



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 31.05.79 (P. 215989)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.12.80

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1984

Int. Cl.³ B01D 15/08
G01N 31/08

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Roman Dąbrowski, Zygfryd Witkiewicz, Anna Ziólek

Uprawniony z patentu: Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława Dąbrowskiego, Warszawa (Polska)

Sposób rozdzielania mieszanin substancji organicznych metodą chromatografii gazowej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób rozdzielania mieszanin substancji organicznych metodą chromatografii gazowej, w której fazą stacjonarną jest ciecz naniesiona na stały nośnik.

Jako ciecze nadające się do przygotowania fazy stacjonarnej stosuje się najczęściej ftalany, fosforan trójkretylu, wyższe węglowodory nasycone, glikol polietylenowy, oleje silikonowe i mineralne.

Ostatnio coraz szersze zastosowanie znajdują ciekłokrystaliczne fazy stacjonarne, ponieważ umożliwiają rozdzielanie substancji nie tylko o różnych, ale również o identycznych temperaturach wrzenia. O rozdziale na fazie ciekłokrystalicznej decyduje bowiem nie tylko różnica prężności par rozdzielanych substancji, ale również wymiary geometryczne rozdzielanych komponentów. Częsteczki o kształcie wydłużonym są zatrzymywane dłużej przez fazę ciekłokrystaliczną niż cząsteczki o budowie bardziej skupionej, np. kulistej. Umożliwia to rozdział izomerów.

Większość spośród znanych ciekłokrystalicznych faz stacjonarnych stanowią fazy niskotemperaturowe. Z grupy wysokotemperaturowych ciekłokrystalicznych faz stacjonarnych znane są związki typu zasad Schiffa lub estrów, jak np. związki przedstawione na rysunku wzorami 2—5. Większość tych związków charakteryzuje się tym, że przy przejściu z fazy stałej do mezofazy, zanim

2

zostanie osiągnięty stan fazy nematycznej, tworzy jedną lub więcej faz smektycznych. Tak np. temperatury przejść fazowych dla związku o wzorze 2 wynoszą: K 153 N 363 (rozkład) I, dla związku o wzorze 3: K 150 S 211 N 316 I, dla związku o wzorze 4: K 171 S 184 N 358 (rozkład) I, a dla związku o wzorze 5: K 127 S 229 N 274 I, przy czym K oznacza temperaturę przejścia z fazy krystalicznej do fazy ciekłokrystalicznej smektycznej (S), lub nematycznej (N), a S oznacza temperaturę przejścia z fazy smektycznej do fazy nematycznej, natomiast N oznacza temperaturę przejścia z fazy nematycznej do cieczy izotropowej I.

Rozdziały uzyskiwane na fazach smektycznych są zwykle gorsze niż na fazie nematycznej. Można to ograniczać stosowanie faz smektyczno-nematycznych do określonego zakresu temperatury. W związku z powyższym, w celu chromatograficznego rozdzielania związków różniących się znacznie prężnością pary, należy stosować kilka kolumn wypełnionych różnymi fazami stacjonarnymi. Konieczność wymiany kolumn wydłuża jednak czas rozdziału substancji zawartych w rozdzielonej mieszaninie.

Stwierdzono, że rozdział mieszanin substancji organicznych można przeprowadzić w dużo szerszym niż dotychczas przedziale temperatur i to w jednej kolumnie, jeżeli jako fazę stacjonarną

zastosuje się związek lub mieszaninę związków o wzorze ogólnym 1, w którym B oznacza grupę $-\text{CH}_2-/\text{m}$, $-\text{CH}=\text{CH}-/\text{m}$ lub $-\text{C}\equiv\text{C}-/\text{m}$, gdzie $m = 0-2$, A oznacza grupy $\text{RO}-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}-$, $\text{RCOO}-$, $\text{ArCOO}-$, $\text{ROCOO}-$, $\text{ArOCO}-$, w których R oznacza prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy zawierający 1–8 atomów węgla, zaś X_1 , X_2 , X_3 i X_4 są jednakowe lub różne i oznaczają atom wodoru lub chlorowca, rodnik metylowy, grupę wodorotlenową lub cyjanową.

Związki o wzorze 1 są nowymi związkami ciekłokrystalicznymi, nieopisanymi dotychczas w literaturze. Można je otrzymać na drodze dwuazowania bifenylenoaminy, następnego sprzęgania otrzymanego związku dwuazoniowego z ewentualnie podstawionym w pierścieniu fenolem i kolejnego przekształcania produktu w postaci związku dwuazowego w pożądaną pochodną estrową, w tym też węglanową, lub eterową.

Występują one w mezofazie w bardzo szerokim zakresie temperaturowym, wynoszącym 50–350°C. W tym też to zakresie można przeprowadzać rozdział substancji organicznych. Wskazany przedział temperaturowy jest wystarczający do przeprowadzenia rozdziału bardzo wielu substancji organicznych i to o bardzo zróżnicowanych prężnościach pary.

Omawiane związki najczęściej bezpośrednio po stopieniu dają fazę nematyczną, która tylko w nielicznych przypadkach poprzedzona jest fazą smektyczną i to w wąskim zakresie temperatur. Związki te podczas chromatografowania nie są wynoszone przez gaz nośny z kolumny i pozwalają na pracę przy wysokich czułościach detektora.

W sposobie według wynalazku, związki te użyte jako fazy stacjonarne nanosi się znanymi sposobami na nośniki powszechnie stosowane w chromatografii gazowej, takie jak np. sadza grafityzowana, Al_2O_3 np. Chromosorb. Nowe związki ciekłokrystaliczne nanosi się na nośnik w ilości do 20% wagowych, po czym umieszcza w zwykłych kolumnach analitycznych, mikropakowanych lub preparatycznych. Wymienione fazy stacjonarne można stosować również w kolumnach kapilarnych. Chromatografowanie przy użyciu tych faz można prowadzić zarówno izotermicznie jak również z programowaniem temperatury.

Sposobem według wynalazku można rozdzielać mieszaniny różnych substancji chemicznych, polarnych i niepolarnych o szerokim zakresie prężności par. W skład tych mieszanin mogą wchodzić substancje występujące w przemyśle, a także stanowiące zanieczyszczenia środowiska. Można na nich rozdzielać między innymi węglowodory policykliczne, w tym rakotwórcze.

Sposób według wynalazku ułatwia i przyspiesza wykonanie wielu złożonych analiz w przemyśle i w określaniu zanieczyszczeń środowiska. W pierwszym przypadku umożliwia on lepszą kontrolę procesu produkcyjnego, a więc możliwość lepszego sterowania nim i uzyskiwania w ten sposób lepszych produktów z większymi wydajnościami w krótszym czasie.

Niżej przytoczone przykłady objaśniają bliżej istotę sposobu według wynalazku. We wszystkich przykładach kolumny po napełnieniu nośnikiem z ciekłym kryształem wygrzewano co najmniej przez trzy godziny w maksymalnej temperaturze, w której zamierzano jeszcze wykonywać rozdziały. Były to temperatury wyższe od 200°C. W przypadku gdy fazę stacjonarną stosowano w stanie przechłodzonym, ochładzano ją do żądanej temperatury z prędkością 5° na 10 minut. Gdy rozdziały wykonywano w temperaturze innej niż temperatura wygrzewania, ale nie w stanie przechłodzonym, kolumnę ochładzano do temperatury otoczenia i następnie podgrzewano do temperatury, w której wykonywano rozdziały.

Badane mieszanki przygotowywano w postaci roztworów, zwykle w benzenie. Mikrostrzykawką Hamiltona o pojemności 1 μl dozowano do aparatu próbki mniejsze od 0,1 μl i tak dobierano czułość aparatu, aby na chromatogramie otrzymać piki odpowiedniej wielkości. Temperatura dozownika wynosiła co najmniej 300°C, a temperatura detektora była wyższa od 200°C. Rozdziały dokonywano w kolumnach szklanych lub metalowych przy zastosowaniu argonu jako gazu nośnego.

Przykład I. Rozdział mieszaniny węglowodorów i ich pochodnych na fazie stacjonarnej w postaci walerianianu bis/4-metyleno-4'-hydroksyazobenzenu/.

Fazę stacjonarną osadzono w ilości 5% wagowych na nośniku — Chromosorb W AW DMCS z roztworu w chlorku metylenu i umieszczono w kolumnie szklanej długości 1,5 m i o średnicy 4 mm. Kolumnę wygrzewano przez 5 godzin w temperaturze 220°C. Następnie ochłodzono ją do temperatury otoczenia i ogrzano do 200°C.

Temperaturę dozownika doprowadzono do 300°C, a temperaturę detektora do 200°C. Przez kolumnę przesyłano argon z szybkością 25 $\text{cm}^3/\text{minutę}$, po czym podano 0,04 μl roztworu rozdzielanej mieszaniny. Otrzymano dobry rozdział składników mieszaniny na benzen (1), 1,2,4,5-czterometylobenzen (2), naftalen (3), eter dwufenylowy (4), acenaften (5), benzofenon (6), fenantren (7) i antracen (8). Czas rozdziału 12,5 minut. Uzyskany zapis z chromatografu gazowego przedstawiono na rysunku na fig. 1.

Przykład II. Rozdział mieszaniny węglowodorów policyklicznych na fazie stacjonarnej w postaci bis/4-metyleno-4'-n-butoksyazobenzenu/.

Fazę stacjonarną osadzono z roztworu w ilości 20% wagowych na Chromosorbie W NAW i umieszczono w kolumnie metalowej długości 1 m o średnicy 4 mm. Kolumnę wygrzewano przez 4 godziny w temperaturze 243°C. W tej samej temperaturze wykonywano rozdział węglowodorów. Temperatura dozownika wynosiła 330°C, a temperatura detektora 230°C. Argon przepuszczano przez kolumnę z szybkością 33 $\text{cm}^3/\text{minutę}$. Do kolumny dozowano 0,06 μl roztworu mieszaniny węglowodorów. Otrzymano dobry rozdział skład-

ników mieszaniny na benzen (1), fenantren (2), antracen (3), fluoranten (4), piren (5), terfenyl (6), benzo^ofenantren (7), trójfenylen (8), 1,2-benzantracen (9), chryzen (10), naftacen (11), perylen (12), 3,4-benzo[a]piren (13). Czas rozdziału 60 minut. Uzyskany zapis z chromatografu gazowego przedstawiono na rysunku na fig. 2.

Przykład III. Rozdział mieszaniny węglowodorów na fazie stacjonarnej w postaci bis/4-metyleno-4'-n-butoksyazobenzenu/.

Zastosowano kolumnę jak w przykładzie II. Po wygrzaniu jej w ciągu 4 godzin w temperaturze 243°C, kolumnę ochłodzono do temperatury otoczenia i ponownie ogrzano do 228°C. Temperatura dozownika wynosiła 320°C, a temperatura detektora 230°. Przepływ argonu wynosił 35 cm³/minutę. Do kolumny zadozowano 0,04 µl roztworu mieszaniny węglowodorów. Otrzymano dobry rozdział składników mieszaniny na benzen (1), naftalen (2), dwufenyl (3), acenaften (4), fluoren (5), fenantren (6), antracen (7), fluoranten (8), piren (9), terfenyl (10), benzofenantren (11), trójfenylen (12). Czas rozdziału: 33 minuty. Uzyskany zapis z chromatografu gazowego przedstawiono na rysunku na fig. 3.

Przykład IV. Rozdział mieszaniny węglowodorów na fazie stacjonarnej jak w przykładzie II.

Fazę stacjonarną osadzono w ilości 2% wagiowych na Chromosorbie P HMDS i umieszczono w kolumnie metalowej długości 1,5 m o średnicy 4 mm. Kolumnę wygrzewano jak w przykładzie III. Temperatura dozownika wynosiła 320°C, temperatura kolumny 225°C, a temperatura detektora 230°C. Przepływ argonu wynosił 35 cm³/minutę. Dozowano 0,04 µl roztworu mie-

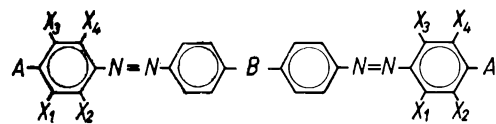
szaniny węglowodorów. Otrzymano dobry rozdział składników mieszaniny na benzen (1), naftalen (2), dwufenyl (3), acenaften (4), fluoren (5), fenantren (6), antracen (7), fluoranten (8), piren (9). Czas rozdziału: 25 minut. Uzyskany zapis z chromatografu gazowego przedstawiono na rysunku na fig. 4.

Analogicznie jak wyżej można również dokonać rozdziału mieszanin izomerów takich jak np. toluenonitryle, chloroaniliny i naftyloaminy.

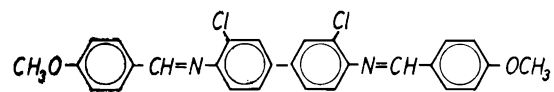
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób rozdzielania mieszanin substancji organicznych metodą chromatografii gazowej przy użyciu ciekłokrystalicznej fazy stacjonarnej naniesionej na stały nośnik, **znamienny tym**, że rozdzielanie prowadzi się wobec ciekłokrystalicznej fazy stacjonarnej w postaci związku lub mieszanin związków o wzorze 1, w którym B oznacza grupę $-\text{CH}_2-/_m$, $-\text{CH}=\text{CH}-/_m$ lub $-\text{C}\equiv\text{C}-/_m$, gdzie $m = 0, 1$ lub 2 , A oznacza grupy $\text{RO}-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}-$, $\text{RCOO}-$, $\text{ArCOO}-$, $\text{ROCOO}-$, $\text{ArOCO}-$, w których R oznacza prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy zawierający 1—8 atomów węgla, zaś X_1 , X_2 , X_3 i X_4 są jednakowe lub różne i oznaczają atom wodoru lub chlorowca, rodnik metylowy, grupę wodorotlenową lub cyjanową.

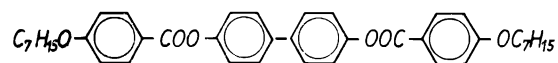
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że rozdzielanie prowadzi się w zakresie mezofazy związku lub związków o wzorze 1, w którym wszystkie podstawniki mają wyżej podane znaczenie, zawartym w przedziale temperaturowym 50—350°C.



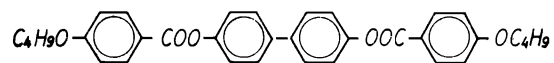
Wzór 1



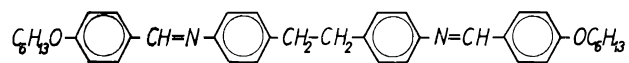
Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5

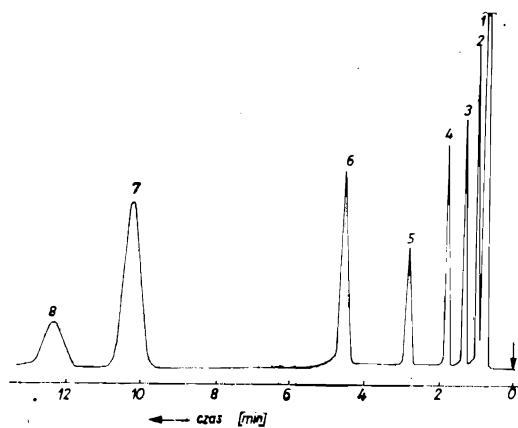


Fig. 1.

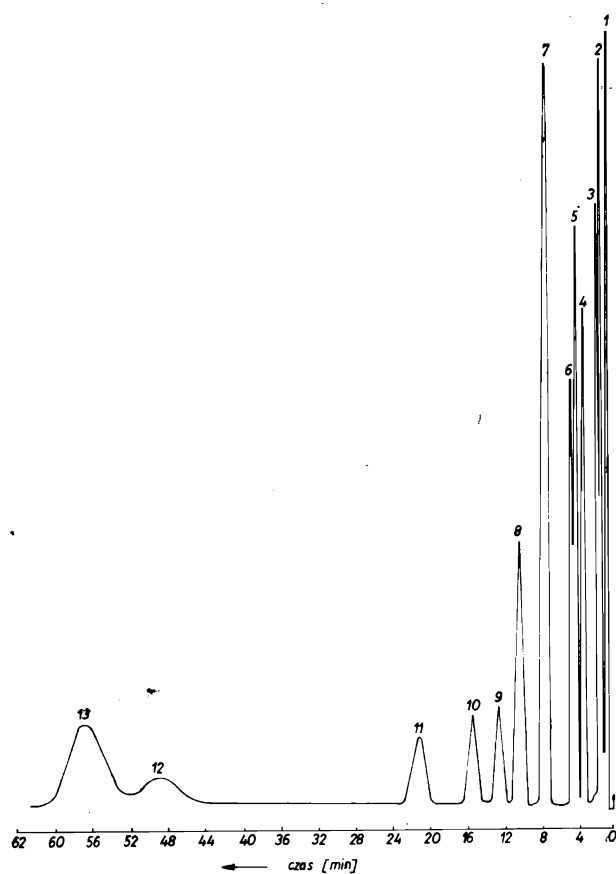


Fig. 2.

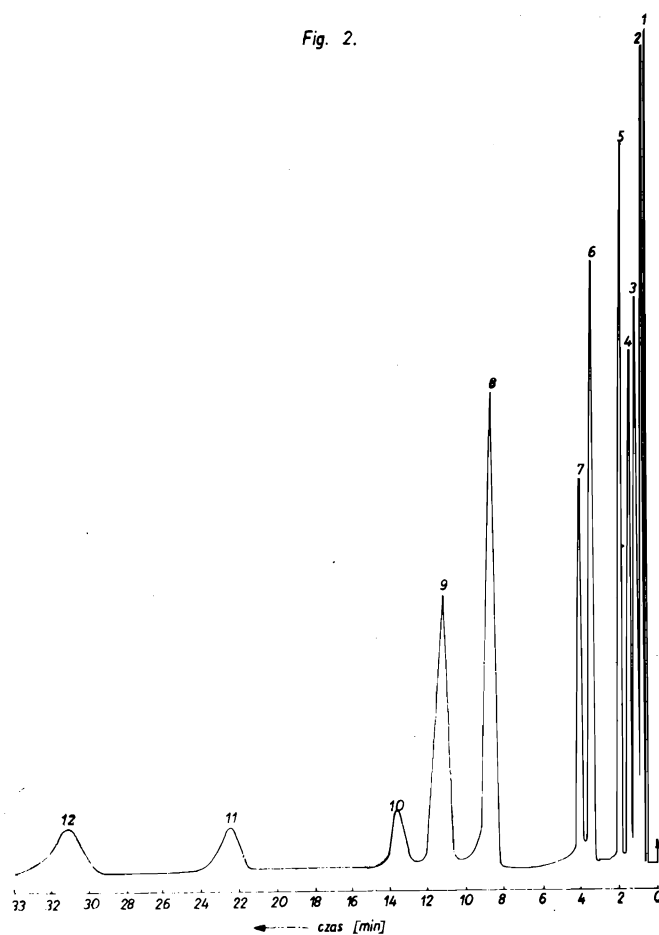


Fig. 3

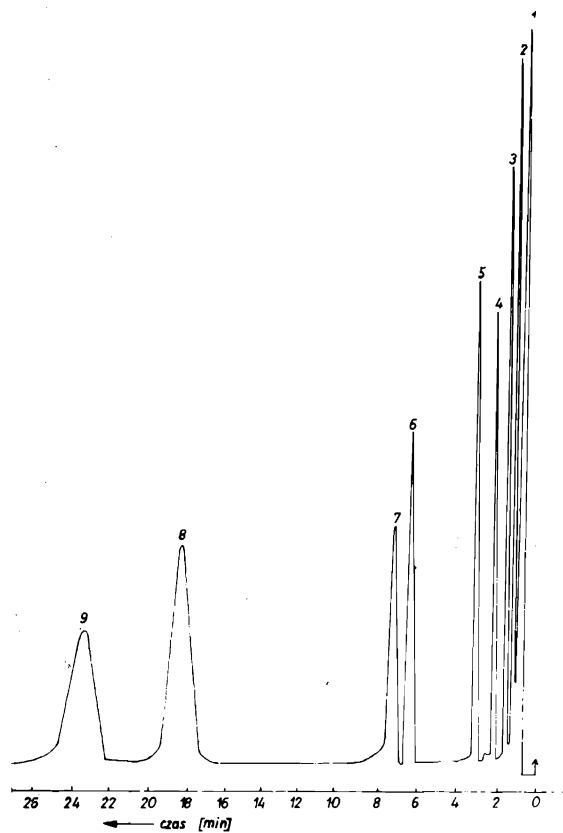


Fig 4.