

Sposób analizy związków polarnych i nietrwałych termicznie z zastosowaniem chromatografii gazowej

Przedmiotem wynalazku jest nowy sposób analizy związków polarnych i nietrwałych termicznie w chromatografii gazowej z pominięciem etapu derywatywacji próbki.

Wiele związków organicznych nie wykazuje odpowiednich właściwości fizykochemicznych, aby możliwe było ich bezpośrednie oznaczanie przy użyciu techniki chromatografii gazowej sprzężonej z różnym typem detekcji. Przykładem takiej grupy związków są monoestry kwasu ftalowego, które zbudowane są z pierścienia aromatycznego do którego podstawiona jest grupa estrowa (-COOR) oraz grupa karboksylowa (-COOH) w położeniu „orto”. Asymetria w rozkładzie chmury elektronowej sprawia, że związki te mają charakter polarny i są termicznie niestabilne.

Stosując klasyczne warunki pracy (sposób analizy) dozownika chromatografu gazowego, w trybie bez podziału strumienia, monoestry częściowo rozpadają się do bezwodnika ftalowego i węglowodorów łańcuchowych. Przy czym, procent cząsteczek monoftalanów ulegających rozpadowi rośnie wraz z temperaturą dozownika.

Według dostępnej literatury naukowej, w przypadku monoftalanów, niezbędny jest proces przekształcenia tych związków w pochodną na drodze reakcji estryfikacji w celu obniżenia ich temperatury wrzenia oraz polarności, co umożliwia zastosowanie techniki chromatografii gazowej.

Derywatywacja to chemiczny proces przekształcenia badanego związku w pochodną. Dzięki temu, nadaje mu się szereg nowych cech fizycznych i chemicznych, np.: można obniżyć temperaturę wrzenia oraz polarność oznaczanego związku. W ten sposób staje się możliwe przeprowadzenie analizy za pomocą chromatografii gazowej, charakteryzującej się bardzo dużym potencjałem rozdzielczym. Proces przekształcania w pochodną wiąże się ze zwiększeniem czaso- i pracochłonności oraz stosowania odczynników chemicznych, często toksycznych. Dlatego też, powinien dotyczyć jedynie takich przypadków w których nie ma innej możliwości oznaczenia analitu lub gdy konieczna jest poprawa czułości i selektywności oznaczenia.

Zaproponowany mechanizm - warunki analizy klasycznego dozownika z/bez podziału strumienia (ang. split/splitless injection) umożliwia wyeliminowanie etapu derywatywacji oraz zapewnia efektywne odparowanie próbki, a dostarczane jednocześnie ciepło nie powoduje degradacji termicznej związków. Wynalazek może być zastosowany do oznaczania innych związków organicznych o charakterze polarnym i nietrwałych termicznie bez uwzględniania etapu derywatywacji w protokole analitycznym. Pozwala to na skrócenie czasu analizy, redukcję ryzyka zanieczyszczenia próbek, zmniejszenie ilości toksycznych odpadów i ograniczenie zużycia rozpuszczalników organicznych. Proponowany mechanizm sprawia, że metoda oznaczeń jest szybka, prosta, powtarzalna i przydatna w badaniach różnorodnych próbek techniką chromatografii gazowej w różnych obszarach działalności gospodarczej i nauki.

Dzięki temu, uproszczono procedurę analityczną poprzez eliminację jednego etapu przed oznaczeniem jakościowym i ilościowym, a także zmniejszono ryzyko popełnienia błędu. Zaproponowany sposób rozwiązuje problemy i ograniczenia techniki chromatografii gazowej, co czyni ją odpowiednią i wskazaną do oznaczania termicznie nietrwałych i polarnych związków organicznych.

Celem niniejszego wynalazku jest dostarczenie nowych warunków pracy dozownika chromatografu gazowego do oznaczania związków polarnych i nietrwałych termicznie, do zastosowania w technikach chromatografii gazowej do oznaczania związków o różnych właściwościach fizykochemicznych. Nieoczekiwanie problem ten został rozwiązany w istotnym stopniu w niniejszym wynalazku.

Przedmiotem wynalazku jest sposób pracy dozownika chromatografu gazowego do oznaczania związków polarnych i nietrwałych termicznie w chromatografii gazowej gdzie próbkę związków wprowadza się do dozownika w temperaturze 180-200°C, utrzymując ciśnienie 160-180 kPa.

Sposób gdzie temperatura w dozowniku korzystnie wynosi 190°C.

Sposób gdzie ciśnienie w dozowniku korzystnie wynosi 170 kPa.

Sposób gdzie próbkę stanowią związki polarne i nietrwałe termicznie wybrane spośród monoestrów kwasu ftalowego: monoestru metylu, etylu, butylu oraz 2-etyloheksylu.

Zaletą nowych warunków pracy dozownika jest eliminacja etapu derywatywacji i prowadzenie chromatografii gazowej.

Określenia stosowane powyżej oraz w opisie i zastrzeżeniach patentowych, mają następujące znaczenie:

Związki organiczne o charakterze polarnym i niestabilnym termicznie – oznaczają związki, które w klasycznych warunkach chromatograficznych ulegają degradacji.

Sposób analizy związków polarnych i nietrwałych termicznie z zastosowaniem chromatografii gazowej – oznacza nowe warunki pracy dozownika chromatografu gazowego do oznaczania związków polarnych i nietrwałych termicznie w chromatografii gazowej.

Opis figur:

Fig.1 – przedstawia chromatogram dla mieszaniny 4 monoftalanów (100 ng w 2 μ l nastrzyku) uzyskany w klasycznych warunkach pracy dozownika GC, tryb pracy dozownika: bez podziału strumienia, czas dozowania 1 min., temp. dozownika 250 °C; pik chromatograficzny o czasie retencji $t_r = 7,9$ min odpowiada grupie 2-etyloheksylowej (2-EH), dla $t_r = 9,8$ min bezwodnikowi ftalowemu (BP)

Fig.2 – przedstawia chromatogram dla mieszaniny 4 monoftalanów (100 ng w 2 μ l nastrzyku) uzyskany w proponowanych warunkach pracy dozownika GC, tryb pracy dozownika: bez podziału strumienia, czas dozowania 1 min., temp. dozownika 190 °C, ciśnienie w dozowniku 170 kPa; pik chromatograficzny o czasie retencji $t_r = 12,4$ min odpowiada monoestrowi metylu (MMP), $t_r = 13,0$ min monoestrowi etylu (MEP), $t_r = 14,9$ min butylu (MBP) oraz $t_r = 20,9$ min 2-etyloheksylu (MEHP).

Fig.3 – przedstawia wpływ zmiany ciśnienia w dozowniku (największa intensywność w

zakresie 160 – 180 kPa)

Fig.4 – przedstawia wpływ zmiany temperatury w dozowniku (największa intensywność w zakresie 180 – 200 °C).

Wynalazek ilustruje następujący przykład wykonania, niestanowiący jego ograniczenia

Przykład:

Wynalazek omówiono na przykładzie oznaczania monoestrów kwasu ftalowego: monoestru metylu, etylu, butylu oraz 2-etyloheksylu. Asymetria w rozkładzie chmury elektronowej sprawia, że związki te mają charakter polarny i są termicznie niestabilne. Według dostępnej literatury naukowej, w przypadku monoftalanów, niezbędny jest proces przekształcenia tych związków w pochodną na drodze reakcji estryfikacji w celu obniżenia ich temperatury wrzenia oraz polarności, a także likwidacji termo labilności, co umożliwi zastosowanie techniki chromatografii gazowej (ang. gas chromatography, GC) [1-5] do oznaczania w/w związków.

Stosując klasyczne warunki pracy dozownika, w trybie bez podziału strumienia, monoestry częściowo rozpadają się do bezwodnika ftalowego (BP) i węglowodorów łańcuchowych (Fig. 1). Przy czym, procent cząsteczek monoftalanów ulegających rozpadowi rośnie wraz z temperaturą dozownika.

Wprowadzany do dozownika za pomocą mikrostrzykawki roztwór stanowi mieszaninę polarnego rozpuszczalnika (metanolu), który na skutek słabych oddziaływań elektrostatycznych tworzy otoczkę solwatacyjną wokół polarnych monoestrów kwasu ftalowego. Otoczka solwatacyjna stabilizuje energetycznie cząsteczki monoftalanów. Po wprowadzeniu roztworu monoftalanów do gorącego dozownika (ok. 250 °C), w którym gaz nośny płynie z prędkością ok. 1 cm³/min, a panujące ciśnienie zwykle nie przekracza 62 kPa, następuje proces przechodzenia składników roztworu do fazy gazowej. Pierwszy i w największych ilościach (zgodnie z regułą Gibbsa-Konowalowa) przechodzi metanol (T_w - 65 °C). Gwałtownie odparowujący metanol (ok. 2 µl) powoduje chwilowy wzrost ciśnienia w dozowniku oraz lokalne obniżenie temperatury strumienia gazu nośnego. Zmiana warunków ciśnienia i temperatury utrudnia przechodzenie do fazy gazowej tym cząsteczkom metanolu, które biorą udział w

solwatacji monoftalanów. Jednak część z nich odparowuje, co destabilizuje cząsteczki monoftalanów i prowadzi do ich rozpadu.

Podniesienie ciśnienia w dozowniku do 170 kPa powoduje wzrost przepływu gazu nośnego (2,78 cm³/min) oraz podwyższenie temperatury wrzenia mieszaniny (zgodnie z prawem Clapeyrona) i zmniejszenie szybkości parowania metanolu. Dzięki temu, nie dochodzi do degradacji termicznej monoftalanów (zgodnie z prawem Boyle'a – Mariotte'a). Ponadto, niższa temperatura w dozowniku (190 °C) zapewnia efektywne odparowanie próbki i jednocześnie dostarczane ciepło nie powoduje degradacji termicznej związków. Na Fig. 2 przedstawiono chromatogram uzyskany dla mieszaniny monoftalanów w proponowanych warunkach pracy dozownika.

Na Fig.3, Fig.4 przedstawiono wpływ zmiany ciśnienia i temperatury w dozowniku.

Literatura:

1. A. Ramesh Kumar, P. Sivaperumal, Analytical methods for the determination of biomarkers of exposure to phthalates in human urine samples, *Trends in Analytical Chemistry* 75 (2016) 151–161.
2. Noushin Rastkaria, Reza Ahmadkhaniha, Magnetic solid-phase extraction based on magnetic multi-walled carbon nanotubes for the determination of phthalate monoesters in urine samples, *Journal of Chromatography A* 1286 (2013) 22–28.
3. Miok Kim, Na Rae Song, Jong-Ho Choi, Jeongae Lee, Heesoo Pyo, Simultaneous analysis of urinary phthalate metabolites of residents in Korea using isotope dilution gas chromatography–mass spectrometry, *Science of the Total Environment* 470–471 (2014) 1408-1413.
4. Tatsuhiko Niino, Tohru Ishibashi, Takeshi Itho, Senzo Sakai, Hajimu Ishiwata, Takashi Yamada, Sukeo Onodera, Simultaneous determination of phthalate di- and monoesters in poly(vinylchloride) products and human saliva by gas chromatography–mass spectrometry, *Journal of Chromatography B* 780 (2002) 35–44.
5. Mir Ali Farajzadeh, Nina Nouri, Parisa Khorram, Derivatization and microextraction methods for determination of organic compounds by gas chromatography, *Trends in Analytical Chemistry* 55 (2014) 14–23.

6. Kristi Sellers, Why Derivatize? Improve GC Separations with Derivatization, Lit. Cat.# CFTS1269, Restek (<https://www.restek.com/pdfs/CFTS1269.pdf>).
7. Wolfgang Gries, Dietmar Ellrich, Katja Küpper, Birgit Ladermann, Gabriele Leng, Analytical method for the sensitive determination of major di-(2-propylheptyl)-phthalate metabolites in human urine, *Journal of Chromatography B*, 908 (2012) 128–136.
8. Martyna Rompa, Ewa Kremer, Bogdan Zygmunt, Derivatisation in gas chromatographic determination of acidic herbicides in aqueous environmental samples, *Anal Bioanal Chem* 377 (2003) 590–599.