

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

64579

Patent dodatkowy
do patentu _____

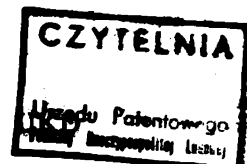
Zgłoszono: 10.V.1967 (P 120 476)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 31.III.1972

Kl. 42 I, 3/02

MKP G 01 n, 1/18



Twórca wynalazku: Zdzisław Krawiec

Właściciel patentu: Instytut Nawozów Sztucznych, Puławy (Polska)

Sposób wytwarzania adsorbentów dla chromatografii gazowej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania adsorbentów poliamidowych dla chromatografii gazowej.

W chromatografii gazowej stosowane są takie adsorbenty, jak: żel krzemionkowy, węgiel aktywny, tlenek glinu, sita molekularne, sadza grafityzowana, porapak i inne głównie w celu przeprowadzania analiz gazów niskowrzących. Niektóre z nich na przykład sadza grafityzowana używana jest również do rozdzielania niektórych substancji ciekłych względnie stałych, a porapak i poliamidy również do dokonywania rozdzielów wielu substancji organicznych i nieorganicznych.

Wszystkie wyżej wymienione adsorbenty sprawiają jednak albo bardzo dużo kłopotów przy oznaczaniu substancji polarnych na przykład alkoholi, mieszanek zawierających CO_2 - NH_3 - H_2O i innych, albo też oznaczenie to przy ich użyciu jest wręcz niemożliwe. Na przykład porapak, otrzymywany na drodze polimeryzacji winylobenzenów nie daje dobrego rozdzielania substancji polarnych przy zachowaniu izotermicznych warunków pracy kolumny chromatograficznej, a żel krzemionkowy do tego celu w ogóle nie nadaje się.

Znane z polskiego opisu patentowego nr 60265 adsorbenty poliamidowe również do tego celu nie nadają się z tego powodu, że nie są odporne na wysokie temperatury panujące w kolumnach przy prowadzeniu analiz metodą chromatografii gazowej. Wielkość ziaren uniemożliwia wypełnianie kolumn

2

chromatograficznych gdyż adsorbent ten jest pylisty o średnicy ziarna mniejszej od 0,05 mm, natomiast w chromatografii gazowej można stosować sorbent o rozmiarach cząsteczek wynoszących 0,3 — 0,8 mm.

Celem wynalazku jest dobranie takiego postępowania technologicznego, w wyniku którego otrzymany adsorbent o dokładnie określonej i różnorodnej polarności nadawałby się do oznaczeń substancji polarnych na chromatografach gazowych i pozwalałby na usunięcie niedogodności występujących dotychczas przy tych oznaczeniach.

Postawiony cel osiąga się wytwarzając adsorbenty dla chromatografii gazowej sposobem według wynalazku.

Sposób wytwarzania adsorbentów według wynalazku polega na rozpuszczeniu poliamidu w polarnym rozpuszczalniku takim jak kwas mrówkowy, kwas solny, stopiony fenol lub inny, dodaniu do otrzymanego roztworu stabilizatorów termicznych takich jak: sole miedzi z wyższymi kwasami tłuszczowymi, lizynianu miedzi, amin aromatycznych i następnym wytrącaniu adsorbenta przy użyciu wody, wodnego roztworu amoniaku, ługu sodowego, wodnego roztworu metanolu lub acetonu. W czasie wykonywania tych czynności od roztworu liofilowego względem makrocząsteczek przechodzi się stopniowo w miarę dodawania wymienionego wyżej czynnika wytrącającego do własności liofobowych, co powoduje wytrącanie się ziaren adsorbenta. Jako surowca używa się poliamidy 6, 66, 610, 1010, 11, 12

względnie polietylenotereftaloamid lub ich kopolimery. Jako rozpuszczalnika poliamidu najkorzystniej używa się kwasu mrówkowego lub kwasu solnego. Można też stosować stopiony fenol lub inny rozpuszczalnik.

Wytworzone sposobem według wynalazku adsorbenty posiadają postać nieregularnych granulek lub perelek o średnicy 0,3—0,8 mm. Posiadają one silnie rozwiniętą powierzchnię, na której miejsca aktywne stanowią grupy peptydowe. Na powierzchni adsorbentów znajdują się także grupy imidowe i karbonylowe.

Wytworzone sposobem według wynalazku adsorbenty aktywuje się w podwyższonej temperaturze i obniżonym ciśnieniu.

Własności powierzchniowe adsorbentów można dodatkowo modyfikować przez częściowe zmetylowanie grup imidowych i/lub częściowe utlenienie powierzchni adsorbenta i/lub naniesienie na tę ostatnią niewielkich ilości faz ciekłych.

Sposób wytwarzania adsorbentów bliżej określają poniższe przykłady:

Przykład I. 6 g poliamidu 6 o ciężarze cząsteczkowym od $2 \cdot 10^4$ do $3 \cdot 10^4$ rozpuszcza się w 100 g kwasu mrówkowego, dodaje się stearynian miedziowy lub lizynian miedziowy w takiej ilości aby stanowił około $5 \cdot 10^{-2} \%$ i po całkowitym rozpuszczeniu zadaje się 3% roztworem wodnym ługu sodowego aż do chwili wytrącenia adsorbenta. Od chwili rozpoczęcia rozpuszczania aż do momentu wytrącenia włączony jest homogenizator, aby w pierwszym etapie przyspieszyć rozpuszczanie, a w drugim umożliwić stopniowe przejście od własności liofilowych do liofobowych. W przeciwnym wypadku otrzymuje się ziarna adsorbenta o różnej wielkości lub w postaci włóknistej-gąbczastej masy, gdy roztwór nie poddaje się homogenizacji.

Wytrącone ziarno adsorbenta odfiltrowuje się i przemywa wodą aż do zaniku reakcji kwaśnej, a następnie roztworem około 5% amoniaku i ponownie wodą aż do zaniku reakcji alkalicznej. Przemyty adsorbent zawiera znaczną ilość wilgoci, dlatego też poddaje się go wstępnemu suszeniu w strumieniu powietrza. Po wstępnym osuszeniu rozfrakcjonuje się go w razie konieczności na sitach. Rozfrakcjonowany adsorbent dosusza się i aktywuje w suszarce próżniowej w temperaturze od 90—100°C przy ciśnieniu rzędu 10^{-4} kG/cm² aż do stałej masy.

Tak przygotowany adsorbent stanowi wypełnienie kolumn, na których otrzymano rozdziały pokazane na rysunkach.

Na rysunku (fig. 1) przedstawiony jest chromatogram rozdziału produktów rozdziału termicznego wodnego roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ z zastosowaniem adsorbenta otrzymanego według przykładu I. Analizę przeprowadzono na chromatografie gazowej firmy Griffin George typ MkIIIB z detektorem cieplno-przewodnościowym przy zastosowaniu kolumny 360 cm $\times$ 0,6 cm wypełnionej adsorbentem poliamidowym o uziarnieniu 0,2—0,3 mm. Temperatura kolumny 96°C, przepływ gazu nośnego (H_2) 3,6 l/godz., prąd mostka 100 mA, 5 μ l próbki.

Na rysunku (fig. 2) przedstawiony jest chromatogram rozdziału roztworu zawierającego

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, CH_3OH , CH_2Cl_2 w podobnych warunkach jak wyżej z wyjątkiem temperatury kolumn, która wynosiła 69°C oraz długości kolumn 180 cm $\times$ 0,6 cm.

Fig. 3 przedstawia chromatogram analizy ilościowej roztworów woda-metanol.

Na rysunku (fig. 4) przedstawiony jest chromatogram rozdziału mieszaniny podanej w opisie fig. 2 otrzymanej przy zastosowaniu detektora płomieniowo-jonizacyjnego chromatografu gazowego Chrom II.

Kolumna posiadała wymiary 180 cm $\times$ 0,6 cm. Wypełnienie: adsorbent poliamidowy o uziarnieniu 0,2 — 0,3 mm przepływ azotu jako gazu nośnego około 1,4 l/godz., przepływ wodoru 55 ml/min., przepływ powietrza 600 ml/min.

Na rysunku (fig. 5) przedstawione jest porównanie wielkości prądu zerowego detektora płomieniowo-jonizacyjnego w zależności od temperatury kolumny. Pomiar przeprowadzono na chromatografie gazowej Chrom II przy zastosowaniu kolumn wypełnionych odporną termicznie fazą Silicone Fluide DC 550 w ilości 15% na Celite 545 oraz adsorbenta wykonanego z poliamidu 6.

Taki sposób preparowania adsorbenta jak podano wyżej uwalnia go równocześnie od lotnych składników np. oligomerów, kaprolaktamu itp. co sprzyja obniżeniu ogólnej prężności par nad adsorbentem, które jak widać na fig. 5 są stosunkowo niskie w porównaniu z termicznie odpornymi olejami silikonowymi.

Przykład II. 50 g poliamidu 66 o ciężarze cząsteczkowym rzędu $4 \cdot 10^4$ rozpuszcza się w 450 ml stężonego kwasu solnego. Aby przyspieszyć proces rozpuszczania roztwór miesza się mieszałem szklanym. Z kolei dodaje się $5 \cdot 10^{-2} \%$ stearynianu miedzi i następnie dodaje się 10%-owy roztwór wodny metanolu lub acetonu. Po dodaniu około 750 ml tego roztworu wytrąca się adsorbent poliamidowy. Wytrącony adsorbent przemywa się wodą i poddaje działaniu roztworu amoniaku celem dokładnego zobojętnienia kwasu pozostałego w masie adsorbenta. Następnie adsorbent przemywa się wodą i poddaje dalszej obróbce, jak w przykładzie I.

Rozdziały otrzymane przy pomocy tego adsorbenta są analogiczne do cytowanych poprzednio. Czasy retencji jedynie są mniejsze o 10%.

Przykład III. 50 g poliamidu 610 o masie cząsteczkowej około $5 \cdot 10^4$ dodano do 500 g stopionego fenolu. Po rozpuszczeniu poliamidu, co następuje szybciej w czasie homogenizowania dodano $5 \cdot 10^{-2} \%$ stearynianu miedzi lub lizynianu miedzi. Roztwór fenolowy poliamidu zadaje się następnie 10%-owym wodnym roztworem ługu sodowego o temperaturze około 60°C aż do pojawienia się oleistej gęstej substancji. Z kolei oddziela się ją od reszty roztworu wodnego fenolu i po włączeniu homogenizatora dodaje etanolu. Etanol ma na celu wyekstrahowanie fenolu zawartego w poliamidowej pulpie. W wyniku tej operacji otrzymuje się adsorbent o uziarnieniu od 0,1 — 0,8 mm. Po wstępnym osuszeniu i rozfrakcjonowaniu poddaje się adsorbent dalszej przeróbce, jak w przykładzie I.

Rozdziały otrzymane przy pomocy tego adsorbenta są podobne do cytowanych w przykładach I i II. Dalszemu skróceniu ulega jedynie czas retencji.

Przykład IV. 50 g poliamidu 11 o masie cząsteczkowej około $4 \cdot 10^4$ rozpuszcza się w 500 g stopionego fenolu. Wszystkie dalsze czynności są analogiczne jak w przykładzie III.

Rozdziały otrzymane za pomocą tego adsorbenta charakteryzują się dalszym skróceniem czasów retencji. Takie zachowanie się adsorbentów jest całkowicie zgodne z faktem zmniejszania się ilości grup peptydowych na powierzchni adsorbenta.

Adsorbenty otrzymane sposobem według wynalazku są dogodne w użyciu, wytrzymałe mechanicznie i termicznie, pokrywają praktycznie cały zakres temperatur stosowanych w chromatografii gazowej to jest od temperatury bliskiej zera bezwzględnego (-273°C) do około 450°C , odznaczają się małą prężnością par w temperaturze pracy, dobrą zdolnością rozdzielczą, okres ich pracy jest długi, po wymianie łatwo dają się regenerować.

Sposób wytwarzania adsorbentów według wynalazku jest prosty, tani i może być prowadzony nawet w warunkach laboratoryjnych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania adsorbentów poliamidowych dla chromatografii gazowej metodą rozтворową, **znamienny tym**, że do roztworu poliamidu rozpuszczonego w kwasie mrówkowym, kwasie solnym, stopionym fenolu lub innych rozpuszczalnikach i zawierającego substancje termostabilizujące dodaje się wody, wodnego roztworu amoniaku lub innych zasad aż do momentu wytrącenia granulek adsorbenta w postaci nieregularnych granulek lub perełek o średnicy 0,3 — 0,8 mm, a następnie otrzymany granulát poddaje się aktywowaniu w podwyższonej temperaturze i pod obniżonym ciśnieniem.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancji termostabilizujących używa się soli miedzi i wyższych kwasów tłuszczowych, lizynianu miedziowego i amin aromatycznych.

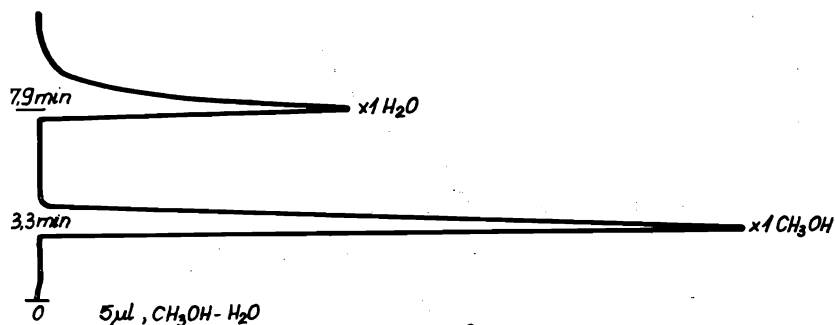


Fig. 3

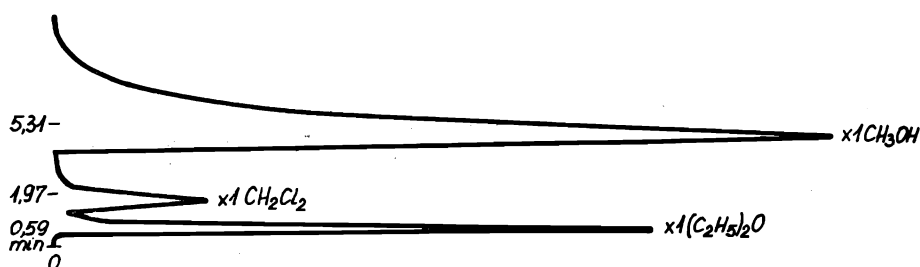


Fig. 2

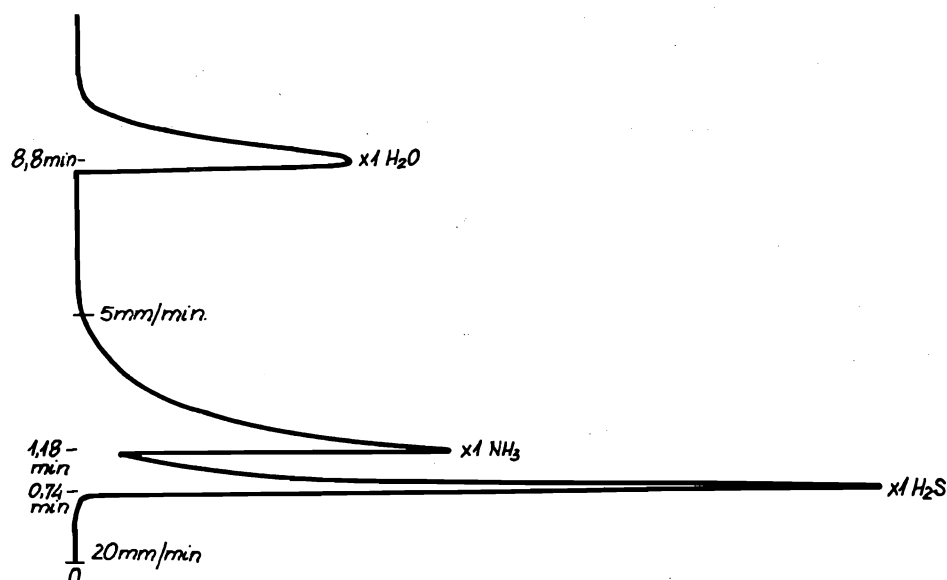


Fig. 1

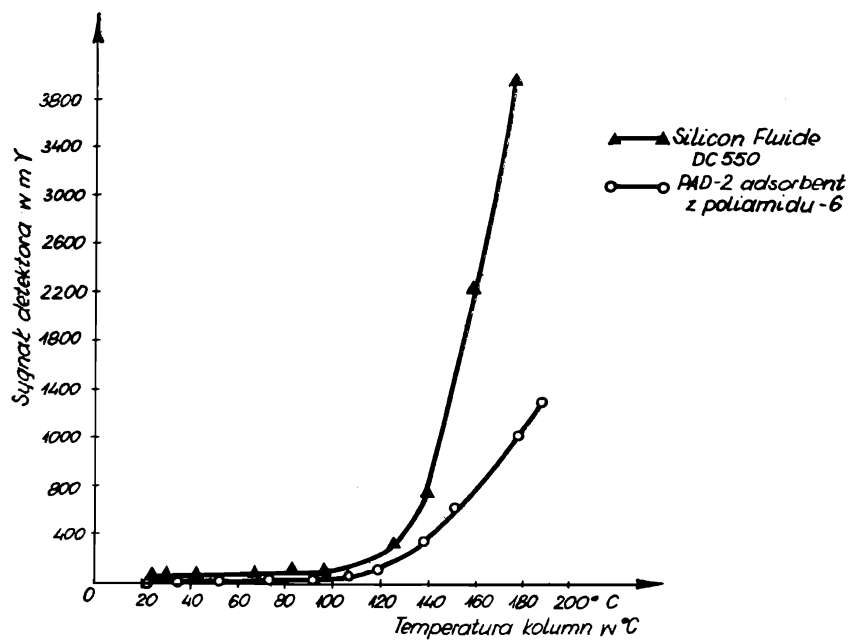


Fig. 5

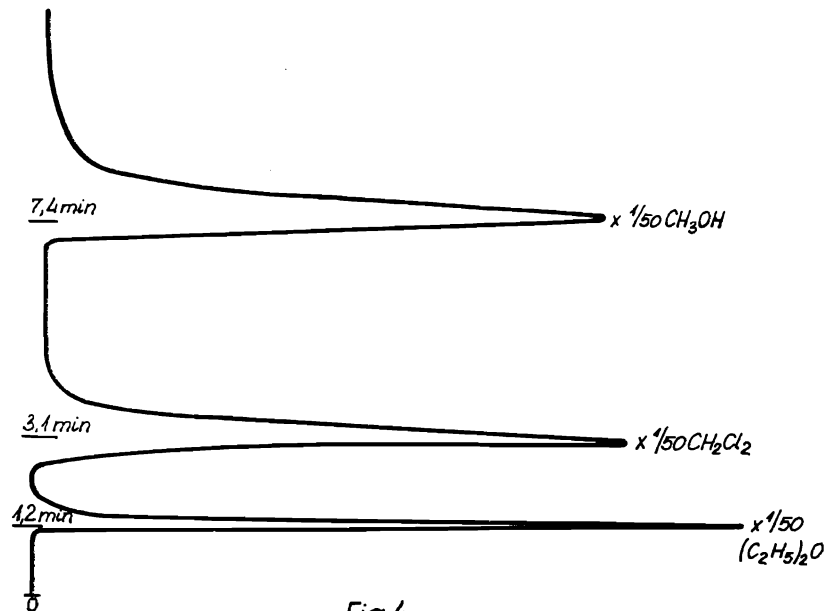


Fig. 4