa zleje a guľôčky sa premyávajú destilovanou vodou až do neutrálnej reakcie vodného výluhu. Nato sa prepláchnu acetómom, bezvodým alkoholom a vysušia sa v termostate pri 120 °C.

Impregnácia nosičov

Náplň chromatografických kolón sa pripravovala zaliatím nosičov roztokmi zakotvenej fázy v prehavých rozpúšťadlách v sklenom filtračnom tégliku 11G1 (za stáleho prebublávania vzduchu), čím sa rozpúšťadlo odparilo. Náplň sa dosušila v termostate pri 100 °C.

Výsledky a diskusia

Exaktné porovnávanie jednotlivých chromatografických nosičov vyžaduje skúšanie vlastností chromatografických kolón, naplnených týmito nosičmi, za

optimálnych pracovných podmienok (druh a množstvo zakotvenej fázy, teplota kolóny a rýchlosť nosného plynu [11]). Takéto usporiadanie však vyžaduje neúnosne veľký počet experimentov. Preto sme sa v našej práci obmedzili na vyskúšanie účinnosti a rozlišovacích schopností chromatografických kolón s impregnovanými nosičmi za štandardných podmienok, ktoré sme doplnili skúškami nepokrytých nosičov.

Tabuľka 1

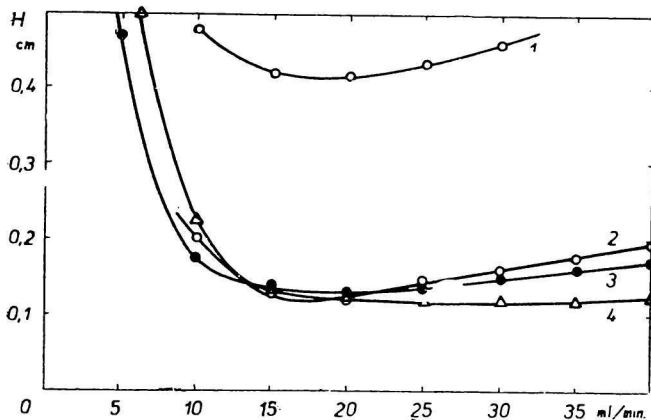
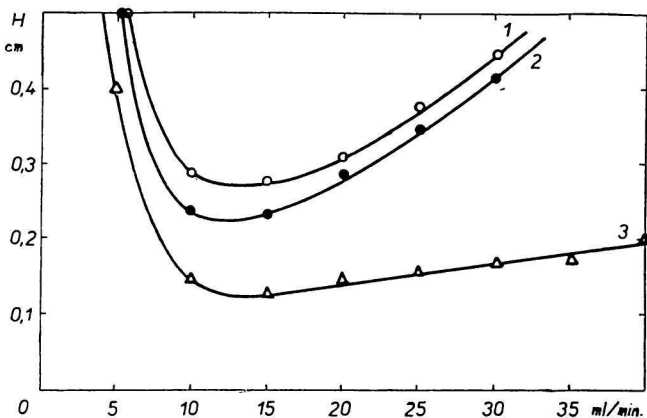
Adsorpčné charakteristiky nosičov
(Kolóny 1,32 m × 4 mm, 80 °C, 15 ml N₂/min.)

Nosič	Elučný čas (min.)		Asymetria zón [8]	
	Benzén	Etylalkohol	Benzén	Etylalkohol
teflón neupravený	1,0	1,0	1,0	1,0
teflón (Na-NH ₃)	21,6	15,3	8,7	7,5
teflón (Na-naftalén)	11,1	11,2	3,0	6,2
světlofiltr	3,3	—	2,0	—
ryrsorb BKL	5,0	—	1,0	—
chromosorb W	1,3	14,0	1,0	4,5
embacel	1,8	21,7	1,0	7,2
sklené guľôčky (10 min. HF)	1,0	1,0	1,0	1,0
sklené guľôčky (15 min. HF)	1,7	3,7	1,0	1,5

Adsorpčné charakteristiky nepokrytých nosičov sme sledovali na kolónkach o dĺžke 1,32 ± 0,5 cm, o vnútornom priemere 4 ± 0,5 mm, naplnených príslušnými nosičmi, pri teplote 80 °C a prietoku dusíka 15 ml/min. Do kolón sme dávkovali po 0,02 µl benzénu a etylalkoholu. Nekorigované elučné časy a asymetria zón, vyjadrená podľa R. Staszewského a J. Janáka [8], sú uvedené v tab. 1. Dokonalé symetrické zóny a najkratšie elučné časy dávajú iba neupravený teflón a upravené sklené guľôčky. Úpravou sa zvyšujú adsorpčné vlastnosti teflónu, pričom úprava pomocou Na-naftalénovho komplexu sa ukazuje lepšou. Z klasických nosičov sa *chromosorb W* javí oniečo lepši než *embacel*. *Rysorb BKL* a *světlofiltr* adsorbujú etylalkohol veľmi silno.

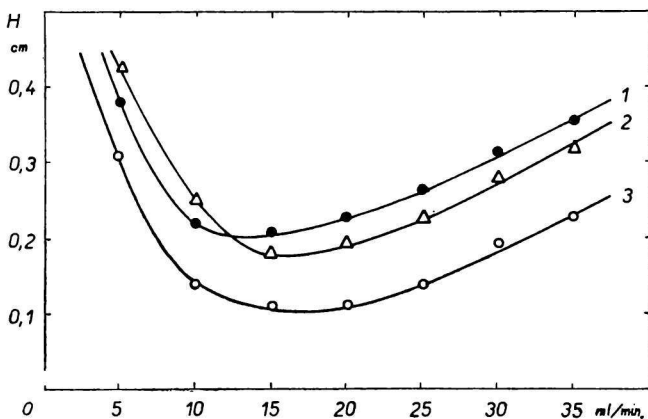
Získané výsledky do značnej miery súhlasia s chovaním impregnovaných nosičov. Pre porovnanie účinnosti a rozlišovacích schopností sme pripravili nosiče impregnované s 5 % polymérneho sebakátu (v prípade sklenených guľôčok 0,1 % fázy) a plnili do kolón o rovnakých rozmeroch ako v predchádzajúcom prípade. Účinnosť kolón sa hodnotila zo závislosti výšky teoretickej etáže (H) od objemovej rýchlosti nosného plynu pre zónu *n*-butanolu. Pracovalo sa pri teplote kolón 80 °C (v prípade sklenených guľôčok pri 25 °C). Závislosti sú na obr. 1 až 3.

Obr. 1. Závislost výšky teoretické etáže (H) od rychlosti nosného plynu. 1. teflón neupravený; 2. teflón upravený s Na-NH_3 ; 3. teflón upravený s Na-naftalénovým komplexom. Kolóny $1,32 \text{ m} \times 4 \text{ mm}$, 80°C , 5 % polymérneho sebakátu.



Obr. 2. Závislost výšky teoretických etáží (H) od rychlosti nosného plynu. 1. světlofiltr; 2. rysorb BKL; 3. chromosorb W; 4. embacel. Podmienky ako na obr. 1.

Obr. 3. Závislost výšky teoretických etáží (H) od rychlosti nosného plynu. 1. sklené guľôčky neupravené; 2. sklené guľôčky upravené 3 min. s HF; 3. sklené guľôčky upravené 10 min. s HF. Kolóny ako na obr. 1, teplota 25°C , 0,1 % polymérneho sebakátu.



V súhlase s publikovanými výsledkami [5—11] poskytuje neupravený teflón iba polovičnú účinnosť v porovnaní s bežne používanými nosičmi, s optimom, ležiacim v pomerne úzkej oblasti rýchlosti nosného plynu [8] (obr. 1). Skutočnosť, že znížením množstva zakotvenej fázy sa nepodarilo účinnosť zlepšiť, možno pripočítať na vrub malej zmáčavosti teflónu [38, 39], nedovoľujúcej vytvorenie súvislého filmu. Možno predpokladať, že podobne ako pri neupravených sklenených guľôčkach je hlavná časť zakotvenej fázy umiestnená na styčných miestach jednotlivých zrníek, prípadne v okolí trhlín a pórov na povrchu, vytvárajúc kvapôčky o relatívne veľkej hrúbke, čím sa účinnosť kolóny znižuje [9, 10, 28—30] a zapríčiňuje strmú závislosť H od rýchlosti nosného plynu [40]. Potvrdením predpokladu je zvýšenie účinnosti kolón s upraveným teflónom (najmä Na-naftalénovým komplexom), čím sa zvýšila jeho zmáčavosť. Touto úpravou sa za optimálnych podmienok dosiahlo H až 0,1 cm, čo zodpovedá účinnosti osvedčených, bežne používaných nosičov.

Z hľadiska účinnosti a závislosti H od rýchlosti nosného plynu vzhľadom na *n*-butanol nie je medzi nosičmi *rysorb BKL*, *chromosorb W* a *embacel* podstatný rozdiel (obr. 2). Najvýhodnejším sa ukazuje *embacel*, dávajúci malú zmenu H v závislosti od rýchlosti nosného plynu po dosiahnutí optima.

Osobitnú pozornosť si zasluhujú sklenené guľôčky (obr. 3), poskytujúce po vhodnej úprave (10 minútové pôsobenie 5 % kyselinou fluorovodíkovou za prítomnosti 5 % kyseliny sírovej) účinnosť len málo sa líšiacu od účinnosti kvalitných klasických nosičov. Ide tu pravdepodobne o rovnaký efekt ako pri upravenom teflóne, vedúci k zlepšeniu kvality povlaku zakotvenej fázy [11, 28—30]. Čas pôsobenia kyseliny fluorovodíkovej tu má dôležitú úlohu: pri pôsobení dlhšom než 10 minút sa začínajú uplatňovať adsorpčné vlastnosti nosiča; kratší čas nie je dostatočný na získanie vhodného povrchu.

Porovnávanie účinnosti jednotlivých kolón sme doplnili porovnaním ich rozlišovacích schopností. Na opísaných kolónach sa rozdeľovali dve štandardné zmesi: *a*) nepolárna, pozostávajúca z *n*-hexánu, cyklohexánu, benzénu, toluénu a xylénu; *b*) polárna, zložená z metylalkoholu, etylalkoholu, izopropylalkoholu a *n*-propylalkoholu, izobutylalkoholu a *n*-butylalkoholu. Okrem uvedených podmienok sme použili aj štandardnú redukcii (upravenie podmienok analýzy tak, aby elučné časy boli rovnaké [11, 28—30]), čo umožnilo porovnávanie kolón za optimálnych podmienok. Výsledky sú uvedené v tab. 2, pričom účinnosť sa hodnotila pomocou H pre *n*-butanol a rozlišovacia schopnosť ako EPN (effective peak number [41]) pre pár izobutanol a *n*-butanol.

Pri rozdeľovaní nepolárnej zmesi *a* vyhoveli všetky nosiče bez podstatných rozdielov. Polárna zmes *b* sa najlepšie rozdelila na neupravenom (obr. 4a) a upravenom (obr. 4b) teflóne, na upravených sklenených guľôčkach (4f) a na nosiči *chromosorb W* (obr. 4c). Horšie rozdelenie sa dosiahlo na neupravených

Tabuľka 2

Účinnosť a rozlišovacia schopnosť nosičov impregnovaných polymérom sebakátom
(Kolóny 1,32 m × 4 mm)

Nosič	Fáza (%)	Teplota °C	Nosný plyn (ml/min.)	Váha náplne (g)	Elučný čas <i>n</i> -butanol (min.)	Účinnosť ¹ H (cm)	Rozlišovacia ² schopnosť EPN [41]
<i>teflón</i> neupravený		80	15	8,19	5,8	0,20	0,64
<i>teflón</i> (Na-NH ₃)		79	19	10,23	6,4	0,11	1,42
<i>teflón</i> (Na-NH ₂)	0,5	83	30	10,29	16,2	1,01	0,38
<i>teflón</i> (Na-naftalén)		80	20	8,77	7,1	0,15	1,82
<i>chromosorb W</i>		81	15	4,62	4,7	0,13	0,75
<i>chromosorb W</i>		64	20	4,62	5,7	0,13	1,29
<i>embacel</i>		79	20	5,06	3,7	0,13	0,60
<i>embacel</i>		42	32	5,06	5,8	0,12	1,57
sklené guľôčky neupravené	0,1		15	33,0	4,9	0,28	1,00
sklené guľôčky (3 min. HF)	0,1		15	28,6	4,8	0,24	0,65
sklené guľôčky (10 min. HF)	0,1		15	28,7	4,7	0,14	1,52
sklené guľôčky (10 min. HF)	0,1		30	28,7		0,16	1,08
sklené guľôčky (15 min. HF)	0,1		15	31,9	4,9	0,21	0,60

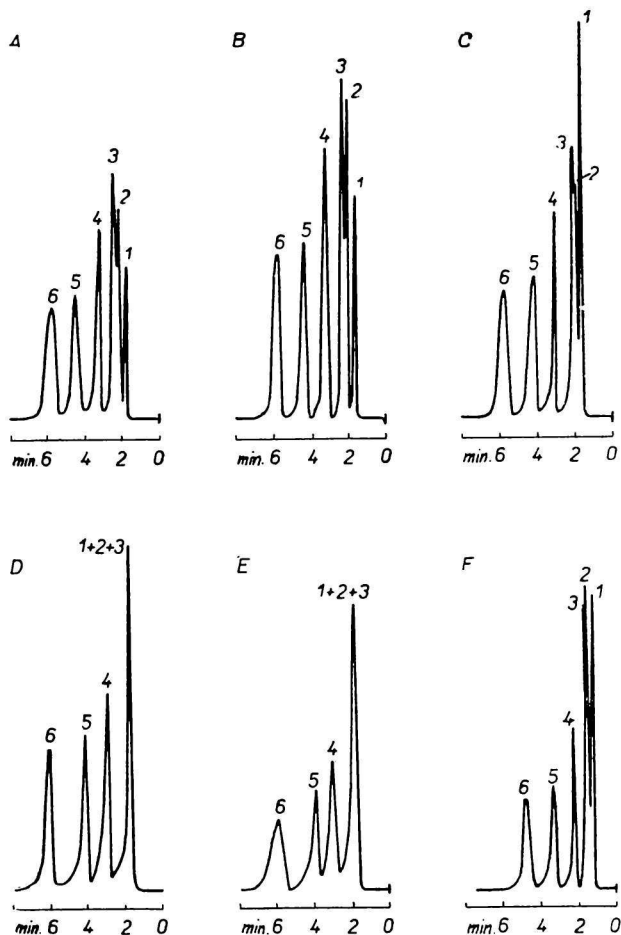
¹ Účinnosť vzhľadom na *n*-butanol.

² Rozlišovacia schopnosť vzhľadom na pár izobutanol a *n*-butanol.

sklených guľôčkach (obr. 4e) a na nosiči *embacel* (4d). *Rysorb BKL* a *světlofiltr* spôsobovali za daných podmienok nevratnú adsorpciu metylalkoholu.

Z tab. 2 je zrejmá funkcia sklených guľôčok pri znižovaní teploty kolóny, pričom je daná možnosť buď podstatného skrátenia času analýzy, alebo zlepšenia rozlišovacej schopnosti kolóny, čo je potvrdením teoretických záverov J. C. Giddingsa [28—30].

Príkladom využitia týchto poznatkov je analýza zmesi krezolov a xylenolov (obr. 5), umožňujúca oddelenie *m*-krezolu a *p*-krezolu na trixylenylfosfáte (0,1 %) pri 86 °C a prietoku dusíka 26 ml/min. Obdobné oddelenie na bežných nosičoch s 5 % zakotvenej fázy [42] pri 110 °C sme nedosiahli asi preto, že pou-



Obr. 1. Oddeľovanie metylalkoholu, etylalkoholu, izopropylalkoholu a *n*-propylalkoholu, izobutylalkoholu a *n*-butylalkoholu. Kolóny 1,32 m × 4 mm, fáza: polymérny sebakát.

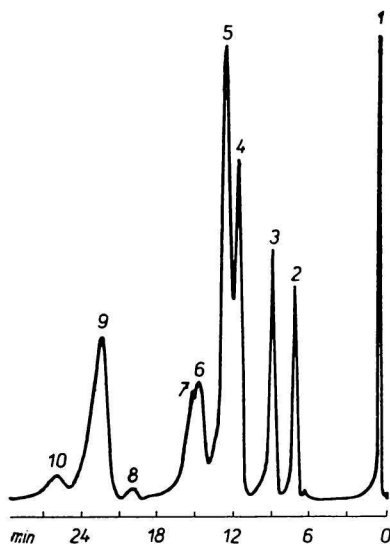
A. teflón neupravený s 5 % fázy, 80 °C, 15 ml N₂/min.; B. teflón upravený s Nafthalénom s 5 % fázy, 80 °C, 15 ml N₂/min.; C. chromosorb W s 5 % fázy, 64 °C, 20 ml N₂/min.; D. embacel s 5 % fázy, 45 °C, 32 ml N₂/min.; E. sklené guľôčky neupravené s 0,1 % fázy, 25 °C, 15 ml N₂/min.; F. sklené guľôčky upravené 10 min. s HF s 0,1 % fázy, 25 °C, 15 ml N₂/min.

žitý trixylenylfosfát obsahoval zmes izomérnych xylenolov, čo sa dokázalo pomocou chromatografie na papieri.

Preskúšanie iných typov chromatografických kolón, líšiacich sa dĺžkou kolóny a typom zakotvenia fáz, potvrdilo uvedené závery. Zmena typu zakotvenej fázy, ako aj zmena dĺžky kolóny vplývali predovšetkým na rozlišovaciu schopnosť, menej na účinnosť vyjadrenú ako H. Prekvapujúco neúčinnou sa však ukázala kolónka s upraveným teflónom, impregnovaná s 0,5 % polymérneho sebakátu (tab. 2). Adsorpčné vlastnosti upraveného povrchu teflónu zapríčínili značnú tvorbu chvostov a predĺženie elučných časov. Napriek tomu kolónka vykazovala dobrú rozlišovaciu schopnosť a umožnila rozdelenie všetkých alkoholov v zmesi *b*.

Obr. 5. Oddelovanie fenolov na sklených guľôčkach, upravených 10 min. s HF, impregnovaných 0,1 % trixylenylfosfátom. Kolóna 1,32 m × 4 mm, 86 °C, 26 ml N₂/min.

1. cyklohexán; 2. fenol; 3. *o*-krezol; 4. *p*-krezol; 5. *m*-krezol; 6. 2,4-xylenol; 7. 2,5-xylenol; 8. 2,3-xylenol; 9. 3,5-xylenol; 10. 3,4-xylenol.



Záver

Po zhrnutí získaných výsledkov možno vysloviť tieto závery: Na oddelovanie nepolárnych látok vyhovujú všetky skúšané nosiče bez väčších rozdielov. Polárne látky, najmä nižšie alkoholy možno s výhodou oddelovať na teflone a sklených guľôčkach. Vhodnou úpravou teflónu a sklených guľôčok možno získať lepšiu účinnosť chromatografických kolón.

СОПОСТАВЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ НОСИТЕЛЕЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ ГАЗО—ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

О. Млэйнек, Н. Климан

Исследовательский институт кабелей и изоляционных материалов,
Братислава

Сопоставлены эффективности и различающие способности chromatографических колонок, наполненных следующими пропитанными носителями: *рысорб ВКЛ*, *светлофильтр*, *хромосорб W*, *эмбацел*, *тефлон* и стеклянные шарики. Определены характеристики адсорбции непротитанных носителей. Описана удобная обработка поверхности тefлона и стеклянных шариков, чем улучшаются свойства распределительных chromatографических колонок.

Preložil M. Fedoroňko

VERGLEICH EINIGER TRÄGERMATERIALEN FÜR DIE GAS-
-VERTEILUNGSSCHROMATOGRAPHIE

O. Mlejnek, N. Kliman

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe, Bratislava

Es wird die Trennleistung und das Trennvermögen von Trennsäulen verglichen, die mit folgenden imprägnierten Trägern angefüllt wurden: *Rysorb BKL*, *Světlofiltr*, *Chromosorb W*, *Embacel*, *Teflon* und Glas-Kügelchen. Die Adsorptionscharakteristik der nichtimprägnierten Trägermaterialien wird bestimmt. Es wird über eine zweckmäßige Oberflächenbehandlung von Teflon und Glas-Kügelchen berichtet, wodurch eine Verbesserung der Trenneigenschaften der Trennsäulen erzielt wird.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Brodský J., Zmitko J., *Chem. listy* **52**, 2012 (1958).
2. Johns T., Coates V. J., *Gas Chromatography*, 31. Academic Press, New York 1958.
3. Kubínová M., *Chem. listy* **53**, 850 (1959).
4. Matsuura T., Aratani T. a i., *J. Chem. Soc. Japan* **64**, 795 (1961).
5. Ettre L. S., *J. Chromatography* **4**, 166 (1960).
6. Landault C., Guiochon G., *J. Chromatography* **9**, 133 (1962).
7. Villalobos R., *Proceedings Instr. Soc. Amer.*, San Francisco, 1960 (st. 15-SF₆₀ — 1).
8. Staszewski R., Janák J., *Collection* **27**, 532 (1962).
9. Ashley J. W., Reilley C. N., *Anal. Chem.* **34**, 1537 (1962).
10. Sawyer D. T., Barr J. K., *Anal. Chem.* **34**, 1052, 1518 (1962).
11. Frederick D. H., Miranda B. T., Cooke W. D., *Anal. Chem.* **34**, 1521 (1962).
12. Hishta C., Messerly J. P., Reschke R. F., *Anal. Chem.* **32**, 1731 (1960).
13. Nikelly J. G., *Anal. Chem.* **34**, 472 (1962).
14. Villalobos R., *Proceedings Instr. Soc. Amer.*, 6th Symp. 1960, st. C₇₋₁.
15. Boheman J., Langer S. H., *J. Chem. Soc.* **1960**, 2444.
16. Marcel M., Golay J. E., *Franc. pat.* 1 288 437 (1961).
17. Herling J., Shabtai J., Gil-Av E., *J. Chromatography* **8**, 349 (1962).
18. Duffield J. J., Rogers I. B., *Anal. Chem.* **34**, 1193 (1962).
19. Perrett R. H., Purnell J. H., *J. Chromatography* **7**, 455 (1962).
20. Babkin J. J., Vasiljeva V. S., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **129**, 131 (1959).
21. Vasiljeva V. S., Drogaleva I. V., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **136**, 852 (1961).
22. Takayama Y., *J. Chem. Soc. Japan* **64**, 803 (1961).
23. Ždanov S. P., Kalmanovskij V. N., *Ž. fiz. chim.* **36**, 1118 (1962).
24. Akšinskaja N. V., Kiselev A. V., *Ž. fiz. chim.* **36**, 1121 (1962).
25. Kiselev A. V., *Vestnik Moskovskogo Universiteta, Chimija*, č. 5, 31 (1961).
26. Ballard C. C., Broge E. C., *J. phys. Chem.* **65**, 20 (1961).
27. Bens E. M., *Anal. Chem.* **33**, 178 (1961).
28. Giddings J. C., *Anal. Chim. Acta* **27**, 207 (1962).
29. Giddings J. C., *Anal. Chem.* **33**, 962 (1961).
30. Giddings J. C., *Anal. Chem.* **34**, 458, 1186 (1962).

31. Norem S. D., *Anal. Chem.* **34**, 40 (1962).
32. Keller R. A., Stewart G. H., *Anal. Chem.* **34**, 1834 (1962).
33. Mlejnek O., Pauliny M., neuvěřené výsledky.
34. Mlejnek O., Adamec V., *Chem. zvesti* **17**, 118 (1963).
35. Purvis J. R., Beck W. R., U. S. pat. 2 789 063 (1957).
36. Benderly A. A., *J. Appl. Polymer Sci.* **6**, 221 (1962).
37. Nelson E. R., Kilduff T. J., Benderly A. A., *Ind. Eng. Chem.* **50**, 329 (1958).
38. Bernett M. K., Zisman W. A., *J. Phys. Chem.* **64**, 1292 (1960).
39. Farré-Rius F., Henniker J., Guiochon G., *Nature* **196**, 63 (1962).
40. Duffield J. J., Rogers L. B., *Anal. Chem.* **32**, 340 (1960).
41. Hurrel R. A., Perry S. G., *Nature* **196**, 571 (1962).
42. Brookes V. T., *Chem. & Ind.* **1959**, 1317.

Do redakcie došlo 2. 9. 1963
V revidovanej podobe 31. 10. 1963

Adresa autorov:

Inž. Otakar Mlejnek, C. Sc., inž. Norbert Kliman, Výskumný ústav káblov a izolantov, Bratislava, Továrenská 12.