

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

PATENTSCHRIFT

(11) **DD 289 599 A5**

5(51) G 01 N 30/02

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD G 01 N / 330 211 0	(22)	30.06.89	(44)	02.05.91
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) siehe (73)

(72) Bellmann, Ulrike; Bomke, Erhard, Dipl.-Chem.; Pinhack, Hubert, DE

(73) VEB Petrolchemisches Kombinat Schwedt, O - 1330 Schwedt (Oder), DE

(54) Verfahren zur Tensiddetektion für die Gelfiltrationschromatographie

(55) Tensiddetektion; Gelfiltrationschromatographie; Tropfzeitmessung; Isolierung; Fraktionierung; Charakterisierung; grenzflächenaktive Stoffe

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Tensiddetektion für die Gelfiltrationschromatographie und ist geeignet für die Überwachung der Produktion von grenzflächenaktiven Stoffen. Erfindungsgemäß wird unter bestimmten Bedingungen an einer definierten Abtropfstelle die Tropfzeit der zu untersuchenden Probe gemessen. Die Tropfzeitmessung dient als selektives Detektionsverfahren zur Isolierung, Fraktionierung und Charakterisierung grenzflächenaktiver Stoffe.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Tensiddetektion für die Gelfiltrationschromatographie unter Berücksichtigung der Tatsache, daß bei konstantem Elutionsmittelfluß und konstanter Temperatur das Volumen des sich bildenden Tropfens an einer definierten Abtropfstelle durch die Oberflächenspannung bestimmt wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Messung der Tropfzeit als selektives Detektionsverfahren für die Gelfiltrationschromatographie zur Isolierung, Fraktionierung und Charakterisierung grenzflächenaktiver Stoffe, die in wäßrigen Lösungen von Stoffgemischen enthalten sind, insbesondere für Polyetherpolyole, benutzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß dieses Detektionsverfahren mit bekannten Detektionsprinzipien für die Flüssigkeitschromatographie gekoppelt wird und damit simultan Informationen über Gegenwart und Kenndaten von Tensiden erhalten werden.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Tensiddetektion für die Gelfiltrationschromatographie zur physikalisch-chemischen Charakterisierung hochmolekularer wasserlöslicher grenzflächenaktiver Polyetherpolyole, die z. B. in Prozeßwässern der Erdölverarbeitung und mikrobiologischen Verfahrensstufen enthalten sind.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß in der Gelchromatographie zur Detektion der getrennten Substanzen die Spektrophotometrie, die Messung der Fluoreszenz, des Brechungsindex, der elektrischen Leitfähigkeit, der Wärmekapazität, radioaktive Markierungen bzw. chemische Reaktionen benutzt werden.

(T. KREMMER, L. BOROSS, Gelchromatography, Akademiai Kiado Budapest 1979, S. 149).

Dabei werden insbesondere dann unspezifisch summarische Eigenschaftsänderungen in der Lösung zur Konzentrationsbestimmung genutzt, wenn die stoffliche Vielfalt eingeschränkt ist und dadurch eindeutige Interpretation möglich oder spezifische Detektion auf Grund der besonderen stofflichen Eigenheiten nicht möglich sind.

Nach dem Stand der Technik werden für nichtionogene Tenside Daten zur Molmasse und Molmasseverteilung mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie gewonnen.

Wäßriges Probenmaterial aus Prozessen der Erdölverarbeitung und Gewinnung von Futterhefen und Biopräparaten erfordert dazu aufwendige Präparations- und Vorbereitungsarbeiten. Es ist kein Verfahren bekannt, das simultan spezifische Informationen über prozeßtypische Inhaltsstoffe des Probematerials unter besonderer Berücksichtigung wasserlöslicher grenzflächenaktiver Substanzen liefert.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist, ein geeignetes Verfahren zu finden, das qualitative und quantitative Informationen über die stoffliche Zusammensetzung wäßrigen Probenmaterials, insbesondere über die grenzflächenaktiven Stoffe liefert, und eine bedeutende Vereinfachung des apparativen Aufwandes für die Detektion bei der Anwendung der Gelfiltrationschromatographie auch für Fraktionierungen im präparativen Maßstab bei guten Automatisierungsvarianten ermöglicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, für die Anwendung der Gelfiltrationschromatographie zur Abtrennung, Fraktionierung und Charakterisierung grenzflächenaktiver Substanzen, die in wäßrigem Probematerial enthalten sind bzw. in Wasser gelöst werden können, für analytische und präparative Zielstellungen ein substanzklassenspezifisches und apparativ einfaches Detektionsverfahren bereitzustellen. Dazu wird unter Berücksichtigung der Tatsache, daß bei konstantem Elutionsmittelfluß und konstanter Temperatur das Volumen des sich bildenden Tropfens an einer definierten Abtropfstelle durch die Oberflächenspannung bestimmt wird und die Tropfengröße somit ein Maß für den Gehalt an oberflächenaktiven Stoffen ist, die Messung der Tropfzeit als selektives Detektionsverfahren für die Gelfiltrationschromatographie bei der Isolierung, Fraktionierung und Charakterisierung grenzflächenaktiver Stoffe, insbesondere für Polyetherpolyole, benutzt. Es wurde gefunden, daß durch eine Tropfzeitmessung spezifische und differenzierte Informationen (z. B. mittlere Molmasse, Molmassenverteilung, Assoziatbildung) über die o. a. grenzflächenaktiven Stoffe erhalten werden können. Weiterhin lassen sich aus der mit bekannten Detektionsprinzipien für die Flüssigkeitschromatographie erfaßten Gesamtheit der nach Molekülgröße und Wechselwirkung mit einem Gel getrennten wasserlöslichen Bestandteile mit einem nachgeschalteten Tropfzeit/Oberflächenspannungsdetektor simultan und spezifisch im Chromatogramm die produkt- und/oder prozeßtypischen grenzflächenaktiven Stoffe zuordnen.

Das erfindungsgemäße Verfahren besteht darin, daß das zu charakterisierende Probenmaterial unter konstanten Bedingungen mit einer Versuchsanordnung zur Gelfiltrationschromatographie fraktioniert wird.

Die konstant zu haltenden Bedingungen beziehen sich auf das Probenvolumen, die Art und Anordnung des Trennmateri als in der chromatographischen Säule, die Elutionsbedingungen, das Elutionsmittel, die Temperatur, den Druck und die Fließgeschwindigkeit während der Elution, die Detektion der im Eluat enthaltenen Substanzen, die Aufzeichnung und Auswertung der Elutionsvolumen-Detektorsignal-Beziehung sowie auf die Art und Weise der Sammlung der Fraktionen. Dieses relativ einfache und unkompliziert durchzuführende Verfahren liefert im Ergebnis detaillierte Informationen über das im Probenmaterial enthaltene Substanzgemisch und spezielle Aussagen über das Tensid. Damit ergeben sich neue Möglichkeiten zur Prozeßsteuerung und zur gezielten Einflußnahme auf Umsatz und Parameter.

Ausführungsbeispiel

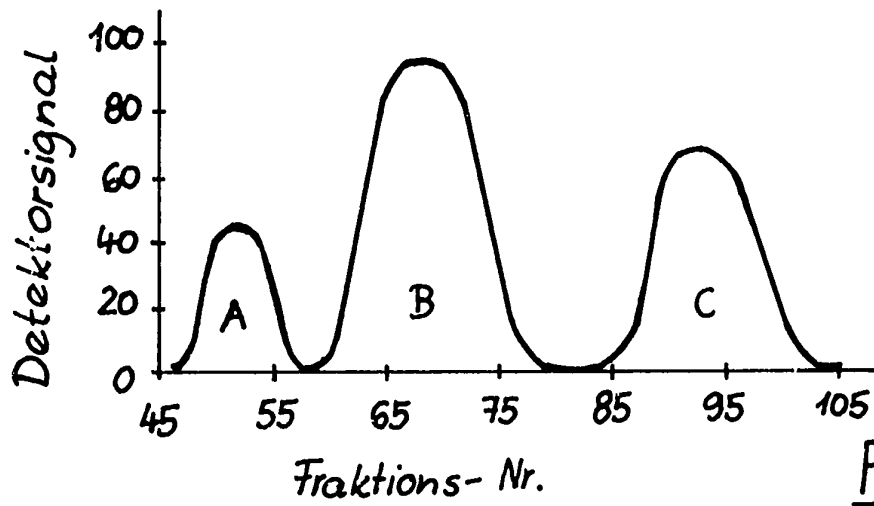
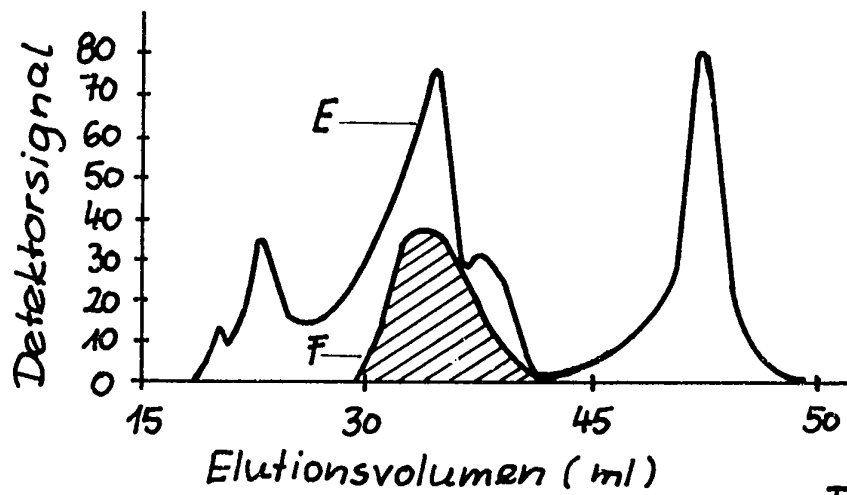
Die Erfindung soll an folgendem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden:

Fig. 1 und 2 zeigen Chromatogramme für Proben, die Polypropylenoxid-Polyethylenoxid-Block-Copolymere enthalten. In Fig. 1 ist ein mit einem Tropfzeitdetektor aufgenommenes Chromatogramm für ein Gemisch aus PLURONIC F 68 (A), PROHALYT (B) und Polypropylenglykol 750 (C) dargestellt. Fig. 2 repräsentiert das Chromatogramm einer Fermentationslösung, zu dessen Detektion die Kombination eines Durchflußrefraktometers (E) mit nachgeschaltetem Tropfzeitdetektor (F) verwendet wurde. In der Probelösung müssen die zu charakterisierenden Substanzen in einer für die Chromatographiebedingungen ausreichenden Konzentration enthalten sein.

Für die Untersuchung wird die Probe so vorbereitet, daß die Konzentration des zu charakterisierenden/fraktionierenden Tensids 0,1 ... 10% beträgt.

Die Chromatographiesäule hatte einen Innendurchmesser von 20 mm und ist bis zu einer Höhe von 500 mm mit MOLSELECT G 75 (fine) gefüllt. Eluiert wurde mit entlüftetem Wasser, das 3×10^{-3} Mol/l Natriumazid enthielt. Die auf das Gelbett aufgebrachte Probemenge betrug 1,5 ml und die Elutionsgeschwindigkeit 20 cm/h. Sie wurde mit der Höhe des Mariotteschen Gefäßes in einer pumpenlosen Versuchsanordnung konstant gehalten. Das Eluat tropft an einer Glaskapillare von 3 mm Außendurchmesser in die auf einem Fraktionssammler (Typ APS) angeordneten Röhrchen. Tropfenzählung und Messung der Tropfzeit bzw. der Tropfzeitänderung gestatten neben der Bereitstellung des Konzentrations-Signals für die Auswertung des Chromatogramms die automatisierte Markierung der Fraktionen bei der Aufzeichnung der Elutionskurve.

Die erhaltenen chromatographischen Daten können benutzt werden für die Prozeßkontrolle bei der Tensidanwendung und/oder Herstellung. So ist es möglich, bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen sowohl allgemein Informationen über die Zusammensetzung der Lösungen und Stoffgemische zu erhalten als auch die speziellen und prozeßtypischen grenzflächenaktiven Stoffe zu charakterisieren.

Fig. 1Fig. 2