



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

209363

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 13 12 79

(21) (PV 8742-79)

(40) Zveřejněno 27 02 81

(45) Vydáno 01 07 83

(51) Int. Cl.³
G 01 N 31/08

(75)

Autor vynálezu

JANDERA PAVEL ing. CSc., CHURÁČEK JAROSLAV doc. ing. DrSc. a
POSKOČIL JAROSLAV prof. ing. CSc., PARDUBICE

(54) Způsob analýzy směsí aromatických sulfokyselin kapalinovou chromatografií

Účelem vynálezu je umožnění rychlého kvantitativního stanovení aromatických kyselin ve složitých směsích, jaké se vyskytují v řadě průmyslově významných vzorků.

Tohoto účelu se dosáhne při kapalinové chromatografii směsí aromatických sulfokyselin na bázi benzenu, naftalenu či antracenu použitím kolon plněných náplněmi s charakterem nepolárních fází s povrchem tvořeným alkylovými řetězci chemicky vázanými na silikagel a tím, že jako mobilní fáze se použije silného elektrolytu, jako jsou sodné, draselné, lithné nebo amonné soli rozpuštěné v koncentraci 0,001 až 5 mol/l ve vodně-organických rozpouštědlových směsích obsahujících polární organické rozpouštědlo neomezeně mísitelné s vodou v koncentraci 0,1 až 99 % a vodu v koncentraci 1 až 99,9 %.

Předmětného vynálezu lze použít v kontrolních laboratořích výrobních podniků při analýze vzorků surovin a meziproductů při výrobě organických barviv a látek důležitých v chemickém a potravinářském průmyslu, obsahujících aromatické sulfokyseliny.

Vynález se týká způsobu analýzy směsí aromatických sulfokyselin kapalinovou chromatografií.

Aromatické sulfokyseliny jsou důležitými meziprodukty při organických syntézách, zejména při výrobě barviv. Při výrobě sulfokyselin vzniká obvykle směs isomerů i kyselin s různým počtem sulfoskupin; změnou reakčních podmínek lze však v řadě případů vést reakce směrem k vysokému výtěžku žádaného produktu. K optimalizaci reakčních podmínek je však nezbytné mít k dispozici přesnou a rychlou analytickou metodu, která by umožňovala identifikaci a stanovení jednotlivých vznikajících isomerních produktů. Tyto požadavky splňují v současné době nejlépe chromatografické metody.

Dosud známé a používané způsoby analýzy směsí sulfokyselin používají především plynové, papírové, tenkovrstvé anebo vysoce účinné kapalinové chromatografie. Při plynové chromatografii je třeba převádět sulfokyseliny na jejich těkavé deriváty, což působí potíže zejména u látek s větším počtem sulfoskupin. Analýza pomocí papírové a tenkovrstvé chromatografie není dostatečně přesná. Použití měničů iontů anebo organických gelů jako náplní kolon při kapalinové chromatografii většinou neumožňuje vzájemné oddělení isomerních sulfokyselin a analýzy jsou značně zdlouhavé, což platí většinou i pro dělení na kolonách plněných ionxy na bázi chemicky modifikovaného silikagelu.

Nejúčinnějšího dělení sulfokyselin bylo dosaženo na kolonách plněných silikagelem anebo náplněmi s charakterem obrácených fází v systémech, do nichž byla přidána sůl organické báze, většinou s dlouhými alifatickými řetězci, např. tetraalkylamoniová sůl, která vytváří s chromatografovanými kyselinami iontové páry (US. patent 1,042.327). Podmínky separace pro dělení sulfokyselin lze obměňovat použitím různého typu nebo koncentrace soli organické báze a přísadou organického rozpouštědla, nebo anorganického elektrolytu k vodné mobilní fázi, v menší míře i změnou jejího pH. Tento způsob analýzy umožňuje dosáhnout účinného a rychlého dělení řady aromatických sulfokyselin, přesto však poskytuje pro dělení některých technicky důležitých sulfokyselin nedostatečnou selektivitu, takže dělení těchto látek je buď málo účinné anebo si vyžaduje příliš dlouhé doby (např. analýza směsí naftalen-1-sulfonové a naftalen-2-sulfonové kyseliny). Tetraalkylamoniové soli jsou též velmi drahé.

Výše uváděné nevýhody dosud užívaných způsobů analýzy směsí aromatických sulfokyselin odstraňuje a výhodu vyšší selektivity a rychlosti analýzy pro dělení některých typů látek, jakož i nižších nákladů na jednu analýzu s sebou přináší předmetný vynález.

Podstata způsobu analýzy směsí aromatických sulfokyselin na bázi benzenu, naftalenu či anthracenu kapalinovou chromatografií na kolonách plněných náplněmi s charakterem nepolárních fází

s povrchem tvořeným alkylovými řetězci chemicky vázanými na silikagel při použití kontinuální detekce koncentrace chromatografovaných látek v eluátu zpočívá v tom, že jako mobilní fáze se použije silný elektrolyt, jako jsou sodné, draselné, lithné nebo amonné soli rozpuštěné v koncentraci 0,001 až 5 mol/l ve vodně-organických rozpouštědlových směších obsahujících polární organické rozpouštědlo neomezeně mísitelné s vodou v koncentraci 0,1 až 99 % a vodu v koncentraci 1 až 99,9 %.

Z výhod výše uvedeného způsobu analýzy směsí aromatických sulfokyselin lze uvést alespoň tyto:

- chromatografické dělení podle vynálezu poskytuje vyšší selektivitu pro některé isomerní sulfokyseliny než dosud známé a používané způsoby analýzy, čímž umožňuje dosáhnout účinnějšího rozdělení a kratší doby analýzy pro tyto látky (např. dělení průmyslově důležitých směsí naftalen-1-sulfonové a naftalen-2-sulfonové kyseliny);

- do mobilních fází použitých k analýze není třeba přidávat soli organických bází o vysoké čistotě, které jsou málo dostupné a velmi drahé. Mobilní fáze lze připravit z levných chemikálií; z vody a různých kombinací anorganických solí a organických rozpouštědel rozpustných ve vodě, např. síranu sodného či hydrogenfosforečnanu draselného a methanolu či acetonitrilu.

Na přiložených výkresech jsou na obr. 1 a na obr. 2 znázorněny chromatografické záznamy dělení isomerních naftalensulfonových kyselin na koloně o délce 300 mm a vnitřním průměru 4,2 mm, plněné náplní s chemicky vázanými okta-decyl-ovými řetězci na silikagelu jako nosiči, o velikosti částecek 10 μm . Na ose x je označena doba analýzy v minutách. Eluční křivka 1 jsou vyšší sulfonační produkty, eluční křivka 2 je naftalen-1-sulfonová kyselina a eluční křivka 3 je naftalen-2-sulfonová kyselina.

Příklady provedení

Příklad 1

Dělení 5 μl roztoku směsi naftalen-1-sulfonové kyseliny, naftalen-2-sulfonové kyseliny a vyšších sulfonačních produktů na koloně o délce 300 mm a vnitřním průměru 4,2 mm, plněné okta-decyl-silikagelem o velikosti částecek 10 μm při použití mobilní fáze obsahující 0,1 mol/l Na_2SO_4 ve 30 % vodném methanolu při průtoku 1 ml/min. Doba analýzy je 12 minut. (obr. 1).

Příklad 2

Dělení stejné směsi na stejné koloně jako v příkladu 1 při použití mobilní fáze obsahující 0,1 mol/l KH_2PO_4 ve 20 % vodném acetonitrilu při průtoku 1 ml/min. Doba analýzy je 9 minut. (obr. 2).

Příklad 3

Dělení stejné směsi na stejné koloně jako v příkladu 1 při použití mobilní fáze obsahující

0,1 mol/l LiNO_3 ve 30 % vodném methanolu při průtoku 1 ml/min. Doba analýzy je 10 minut.

Příklad 4

Dělení stejné směsi na stejné koloně jako v příkladu 1 při použití mobilní fáze obsahující 0,1 mol/l NaNO_3 ve 30 % vodném methanolu při průtoku 1 ml/min. Doba analýzy je 11 minut.

Příklad 5

Dělení stejné směsi na stejné koloně jako v příkladu 1 při použití mobilní fáze obsahující 0,1 mol/l KNO_3 ve 30 % vodném methanolu při průtoku 1 ml/min. Doba analýzy je 11 minut.

Příklad 6

Dělení stejné směsi na stejné koloně jako v příkladu 1 při použití mobilní fáze obsahující 0,1 mol/l NaH_2PO_4 ve 30 % vodném methanolu při průtoku 1 ml/min. Doba analýzy je 11 minut.

Příklad 7

Dělení stejné směsi na stejné koloně jako v příkladu 1 při použití mobilní fáze obsahující 0,1 mol/l KH_2PO_4 ve 30 % vodném methanolu při průtoku 1 ml/min. Doba analýzy je 11 minut.

Příklad 8

Dělení stejné směsi na stejné koloně jako v příkladu 1 při použití mobilní fáze obsahující 0,1 mol/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ve 30 % vodném methanolu při průtoku 1 ml/min. Doba analýzy je 12 minut.

Příklad 9

Dělení stejné směsi na stejné koloně jako v příkladu 1 při použití mobilní fáze obsahující 0,1 mol/l mravenčanu sodného ve 30 % vodném methanolu při průtoku 1 ml/min. Doba analýzy je 10 minut.

Příklad 10

Dělení stejné směsi na stejné koloně jako v příkladu 1 při použití mobilní fáze obsahující 0,1 mol/l octanu sodného ve 30 % vodném methanolu při průtoku 1 ml/min. Doba analýzy je 11 minut.

Příklad 11

Dělení stejné směsi na stejné koloně jako v příkladu 1 při použití mobilní fáze obsahující 0,1 mol/l octanu amonného ve 30 % vodném methanolu při průtoku 1 ml/min. Doba analýzy je 11 minut.

Příklad 12

Dělení 5 μl směsi kyseliny sulfanilové a metanilové na koloně o délce 300 mm a vnitřním průměru 4,2 mm, plněné oktylsilikagelem o velikosti částic 7 μm při použití mobilní fáze 0,4 mol/l Na_2SO_4 v 5 % vodném methanolu při průtoku 1 ml/min. Doba analýzy je 6 minut.

Příklad 13

Dělení 10 μl roztoku směsi 6-hydroxinaftalen-2-sulfonové kyseliny, 4-hydroxinaftalen-1-sulfonové kyseliny a 2-hydroxinaftalen-1-sulfonové kyseliny na stejné koloně jako v příkladu 12 při použití mobilní fáze obsahující 0,4 mol/l Na_2SO_4 ve 30 % vodném methanolu při průtoku 1 ml/min. Doba analýzy je 20 minut.

Příklad 14

Dělení 5 μl roztoku směsi 3-nitrobenzensulfonové kyseliny a 4-nitrobenzensulfonové kyseliny na stejné koloně jako v příkladu 1 při použití mobilní fáze obsahující 0,1 mol/l Na_2SO_4 v 10 % vodném methanolu při průtoku 1 ml/min. Doba analýzy je 10 minut.

Příklad 15

Dělení 10 μl roztoku směsi naftalen-1,3,5,7-tetrasulfonové kyseliny, naftalen-1,3,6-trisulfonové kyseliny, naftalen-1,3,5-trisulfonové kyseliny, naftalen-1,3,7-trisulfonové kyseliny, naftalen-1,5-disulfonové kyseliny, naftalen-2,6-disulfonové kyseliny, naftalen-1,6-disulfonové kyseliny, naftalen-2,7-disulfonové kyseliny, naftalen-1-sulfonové kyseliny a naftalen-2-sulfonové kyseliny na stejné koloně jako v příkladu 1 při použití postupné eluce. Jako mobilní fáze v prvním stupni je použito 5 ml 0,4 mol/l Na_2SO_4 ve vodě; ve druhém stupni lineární gradientové eluce používající k tvorbě gradientu dvou roztoků: A: 0,4 mol/l Na_2SO_4 ve vodě; B: 40 % vodný methanol při celkovém průtoku mobilní fáze 1 ml/min. Doba analýzy je 28 minut.

Příklad 16

Dělení 10 μl roztoku směsi antrachinon-1,5-disulfonové kyseliny, antrachinon-2,6-disulfonové kyseliny, antrachinon-1,8-disulfonové kyseliny, antrachinon-1-sulfonové kyseliny a antrachinon-2-sulfonové kyseliny na stejné koloně jako v příkladu 1 při použití postupné eluce. Jako mobilní fáze v prvním stupni je použito 5 ml 0,13 mol/l Na_2SO_4 ve 40 % vodném methanolu; ve druhém stupni 60 % vodného methanolu při průtoku 1 ml/min. Doba analýzy je 10 minut.

Příklad 17

Dělení 10 μl roztoku směsi 1-aminonaftalen-5-sulfonové kyseliny, 1-aminonaftalen-4-sulfonové kyseliny, 1-aminonaftalen-6-sulfonové kyseliny, 1-aminonaftalen-7-sulfonové kyseliny a 1-aminonaftalen-8-sulfonové kyseliny na stejné koloně jako v příkladu 1 při použití mobilní fáze obsahující 0,4 mol/l Na_2SO_4 ve 20 % vodném methanolu při průtoku 1 ml/min. Doba analýzy je 22 minut.

Způsob analýzy aromatických sulfokyselin podle předmětného vynálezu umožňuje rychlé stanovení sulfokyselin přítomných v průmyslových vzorcích surovin a meziproduktů, zejména při výrobě barviv, ale i dalších látek významných v chemickém a potravinářském průmyslu, jako je 2-naftol,

vanilin a další. Proto může nalézt uplatnění v kontrolních laboratorních příslušných výrobních závodech. Tímto způsobem lze analyzovat i jiné směsi sulfokyselin než ty, které jsou uvedeny v příkladech 1–17. Dobrého rozdělení směsí sulfokyselin je možno dosáhnout i při jiných kombinacích a poměrech tří základních složek mobilní fáze

– silný elektrolyt (sůl), organické polární rozpouštědlo a voda. Optimální složení mobilní fáze bude vždy záležet na typu použité náplně kolony, na rozměrech kolony, průtokové rychlosti a především na počtu a charakteru aromatických sulfokyselin přítomných ve směsi v analyzovaném vzorku.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob analýzy směsí aromatických sulfokyselin na bázi benzenu, naftalenu či anthracenu kapalinovou chromatografií na kolonách plněných náplněmi s charakterem nepolárních fází s povrchem tvořeným alkylovými řetězci chemicky vázanými na silikagel při použití kontinuální detekce koncentrace chromatografovaných látek v eluátu, vyzna-

čený tím, že jako mobilní fáze se použije silný elektrolyt, jako jsou sodné, draselné, lithné nebo amonné soli rozpouštěné v koncentraci 0,001 až 5 mol/l ve vodně-organických rozpouštědlových směsích obsahujících polární organické rozpouštědlo neomezeně mísitelné s vodou v koncentraci 0,1 až 99 % a vodu v koncentraci 1 až 99,9 %.

2 výkresy



