

CHROM. 6374

APPLICATION DES CHROMATOGRAPHIES SUR COUCHE MINCE ET GAZ-LIQUIDE À L'ANALYSE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DES ESTERS DES ACIDES PHOSPHORIQUE ET PHOSPHOREUX

P. J. BLOOM*

*Laboratoire de Bromatologie, Université de Liège, 151 Boulevard de la Constitution, 4000 Liège (Belgique)***

(Reçu le 22 août 1972; manuscrit modifié reçu le 21 septembre 1972)

SUMMARY

Application of thin-layer and gas-liquid chromatography to qualitative and quantitative analysis of phosphoric and phosphorous esters

A method for the qualitative and quantitative analysis of several phosphoric and phosphorous esters is described. Thin-layer chromatography is only a qualitative method and requires two solvents to distinguish the majority of these esters efficiently, whereas gas-liquid chromatography permits the qualitative analysis of a mixture of esters with a good resolution. However, some separations may be obtained by coupling gas-liquid chromatography and thin-layer chromatography. The quantitative analysis is possible with a 6σ resolution.

INTRODUCTION

Les composés du phosphore tels les esters des acides phosphorique et phosphoreux occupent une place non négligeable dans la transformation des hauts polymères.

De par la complexité des matières plastiques, il est difficile d'y déterminer la nature et la teneur de ces différents composés phosphorés. C'est ce qui fait qu'il y a peu de méthodes analytiques décrites dans la littérature. La spectrométrie vibrationnelle^{1,2} employée seule est insuffisante quand on se trouve en présence de plusieurs composés. Pour être efficace, elle doit être associée à la chromatographie sur couche mince (CCM)³ ou à la chromatographie en phase gazeuse (CPG)^{4,5}. Jusqu'à présent, les différents travaux à notre connaissance se sont limités à l'aspect qualitatif du problème. Ces esters nous intéressent du fait qu'ils jouent un rôle de plastifiant secondaire ou de stabilisant chélatant ce qui nous amène à les rencontrer parmi les produits dont nous en étudions la migration.

* Chercheur à l'I.B.A.N.

** Directeur; Professeur A. FOUASSIN

Nous nous sommes établis à mettre sur pied une méthode tant qualitative que quantitative de ces esters en mélange soit dans le polymère lui-même, soit dans les liquides simulants.

Dans un but de simplification dans le texte, nous avons adopté un certain nombre de symboles pour désigner les esters étudiés. Ils sont classés dans le Tableau I suivant l'ordre d'éluion en CPG dans les conditions adoptées et dans leur groupe respectif.

TABLEAU I

NOMENCLATURE

Les esters sont classés dans l'ordre d'éluion en CPG dans les conditions adoptées et dans leur groupe respectif.

No.	Dénomination chimique	Symbole dans le texte	Symbole dans les figures
<i>Esters de l'acide phosphorique</i>			
		$(RO)_3P=O$	
1	Triéthyle phosphate	TEP	I
2	Tri <i>n</i> -butyle phosphate	T <i>n</i> BP	2
3	Tri chlor-2 éthyle phosphate	TCIEP	3
4	Triphényle phosphate	TPhP	4
5	Diphényle, éthyl-2 hexyle phosphate	DPhEHIP	5
6	Tri éthyl-2 hexyle phosphate	TEHIP	6
7	Tri <i>o</i> -crésyle phosphate	<i>o</i> -TCP	7
8	Tri <i>m</i> -crésyle phosphate	<i>m</i> -TCP	8
9	Tri <i>p</i> -crésyle phosphate	<i>p</i> -TCP	9
10	Tri <i>n</i> -décyle phosphate	T <i>n</i> DP	10
<i>Esters de l'acide phosphoreux</i>			
		$(RO)_2P$	
11	Triéthyle phosphite	TEPh	I
12	Tri <i>n</i> -butyle phosphite	T <i>n</i> BPh	II
13	Tri éthyl-2 hexyle phosphite	TEHPh	III
14	Triphényle phosphite	TPhPh	IV
15	Tri <i>n</i> -décyle phosphite	T <i>n</i> DPh	V
<i>Étalon interne</i>			
	<i>o,o</i> -diéthyl, <i>o,p</i> -nitrophenyl phosphorothioate	parathion	Et

MATÉRIEL, MÉTHODES ET RÉSULTATS

Les esters proviennent de chez Eastman Kodak Co, Fluka, Schuchardt, BDH et sont de qualité "practical" ou "purum".

Chromatographie sur couche mince

Cette technique a été utilisée avec efficacité dès 1960 par COPPIUS PEEREBOOM⁶ et dans la suite par de nombreux auteurs⁷⁻¹³. Nous avons rassemblé dans le Tableau II les résultats qu'ils ont obtenus et on remarque que les séparations sont souvent loin d'être satisfaisantes. En effet, la forte polarisation de la liaison ($P = O$) rend difficile la résolution entre les esters phosphoriques.

Personnellement, nous avons obtenu des résultats plus satisfaisants au moyen de deux milieux de faible constante diélectrique: (A) le mélange quaternaire: dichlorométhane-tétrachlorure de carbone-hexane-acétate d'éthyle (75:10:10:5); (B) le mélange ternaire: hexane-tétrachlorure de carbone-acétate d'éthyle (60:35:15).

TABLEAU II

 VALEURS DES R_F ET R_N

Milieu d'élution: I = dichlorométhane; II = dibutyléther-hexane (80:20); III = di iso-propyléther-éther de pétrole (point d'ébullition 30°-50°) (50:50); IV = diéthylether-éther de pétrole (point d'ébullition 40°-60°) (20:80); V = benzène-acétate d'éthyle (95:5); VI = iso-octane-acétate d'éthyle (90:10); VII = iso-octane-acétate d'éthyle (85:15); VIII = hexane-acétone-acétate d'éthyle (60:20:20); IX = hexane-acétone (75:25). DBS = dibutyle sebacate.

Ester	Milieu d'élution	R_F									R_N^a		
		I	I	I	I	III	IV	VII	VIII	IX	II	V	VI
		Bibliographie	6	12	3	8	8	12	12	11	11	5	5
(RO)₃PO													
TEP		—	—	—	—	—	—	—	0,53	—	—	—	—
TnBP		—	—	0,12	0,13	0,15	—	—	0,86	—	—	—	—
TCIEP		0,13	—	0,11	0,09	0,00	—	—	—	—	—	—	—
TPhP		0,42	—	0,44	0,41	0,45	—	—	0,90	—	0,50	0,80	0,33
DPhEP		0,38	—	0,36	0,48	0,57	—	—	—	—	0,58	0,77	0,46
TEHP		0,24	0,22	0,24	0,32	0,51	0,15	0,37	—	—	—	—	—
o-TCP		0,49	0,50	0,50	0,59	0,58	0,35	0,32	—	—	0,69	0,86	0,42
m-TCP		0,49	0,50	0,50	0,59	0,58	0,35	0,32	—	—	0,69	0,86	0,42
p-TCP		0,49	0,50	0,50	0,59	0,58	0,35	0,32	—	—	0,69	0,86	0,42
TnDP		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
DBS		—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,00	1,00	1,00
(RO)₃P													
TEPh		—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,35	—	—
TnBPh		—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,00	—	—
TEHPh		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
TPhPh		—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,85	—	—
TnDPh		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

$$^a R_N = \frac{\text{distance de migration de la substance à analyser}}{\text{distance de migration de la substance de référence (DBS)}}$$

Partie expérimentale. Les milieux d'élution sont préparés dans la cuve 60 min avant la migration. Nous avons utilisé les plaques préparées "Merck" de gel de silice de 0,25 mm d'épaisseur contenant un indicateur de fluorescence sensible à la longueur d'onde de 254 nm. Les plaques sont préalablement activées à 105° pendant 30 min et refroidies sous exsiccateur.

Des prises d'essai de 1 à 5 μ l des divers esters dans le sulfure de carbone (concentration de 5 μ g/ μ l) sont déposées sous courant d'air chaud à 1,5 cm du bord inférieur de la plaque. On laisse migrer sur une distance d'au moins 16 cm à la température de 23°.

Après dessiccation de la plaque sous courant d'air chaud, les spots sont observés aux UV de longueur d'onde 254 nm, puis après révélation soit par H₂SO₄, 6 N avec chauffage à 130° pendant 45 min, soit après pulvérisation d'une solution à 3,5% d'acide phosphomolybdique (réactif Merck) et chauffage à 120° pendant 45 min. Dans ce dernier cas, les spots sont jaunes ou vert foncé sur un fond vert clair (Tableau III).

Les esters phosphoreux étant assez instables, il est nécessaire d'opérer la migration à l'abri de l'air et de la lumière.

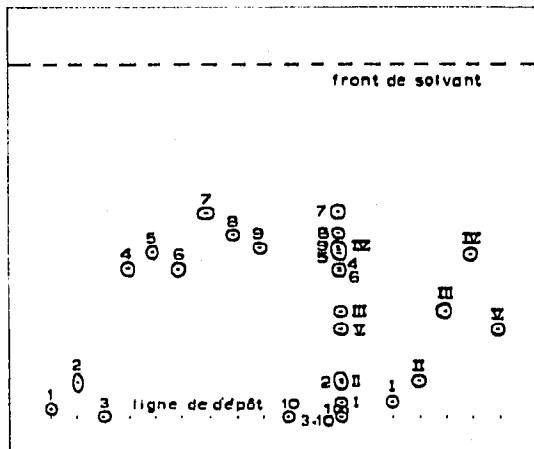
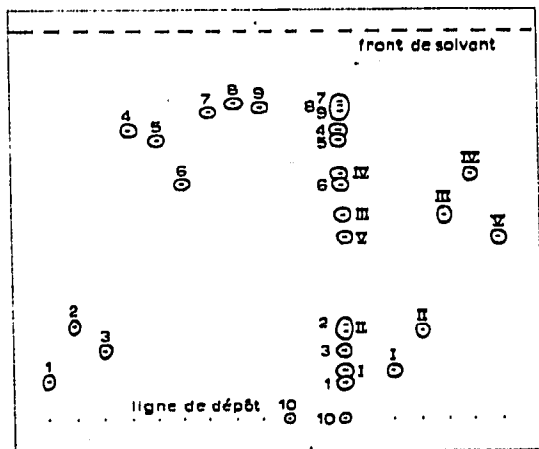


Fig. 1. Plaque Merck de Gel de Silice F_{254} (0.25 mm) révélation à l'acide phosphomolybdique. Éluant quaternaire (A). Distance de migration, 18 cm.

Fig. 2. Plaque Merck de Gel de Silice F_{254} (0.25 mm) révélation à l'acide phosphomolybdique. Éluant ternaire (B). Distance de migration, 16 cm.

Résultats. Les Fig. 1 et 2 montrent les résultats obtenus respectivement avec les phases mobiles quaternaire, (A) et ternaire, (B) et les valeurs des R_F correspondants sont rassemblées dans le Tableau III.

Grâce à l'emploi de ces deux phases, il est possible d'obtenir une séparation satisfaisante de ces esters. Toutefois, une analyse quantitative sera réalisée par CPG.

TABLEAU III

VALEURS DES R_F ET COLORATIONS DES SPOTS

	Solvant A	Solvant B	Teintes
$(RO)_2PO$			
TEP	0.10	0.02	jaune
TnBP	0.24	0.11	jaune
TCIEP	0.18	0.01	jaune
TPhP	0.76	0.40	vert
DPhEHP	0.72	0.45	vert
TEHP	0.62	0.42	vert
<i>o</i> -TCP	0.80	0.55	vert
<i>m</i> -TCP	0.82	0.51	vert
<i>p</i> -TCP	0.81	0.47	vert
TnDP	0.00	0.00	jaune
$(RO)_2P$			
TEPh	0.13	0.05	jaune
TnBPh	0.23	0.10	jaune
TEHPh	0.53	0.31	vert
TPhPh	0.64	0.47	vert
TnDPh	0.47	0.28	vert

La combinaison de la CCM et de la CPG nous donne les moyens de résoudre la plupart des cas que l'on rencontre dans la pratique.

Chromatographie en phase gazeuse

Un petit nombre d'esters phosphoriques^{9,14-16} et phosphoreux¹⁷, principalement à faible poids moléculaire, ont été chromatographiés au moyen de diverses phases stationnaires par des auteurs qui ne se sont attachés qu'à l'aspect qualitatif du problème.

Aux phases stationnaires non polaires utilisées jusqu'ici, nous avons préféré le QF-1 (trifluoropropylméthyl silicone-fluid) et OV-210 (trifluoropropylméthyl silicone gum rubber) dont la polarité plus élevée nous permettait d'espérer une meilleure séparation et des pics plus réguliers.

Partie expérimentale. Nous avons utilisé un chromatographe de marque Packard, Série 7400 à colonnes doubles et à détecteurs à ionisation de flamme.

Les colonnes spiralées en verre d'une longueur de 8 ft. et d'un diamètre intérieur de 1.8 mm pour section extérieure de $\frac{1}{4}$ in. sont remplies de Chromosorb Q (100-120 mesh) imprégné à 1% de QF-1 provenant d'Applied Science Laboratories.

Les conditions expérimentales sont les suivantes: gaz vecteur, N_2 -débit 23 ml/min; compacité de la colonne, pression de 33 p.s.i. à 210° pour un débit de 23 ml/min; débit air, 200 ml/min; débit H_2 , 40 ml/min; potentiel aux électrodes, 200 V; atténuation, $3 \cdot 10^{-10}$ mA; enregistreur Honeywell de sensibilité 1 mV; injecteur et détecteur sont à température isotherme de 245°; température de la colonne: isotherme de 70° pendant 6 sec suivie d'une programmation linéaire de 20°/min jusqu'à 175°; cette température est maintenue pendant 30 sec avant une programmation de 3.7°/min jusqu'à 240°.

Le sulfure de carbone employé comme solvant donne un faible signal qui ne gêne pas la détection des esters à faibles poids moléculaires. La détection d'ionisation

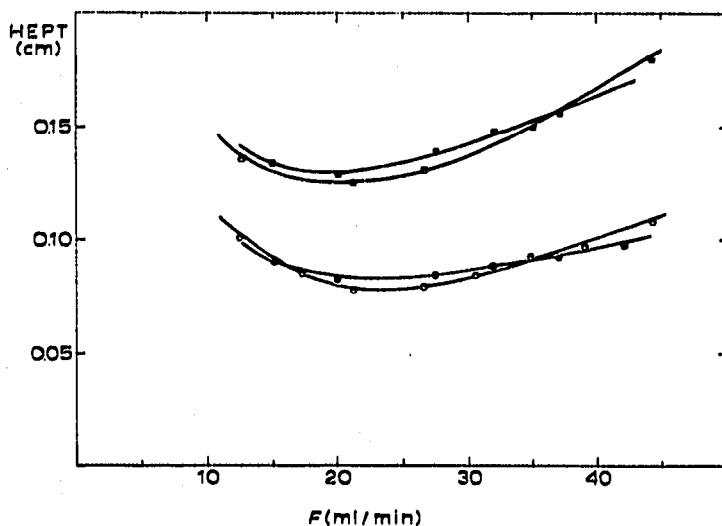


Fig. 3. Courbes de Van Deemter établies pour les TPhP et TPhPh à 210°C. ○, □ = après conditionnement de 96 h à 245°C; ●, ■ = après 400 h de travail; ○, ● = TPhP; □, ■ = TPhPh.

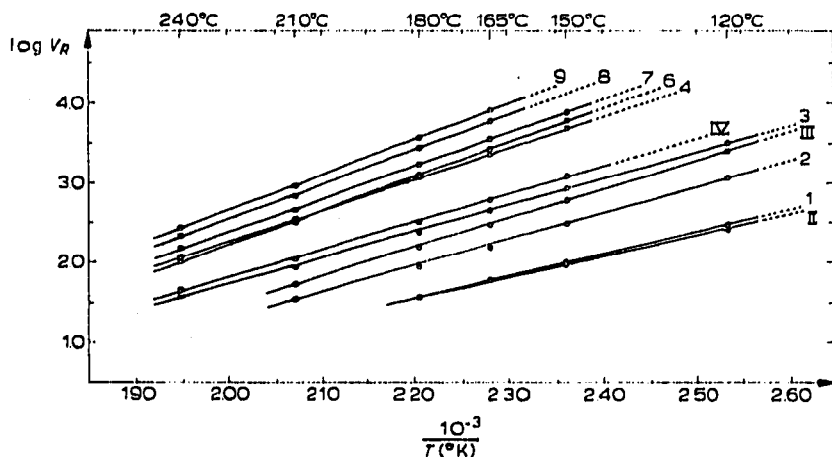


Fig. 4. $\log V_R$ en fonction de $10^{-3}/T(^{\circ}\text{K})$ pour les esters II, 1, 2, III, 3, IV, 4, 6, 7, 8, et 9, aux températures isothermiques de 120° , 150° , 165° , 180° , 210° et 240°C .

de flamme possède sur la capture à électrons l'avantage de la programmation de température pour obtenir une meilleure séparation. De plus, la sensibilité ne paraît pas moindre.

Étude de la colonne. Les quantités injectées sont de l'ordre de $1\ \mu\text{l}$ contenant 1 à 3 μg de phosphates ou de phosphites afin d'éviter la surcharge de la colonne et de conserver son efficacité maximale.

La Fig. 3 montre les courbes de variation de la hauteur équivalente du plateau théorique (HEPT) en fonction du débit (F) pour le triphényle phosphate et le triphényle phosphite avant et après 400 h de travail.

L'efficacité maximale est obtenue pour un débit de gaz vecteur voisin de 23 ml/min et d'autre part la courbe de Van Deemter reste après un conditionnement de 96 h à 245° sensiblement la même qu'après 400 h de travail.

Expression des résultats. Simultanément aux volumes de rétention corrigés du facteur de JAMES ET MARTIN¹⁸, nous établirons les valeurs plus pratiques, des temps de rétention relatifs au parathion pris comme étalon interne.

Les résultats mentionnés dans les divers tableaux résultent de la moyenne d'au moins cinq mesures calculées.

La Fig. 4 présente les variations linéaires des volumes de rétention corrigés de divers phtalates en fonction de l'inverse de certaines isothermes ($^{\circ}\text{K}$) soit 240° , 210° , 180° , 165° , 150° et 120° (Tableau IV).

Résultats. L'examen des variations linéaires des volumes de rétention corrigés en fonction de l'inverse de certaines températures isothermes nous a permis de déterminer les conditions des programmations linéaires de température afin d'obtenir une séparation suffisante de 4σ (demi-largeur du pic à 0.6 h) (ref. 19).

Le chromatogramme obtenu est repris dans la Fig. 5.

Des douze esters chromatographiés simultanément, dix se séparent sans difficulté. Seuls les TPHP et TEHP s'éluent simultanément. Cependant, la séparation de ces deux derniers est réalisable à la température isothermique de 240° . On remarque qu'il est possible de les séparer préalablement sur couche mince. De même,

l'ester mixte DPhEHP doit être préalablement chromatographié sur couche mince (solvant B), car en CPG, il est élué avec les TPhP et TEHP. D'autre part, les TDP et TDPh, identifiables aisément par CCM, ne sont pas chromatographiés aisément en phase gazeuse. Leurs éluions nécessitent des températures trop élevées.

Analyse quantitative

La limite de détection varie de 5 à 30 ng selon la rapidité d'éluion. Pour des concentrations de 0.5 à 5 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$, et en utilisant le parathion comme étalon interne, la réponse est linéaire comme le montrent les droites d'étalonnage du TBP, TPhPh, *m*-TCP (Fig. 6). Les chromatogrammes ont été enregistrés avec une sensibilité de $3 \cdot 10^{-10}$ mA.

APPLICATION À L'ANALYSE D'UN PRODUIT INDUSTRIEL

Nous avons chromatographié dans les conditions énoncées précédemment le Disflamoll DPK de chez Bayer, c'est-à-dire un ester mixte: le diphényle, crésyle phosphate.

Comme on peut s'en rendre compte dans la Fig. 7, il a été possible d'en caractériser divers constituants (Tableau V).

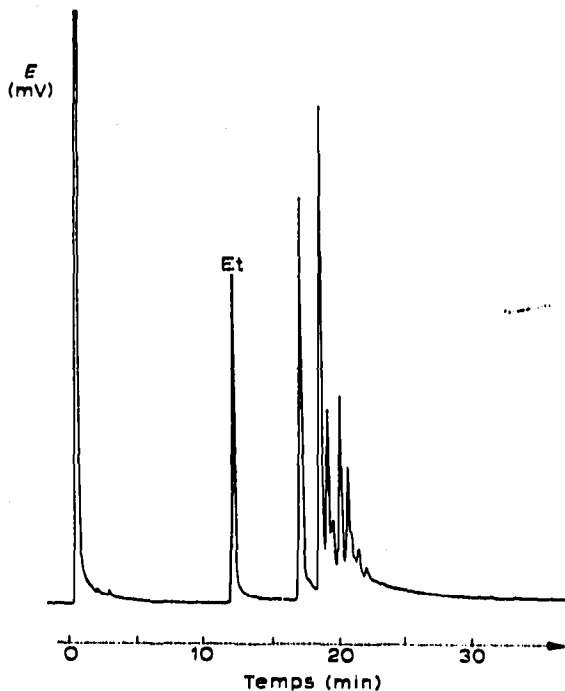


Fig. 7. Chromatogramme de Disflamoll DPK (Bayer).

TABLEAU V

ANALYSE D'UN PRODUIT COMMERCIAL, DISFLAMOLL DPIK

No. pics ^a	t _R	Attributions
1	1.42	TPhP
2	1.53	ester mixte
3	1.58	o-TCP
4	1.65	ester mixte
5	1.70	ester mixte
Et	1.00	—

^a Pics principaux.

REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé avec l'appui financier de l'Institut Belge de l'Alimentation et de la Nutrition (I.B.A.N.).

RÉSUMÉ

L'association de la chromatographie sur couche mince dans les mélanges d'élution mentionnés et de la chromatographie en phase gazeuse dans les conditions énoncées nous a permis de séparer et de doser neuf esters phosphoriques et quatre esters phosphoreux.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 D. HUMMEL, *Kunststoffe*, 55 (1965) 102.
- 2 J. OGURA ET S. KAWAWATA, *Euka. Binitra. Topovina*, 9 (1969) 18.
- 3 H. HAASE, *Kaut. Gummi*, 21 (1968) 9.
- 4 H. HAASE, *Kaut. Gummi*, 20 (1967) 501.
- 5 J. W. COPIUS PEERHOOM, *J. Chromatogr.*, 4 (1960) 323.
- 6 D. BRAUN, *Kunststoffe*, 52 (1962) 2.
- 7 D. BRAUN, *Chimia*, 19 (1965) 77.
- 8 M. WANDEL ET H. TENGLER, *Plaste Verarbeiter*, 16 (1965) 607.
- 9 M. SWIATECKA ET H. ZOWALL, *Polimery*, 14 (1969) 165.
- 10 A. LAMOTTE ET J. C. MERLIN, *J. Chromatogr.*, 38 (1968) 296.
- 11 A. LAMOTTE ET J. C. MERLIN, *J. Chromatogr.*, 45 (1969) 432.
- 12 G. B. CAMPBELL, A. A. FOXTON ET R. L. WORSDALL, *Lab. Pract.*, 19 (1970) 369.
- 13 M. GILLIO-TOS ET A. VIMERCATI, *Kunststoffe*, 56 (1966) 409.
- 14 J. ZULAICA ET G. GUIOCHON, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 1242.
- 15 C. J. HARDY, *J. Chromatogr.*, 13 (1964) 372.
- 16 A. D. HORTON, *J. Chromatogr. Sci.*, 10 (1972) 125.
- 17 K. D. BERLIN, T. H. AUTIAN, M. NAGABHUSHANAM, M. PETERSON, J. CALVERT, L. A. WILSON ET D. HOPPER, *J. Gas. Chromatogr.*, 3 (1965) 256.
- 18 R. T. JAMES ET A. J. P. MARTIN, *Biochem. J.*, 50 (1952) 679.
- 19 H. STRICKER ET E. KOVÁTS, *J. Chromatogr.*, 8 (1962) 289.