



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 25.08.79 (P. 217942)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 27.03.81

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1985

Int. Cl.³

B01D 15/08

G01N 31/08

//C07C 76/04

Twórcy wynalazku: Andrzej Kotarski, Tadeusz Krasiejko

Uprawniony z patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa
(Polska)

Sposób rozdzielania produktów nitrowania chlorobenzenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób rozdzielania produktów nitrowania chlorobenzenu, zawierających izomery mononitrochlorobenzenu, chlorobenzenu i nitrobenzen metodą chromatografii gazowej.

Znany jest, z opracowania Zielińskiego W. L. i innych (J. Chromatogr., 30, 77, 1967) sposób rozdzielania nitrochlorobenzenu metodą chromatografii gazowej przy zastosowaniu jako wypełnienia kolumny chromatograficznej 4% polimeru fluoroalkilosiłoksanowego (QF 1) naniesionego na chromosorb G, myty kwasem i silanizowany dwumetylochlorosilanem (AW, DMCS), o uziarnieniu 0,175–0,147 mm.

Znany jest również z opracowania Olaha G. A. i współpracowników (J. Am. Chem. Soc., 83, 4581, 1961) sposób rozdzielania izomerów nitrochlorobenzenu, polegający na zastosowaniu chromatografii gazowej, przy użyciu jako wypełnienia kolumny chromatograficznej glikolu polipropylenowego (UCON LB 500 X), osadzonego na diatomicie.

Jako gaz nośny stosowano wodór z szybkością przepływu 60 cm³/minutę. Temperatura kolumny 180°C. Bombach K. (Anal. Chem., 33, 29, 1961) w celu rozdzielania izomerów nitrochlorobenzenu zbadał szereg faz np.: glikol polietylenowy o ciężarze cząsteczkowym około 1000 (Carbowax 1000), adypinian polidwuwetylenoglikolu i pentaerytrytu (LAC 446), olej metylofenylosilikonowy (Silicon 550), silikon + kwas stearynowy, apiezon L, olej mineralny, fosforan trójkretylu i ftalan dwunonylu. Najlepsze

2

rozdzielenie izomerów uzyskał stosując jako wypełnienie Carbowax 1000 w temperaturze 152°C, przy przepływie wodoru z szybkością 46,2 cm³/minutę. Krasuska E. i Celler W. (J. Chromatogr. 147, 470, 1978) rozdzielili mieszaninę izomerów nitrochlorobenzenu, nitroanilin i fenylenodwuamin metodą chromatografii gazowej stosując jako wypełnienie 3% bursztynianu dwumetanocykloheksanu (LAC 796) osadzonym na Gas Chrom 0,248–0,175 mm. Temperatura kolumny programowana: 140° przez 22 minuty, następnie wzrost do 215° z przyrostem temperatury 16°/minutę. Jako gaz nośny stosowano argon z szybkością przepływu 60 cm³/minutę. Według tak prowadzonych sposobów albo nie uzyskano całkowitego rozdzielania izomerów, szczególnie orto od para lub czas wykonania oznaczania był długi, ograniczający wykorzystanie metody dla celów praktycznych.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że można uzyskać całkowite rozdzielenie izomerów mononitrochlorobenzenu, chlorobenzenu i nitrobenzen jeśli jako fazę ciekłą, wypełniającą kolumnę chromatograficzną stosuje się poliadypinian glikolu polietylenowego (PEGA) w ilości 1–12%, korzystnie 4% i kwas fosforowy w ilości 0,5–2%, korzystnie 1%, osadzone na ziemi okrzemkowej do chromatografii gazowej. Rozdzielanie prowadzi się metodą chromatografii gazowej z kolumną wypełnioną wyżej wymienioną fazą przy szybkości liniowej przepływu gazu nośnego, korzystnie azotu w granicach 250–1000 cm³/mi-

nutę, to jest przy średnicy kolumny około 3 mm, 20 do 100 cm³/minutę, w temperaturze 100—180°C, korzystnie 130°C. Jako wzorec wewnętrzny do ewentualnego oznaczania ilościowego izomerów można stosować metamononitrotoluen.

Sposób według wynalazku pozwala na szybkie ilościowe określenie zawartości izomerów mononitrochlorobenzenu, chlorobenzenu i nitrobenzenu w ich mieszaninie w każdym stosunku poszczególnych składników oraz na wydzielenie czystych składników z ich mieszaniny metodą preparatywnej chromatografii gazowej.

Wynalazek może mieć zastosowanie praktyczne do kontroli procesu nitrowania chlorobenzenu przez określanie składu mieszaniny nitrowych pochodnych chlorobenzenu, chlorobenzenu i nitrobenzenu w każdym stadium tego procesu oraz do kontroli jakości poszczególnych izomerów mononitrochlorobenzenu.

Przykład: W kolbie miarowej pojemności 10 cm³ odważa się próbkę mieszaniny produktów nitracji chlorobenzenu w ilości 1,0 g a następnie dodaje się 0,30 g metamononitrotoluen. Roztwór w kolbie dopełnia się acetonem do kreski i starannie miesza. Około 1 mm³ tak przygotowanego roztworu podaje się na kolumnę chromatograficzną i chromatografuje w następujących warunkach pracy chromatografu gazowego: kolumna ze stali kwasoodpornej lub ze szkła borokrzemowego długości 2 m, średnicy wewnętrznej 3 mm, wypełniona 4% poliadypinianu glikolu polietylenowego (PEGA) + 1% kwasu fosforowego osadzonych na przemytym kwasem i silanizowanym chromosorbie W o uziarnieniu 0,175—0,147 mm. Temperatura kolumny 130°, temperatura dozownika 220°, temperatura detektora 220°. Detektor jonizacyjno-płomieniowy. Gaz nośny azot o szybkości przepływu 30 cm³/minutę.

Uzyskana w tych warunkach rozdzielczość par izomerów meta/para i orto/para wynosiła odpo-

wiednio 1,9 i 2,0. Czas rejestracji chromatogramu 40 minut. Dla szybszego wykonania analizy można stosować te same warunki pracy chromatografu podwyższając jedynie temperaturę kolumny do 140°. Czas rejestracji chromatogramu wynosił wtedy 20 minut, a rozdzielczość izomerów meta/para i orto/para zmniejszyła się nieznacznie do odpowiednio 1,6 i 1,9.

Wyniki rozdzielania jakościowego badanej mieszaniny ilustruje chromatogram przedstawiony na rysunku. Po zidentyfikowaniu stwierdzono następującą kolejność ukazywania się pików: 1) chlorobenzen, 2) nitrobenzen, 3) metanitrotoluen — wzorec wewnętrzny, 4) metanitrochlorobenzen, 5) paranitrochlorobenzen, 6) ortonitrochlorobenzen.

Z otrzymanego chromatogramu można określić skład jakościowy badanej próbki, przy czym zawartości procentowe poszczególnych składników mieszaniny oblicza się ze stosunku powierzchni lub wysokości pików oznaczanego składnika i wzorca wewnętrznego i odważonych mas badanej substancji i wzorca wewnętrznego według ogólnie stosowanych wzorów obliczeniowych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób rozdzielania produktów nitrowania chlorobenzenu, stanowiących mieszaniny chlorobenzenu, nitrobenzenu, orto-, meta- i paranitrochlorobenzenu oraz ponadto zawierających metanitrotoluen, metodą chromatografii gazowej, **znamienny tym**, że jako fazę ciekłą wypełniającą kolumnę chromatograficzną stosuje się poliadypinian glikolu polietylenowego w ilości 1—12%, korzystnie 4% i kwas fosforowy w ilości 0,—2%, korzystnie 1%, osadzone na ziemi okrzemkowej do chromatografii gazowej, przy czym rozdzielanie prowadzi się przy szybkości liniowej przepływu gazu nośnego w granicach 250—1000 cm³/minutę, w temperaturze 100—180°C.

