

Note

Hochleistungs-Gaschromatographie an Flüssigkristallglaskapillaren

VIII. Trennung von Alkylbenzenen bis C₉

LADISLAV SOJÁK*

Chemisches Institut, Comenius Universität, Mlynská dolina, CH-2, 842 15 Bratislava (Tschechoslowakei)

GÜNTER KRAUS

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Sektion Chemie, 4020 Halle/Saale (D.D.R.)

und

IVAN OSTROVSKÝ

Chemisches Institut, Comenius Universität, Mlynská dolina, CH-2, 842 15 Bratislava (Tschechoslowakei)

(Eingegangen am 2. Februar 1985)

Die Analyse von Alkylbenzenen ist sowohl in der Industrie als auch für die Bestimmung dieser toxischen Verbindungen in der Umweltanalytik von Bedeutung. Diese Analysenproblematik wurde in zahlreichen Publikationen beschrieben. Schwerpunkte dabei waren die Trennung von Isomeren mit ähnlichen Eigenschaften wie *m*-/*p*-Xylen, resp. die Abtrennung von nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen. Diese Trennprobleme konnten durch Anwendung selektiver Sorbenzien (Benton 34, Flüssigkristalle) oder mit Hochleistungs-Gaschromatographie an Kapillaren gelöst werden. Eine Übersicht über diese Arbeiten wurde von Pawar *et al.*¹ gegeben.

Neueste Ergebnisse zeigten², dass man schnelle Trennungen von ähnlichen Gemischen durch Kombination von hoher Trennleistung der Kapillarsäulen mit optimaler Strukturselektivität von Flüssigkristallen als stationäre Phase erhält. In der vorliegenden Arbeit wurden die Bedingungen für die Trennung von Alkylbenzenen bis C₉ optimiert.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Trennung der Alkylbenzene wurde in Glaskapillaren von 20 bis 50 m Länge und 0,25 mm I.D. mit den mesogenen Phasen 4-*n*-Pentyl-acetophenon-(O-4-*n*-ethyloxybenzoyloxim) (EBO) (K 97, N 112, I); 4-*n*-Pentyl-acetophenon-(O-4-*n*-pen-tyloxybenzoyloxim) (PBO) (K 56, N 93, I); 4-Methoxy-4'-ethoxyazoxybenzen (MEAB) (K 96, N 148, I) (Phasenübergänge in °C, K = kristallin, N = nematisch, I = isotrop), sowie auf apolarer nichtmesogener Phase Squalan untersucht.

Die Kapillaren wurden mit 5%iger Lösung von flüssigkristalliner Phase in Chloroform bzw. mit 10%iger Lösung von Squalan in Hexan mit einer Geschwindigkeit von 1 cm sec⁻¹ dynamisch belegt. Die Messungen wurden mit einem Carlo Erba GI 452 Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor durchgeführt, als Trägergas diente Wasserstoff.

TABELLE I

TRENNFAKTOREN α FÜR KRITISCHE PAARE DER ALKYL BENZENE AN SQUALAN UND AN MESOGENEN PHASEN

Stationäre Phase	Temperatur (°C)	Trennfaktor α	
		<i>p-X/m-X</i>	<i>p-X/ipb</i>
Squalan	80	0,985	0,816
PBO	40	1,067	1,017
EBO	70	1,077	1,064
MEAB	90	1,130	1,192

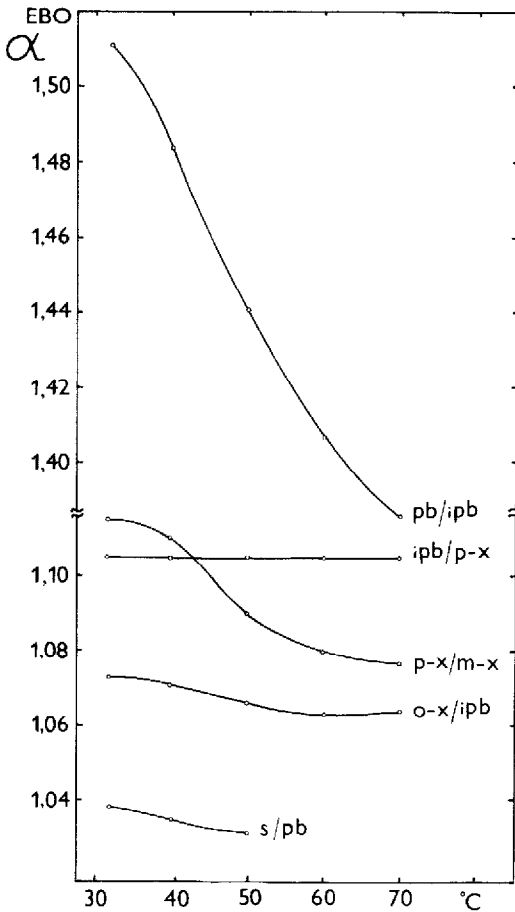


Fig. 1. Abhängigkeit der α -Werte von C₈-C₉ Alkylbenzenpaaren von der Temperatur an EBO; *o-*, *p-*, *m-* = *ortho*-, *para*-, *meta*-Xylen, ipb = Isopropylbenzen, pb = *n*-Propylbenzen, s = Styren.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Tabelle I sind die Selektivitätsfaktoren $\alpha = t'_{R,1}/t'_{R,2}$ für die Isomerenpaare *p*-/*m*-Xylen und *o*-Xylen/Isopropylbenzen auf EBO, PBO, MEAB sowie auf Squalan zusammengestellt. Diese Daten bestätigen den Vorteil von Flüssigkristallen als stationäre Phase für die Trennung von *p*-/*m*-Xylen im Vergleich zu Squalan. Die Ergebnisse zeigen auch, dass die Selektivität von Flüssigkristallen für schnelle Trennungen von Alkylbenzenen bis C₉ optimiert werden muss. Auf MEAB wird Isopropylbenzen zusammen mit *m*-Xylen eluiert und auf PBO Isopropylbenzen mit *o*-Xylen. Die optimale Selektivität für die Trennung dieser Gemische wird an EBO gefunden.

Für die Trennung an Flüssigkristallen ist eine grössere Abhängigkeit der Selektivität von der Temperatur erkennbar, die höchste Selektivität erreicht man bei der niedrigstmöglichen Temperatur im unterkühlten Bereich. In Fig. 1 ist die Abhängigkeit der Selektivität α von kritischen Paaren wie *p*-/*m*-Xylen, *o*-Xylen/Isopropylbenzen, Styren/*n*-Propylbenzen auf EBO in Abhängigkeit von der Säulentemperatur (unterkühlbarer Bereich 70–32°C) dargestellt. Mit Erniedrigung der Temperatur der Säule nehmen die α -Werte für alle genannten Paare und auch die Retentionsunterschiede zwischen den Paaren mit abnehmender Temperatur stark zu; der α -Wert für das Paar *o*-Xylen/Isopropylbenzen ändert sich mit der Temperatur nicht. Das zeigt den Vorteil für Trennungen bei niedrigen Temperaturen, wobei im unteren Bereich ($\approx 30^\circ\text{C}$) die beginnende Kristallisation des PBO erkennbar ist.

Die optimierte Trennung der untersuchten Alkylbenzene bis C₉ in einer Glaskapillare von 48 m Länge und 0,25 mm I.D. mit EBO bei 40°C zeigt Fig. 2. Die Effektivität dieser Kapillarsäule für Styren bei 50°C, Kapazitätsverhältnis $k = 2,1$,

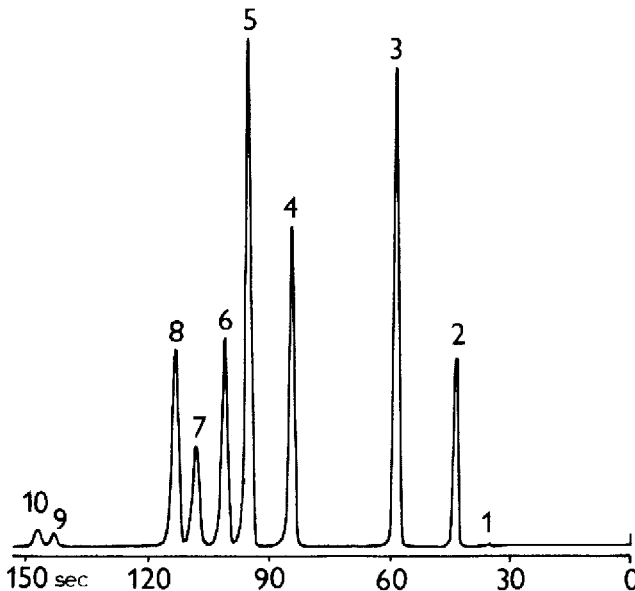


Fig. 2. Trennung der Alkylbenzene bis C₉ an EBO bei 40°C. 1 = Methan, 2 = Benzol, 3 = Toluol, 4 = Ethylbenzol, 5 = *m*-Xylen, 6 = *p*-Xylen, 7 = Isopropylbenzol, 8 = *o*-Xylen, 9 = *n*-Propylbenzol, 10 = Styren.

Eingangsdruck 0,1 MPa H_2 , lineare Geschwindigkeit $\bar{u} = 40 \text{ cm sec}^{-1}$ betrug 106 000 theoretische Böden. Bei 40°C, einem Eingangsdruck von 0,3 MPa H_2 und $\bar{u} = 135 \text{ cm sec}^{-1}$ sowie $k_s = 3,2$ beträgt die Effektivität nur 25 000 theoretische Böden. Die Abbildung zeigt, dass unter diesen Bedingungen eine schnelle Basislinientrennung aller Alkylbenzene bis C_8 sowie von Isopropylbenzen, *n*-Propylbenzen und Styren in etwa 150 sec erzielt werden kann. Bei einer optimalen Trägergasgeschwindigkeit $\bar{u} = 30 \text{ cm sec}^{-1}$ H_2 konnte eine ähnliche Trennung an einer Glaskapillare von nur 18 m Länge und 0,25 mm I.D. erreicht werden. Das Trennproblem *n*-Propylbenzen/Styren konnte mit Flüssigkristallen in gepackter Säule nicht gelöst werden².

Die mittlere Polarität von EBO ist die Ursache, dass sich die Retention der Alkylbenzene um ungefähr 2 C-Atome selektiv gegenüber Alkanen mit korrespondierender C-Zahl verschiebt, z.B. wird bei 40°C *p*-Xylen zusammen mit *n*-Dekan eluiert.

DANK

Die Autoren danken Dr. W. Weissflog (Halle, D.D.R.) und Prof. M. S. Vighdergauz (Kuibyshev, U.d.S.S.R.) für die Überlassung der Flüssigkristalle.

LITERATUR

- 1 P. P. Pawar, K. P. Naikwadi, S. M. Likhite, B. V. Bapat und B. B. Ghatge, *J. Chromatogr.*, 245 (1982) 57.
- 2 L. Soják, G. Kraus, P. Farkaš und I. Ostrovský, *J. Chromatogr.*, 249 (1982) 29.