

**Agata MICIAK, Malwina MOMOTKO, Maksymilian PLATA-GRYL,
Grzegorz BOCZKAJ***

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej
ul. Gabriela Narutowicza 11/12 80-233 Gdańsk, Poland

*Autor do korespondencji, e-mail: grzegorz.boczka@gmail.com

Badania właściwości asfaltenowej fazy stacjonarnej do rozdzielania mieszanin związków optycznie czynnych techniką chromatografii gazowej

Streszczenie: W pracy przedstawiono wyniki badań nad możliwością zastosowania asfaltenów jako chiralnej fazy stacjonarnej do chromatografii gazowej. Wyniki uzyskane dla fazy asfaltenowej porównano z wynikami uzyskanymi poprzez zastosowanie komercyjnie dostępnej chiralnej fazy stacjonarnej. Badania wykazały, że frakcja asfaltenowa posiada właściwości umożliwiające uzyskanie rozdzielania mieszanin związków optycznie czynnych.

Słowa kluczowe: asfalteny, chiralne rozdzielanie, chiralne fazy stacjonarne (CSP), chromatografia gazowa (GC)

The research on properties of asphaltene stationary phase to separate mixtures of optically active compounds with the use of gas chromatography technique

Abstract: The paper presents a results of research on the possibility of application of asphaltenes as a chiral stationary phase for gas chromatography. The results obtained for asphaltene stationary phase were compared with results obtained using a commercially available chiral stationary phase. The research showed that asphaltene fraction has properties allowing to separate mixtures of optically active compounds.

Keywords: asphaltenes, chiral separation, chiral stationary phases (CSP), gas chromatography (GC)

1. Wstęp (Introduction)

Chromatografia gazowa (GC) od lat jest stosowana do rozdzielania mieszanin związków optycznie czynnych. Wysoka sprawność kolumn kapilarnych oraz duża dostępność komercyjnych faz stacjonarnych pozwoliła na opracowanie szeregu aplikacji [1, 2, 3]. Asfalteny to grupa substancji wchodzących w skład surowej ropy naftowej, stanowiących policykliczne węglowodory aromatyczne wraz z przyłączonymi, w sposób peryferyjny, łańcuchami alifatycznymi. Ze względu na występowanie w składzie cząsteczek o zróżnicowanej strukturze i złożonej budowie, w tym cząsteczek zawierających asymetryczne atomy węgla, uzasadnione jest oczekiwanie specyficznych oddziaływań, które mogą stanowić o zdolności asfaltenów do rozdzielania mieszanin związków optycznie czynnych. W 2016 roku wykazano przydatność asfaltenów jako faz stacjonarnych do GC [4].

W pracy opisano badania wykonane w celu sprawdzenia zdolności asfaltenowych faz stacjonarnych do rozdzielania mieszanin związków optycznie czynnych.

2. Część eksperymentalna (*Experimental*)

2.1. Materiały (*Materials*)

W pracy korzystano z następujących odczynników:

- substancje wzorcowe (Sigma-Aldrich, USA):
 - (R)-(-)-2-butanol,
 - (S)-(+)-2-butanol,
 - (R)-2-aminoheksan,
 - (S)-2-aminoheksan,
 - (R)-(+)- α -metylobenzyloamina,
 - (S)-(-)- α -metylobenzyloamina,
 - (R)-(-)-2-aminoheptan,
 - (S)-(+)-2-aminoheptan,
 - (R)-(+)-1,1,1-trifluoroheptan-2-ol,
 - (S)-(-)-1,1,1-trifluoroheptan-2-ol,
- disiarczek węgla - CS₂ (czystość do GC, Chempur),
- 1-metylo-2-pirolidon - NMP (czystość do analizy, Chempur),
- fazy stacjonarne:
 - asfalteny wyizolowane z asfaltu drogowego 20/30 (Lotos Asflat sp. z o. o.) (sposób przygotowania fazy stacjonarnej i kolumny chromatograficznej – pakowanej opisano w wcześniejszej pracy [4]),
 - Astec CHIRALDEX B-DA (Sigma-Aldrich, USA),
- gazy techniczne:
 - azot czystość 5,0 N (Linde Gas, Polska),
 - powietrze z generatora tzw. zerowego powietrza (Perkin Elmer) czystość 5,0 N,
 - wodór czystość 5,5 N z generatora wodoru (Perkin Elmer).

2.2. Aparatura (*Instruments*)

Podczas wykonywania badań korzystano z następującej aparatury:

- Chromatograf gazowy Clarus 500 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) oraz automatycznym podajnikiem próbek (Perkin Elmer, USA), oprogramowanie: TotalChrom 6.3 (Perkin Elmer, USA),
- Chromatograf gazowy Clarus 580 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) oraz automatycznym podajnikiem próbek (Perkin Elmer, USA), oprogramowanie: TotalChrom 6.3 (Perkin Elmer, USA),
- Generator wodoru PGX-H2 500 (Perkin Elmer, USA),
- Generator tzw. zerowego powietrza (ang. *Zero Air Generator*) N-GC3000 (Perkin Elmer, USA).

2.3. Metody postępowania (*Methods*)

Przygotowanie roztworów (Preparation of the solutions)

Roztwory wzorcowe do analizy chromatograficznej sporządzono poprzez rozpuszczenie analizowanego związku chemicznego w roztworze disiarczku węgla bądź w roztworze 1-metylo-2-pirolidonu (NMP). Skład poszczególnych mieszanin przedstawiono w tabeli 1.

Ze względu na przeprowadzenie analizy chromatograficznej z wykorzystaniem dwóch chromatografów gazowych – z kolumną pakowaną oraz kapilarną, sporządzono dwa zestawy roztworów wzorcowych.

Pobrano po 1 ml każdej sporządzonej próbki, a następnie umieszczono w fiolkach posiadających membranę, przystosowanych do automatycznych podajników próbek stosowanych chromatografów gazowych. Do każdego zestawu próbek przygotowano dodatkowe fiołki zawierające po 1 ml czystych rozpuszczalników - disiarczku węgla oraz NMP.

Tabela 1. Dane dotyczące mieszanin wzorcowych sporządzonych w celu analizy chromatograficznej.
 Table 1. Data concerning standard mixtures dispensed for chromatographic analysis.

Numer roztworu	Analizowany związek chemiczny (analit)	Objętość analitu [ml]	Rozpuszczalnik	Objętość rozpuszczalnika [ml]
1	(R)-(-)-2-butanol	0,02	NMP	10
2	(S)-(+)-2-butanol	0,02	NMP	10
3	(R)-2-aminoheksan	0,02	CS ₂	10
4	(S)-2-aminoheksan	0,02	CS ₂	10
5	(R)-(+)- α -metylobenzyloamina	0,02	CS ₂	10
6	(S)-(-)- α -metylobenzyloamina	0,02	CS ₂	10
7	(R)-(-)-2-aminoheptan	0,02	CS ₂	10
8	(S)-(+)-2-aminoheptan	0,02	CS ₂	10
9	(R)-(+)-1,1,1-trifluoroheptan-2-ol	0,02	CS ₂	10
10	(S)-(-)-1,1,1-trifluoroheptan-2-ol	0,02	CS ₂	10

Warunki analizy
 (Chromatographic conditions)

W tabelach przedstawiono warunki pracy aparatów GC, odpowiednio wyposażonych w kolumnę chromatograficzną z fazą stacjonarną komercyjnie dostępną (Tabela 2) oraz z fazą stacjonarną w postaci frakcji asfaltenowej (Tabela 3).

Tabela 2. Warunki chromatograficzne panujące podczas analizy – faza stacjonarna Astec CHIRALDEX B-DA.

Table 2. Chromatographic conditions during analysis – stationary phase Astec CHIRALDEX B-DA.

Warunki chromatograficzne	
Program temperaturowy	40°C (3min) - 15°C/min - 200°C
Przepływ gazu nośnego - azot	2 ml/min w trybie constant – flow
Przepływ wodoru przez detektor	40 ml/min
Przepływ powietrza przez	450 ml/min
Temperatura detektora FID	220°C
Temperatura dozownika	200°C
Objętość dozowania	0,5 μ l w trybie Split 10:1

Tabela 3. Warunki chromatograficzne panujące podczas analizy – faza stacjonarna: Asfalteny wyizolowane z asfaltu 20/30.

Table 3. Chromatographic conditions during analysis – stationary phase: Asphaltenes isolated from asphalt 20/30.

Warunki chromatograficzne	
Program temperaturowy	40°C (5min) - 10°C/min - 250°C
Program ciśnieniowy	180 kPa (5 min) - 5,7 kPa/min - 300
Przepływ gazu nośnego - azot	około 20 ml/min
Przepływ wodoru przez detektor	40 ml/min
Przepływ powietrza przez	450 ml/min
Temperatura detektora FID	300°C
Temperatura dozownika	350°C
Objętość dozowania	0,5 μ l w trybie Splitless

Opracowanie wyników
 (Data evaluation)

Chromatogramy rejestrowano za pomocą programu TotalChrom 6.3. Na ich podstawie odczytano wartości czasu retencji (t_R) dla poszczególnych składników mieszanin wzorcowych.

3. Wyniki i dyskusja (Results and discussion)

W przypadku związków optycznie czynnych, głównym celem analizy jest sprawdzenie stopnia rozdelenia danej mieszaniny substancji na poszczególne enancjomery – R oraz S. W tym celu dokonano porównania chromatogramów zawierających piki świadczące o obecności poszczególnych enancjomerów w mieszaninie. Aby stwierdzić, że dochodzi do rozdelenia danej mieszaniny na poszczególne składniki – konieczne jest, aby różniły się one wartością czasu retencji. Dokonanie takiego porównania może opierać się na wstępnej, wizualnej ocenie graficznego nałożenia chromatogramów, zawierających piki poszczególnych enancjomerów, a następnie potwierdzeniu stopnia ich nałożenia poprzez porównanie wartości czasu retencji odczytanych dla maksimów tych pików. W ten sposób dokonano opracowania rezultatów otrzymanych w wyniku przeprowadzenia analizy określonych związków optycznie czynnych. W tabeli 4 umieszczono wyniki analizy przeprowadzonej z wykorzystaniem chromatografu gazowego z kapilarną kolumnę chromatograficzną, z fazą stacjonarną CHIRALDEX B-DA. Natomiast w tabeli 5 umieszczono wyniki analizy wykorzystującej fazę stacjonarną na bazie asfaltenów, wypełniającą kolumnę pakowaną.

Tabela 4. Wartości parametrów wynikające z opracowania wyników dla analizy chromatograficznej z wykorzystaniem kolumny kapilarnej, faza stacjonarna: Astec CHIRALDEX B-DA.

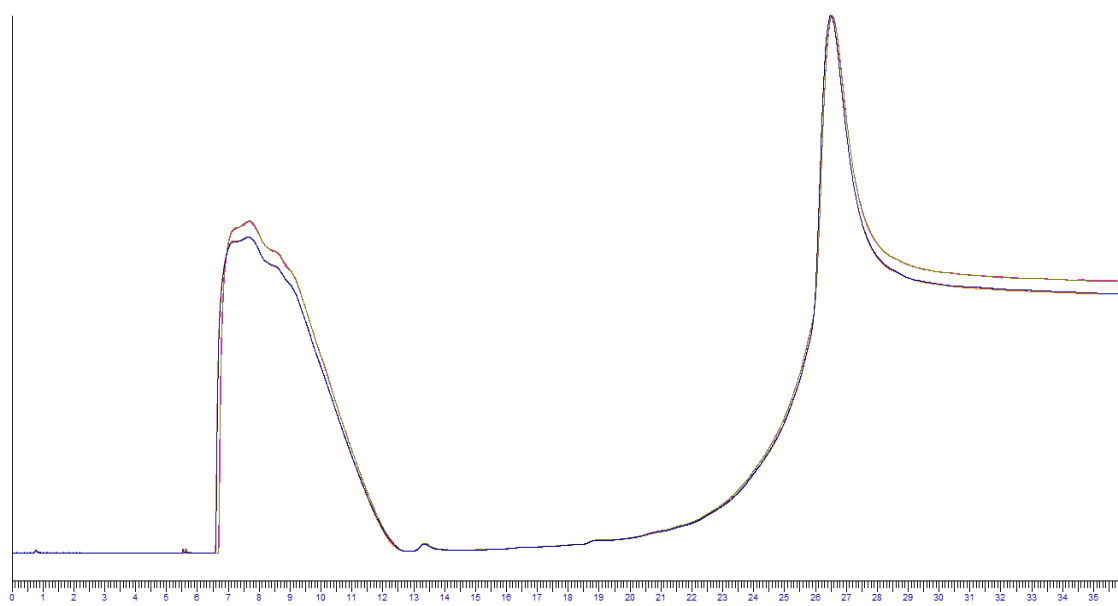
Table 4. The values of parameters from the results of chromatographic analysis with the use of capillary column – stationary phase: Astec CHIRALDEX B-DA.

Nr próbki	Nazwa analizowanego związku	Czas retencji (t_R) [min]	Rozstęp wartości czasu retencji dla każdego związku (t_R) [min]	Zredukowany czas retencji (t'_R) [min]	Współczynnik		Różnica wartości czasu retencji dla pary enancjomerów (Δt_R) [min]
					retencji (k) [-]	selektywności (α) [-]	
1	(R)-(-)-2-butanol	3,52	0,25	2,02	1,34	1,065	0,13
2	(S)-(+)-2-butanol	3,65	0,01	2,15	1,43		
3	(R)-2-aminoheksan	9,92	0,01	8,42	5,61	1,001	0,01
4	(S)-2-aminoheksan	9,91	0,01	8,41	5,60		
5	(R)-(+)- α -metylobenzyloamina	13,36	0,01	11,86	7,90	1,000	0,01
6	(S)-(-)- α -metylobenzyloamina	13,35	0,00	11,85	7,90		
7	(R)-(-)-2-aminoheptan	11,14	0,00	9,64	6,43	1,001	0,01
8	(S)-(+)-2-aminoheptan	11,13	0,00	9,63	6,42		
9	(R)-(+)-1,1,1-trifluoroheptan-2-ol	9,31	0,01	7,81	5,20	1,001	0,01
10	(S)-(-)-1,1,1-trifluoroheptan-2-ol	9,30	0,00	7,80	5,20		

Tabela 5. Wartości parametrów wynikające z opracowania wyników dla analizy chromatograficznej z wykorzystaniem kolumny pakowanej, faza stacjonarna: Asfalteny wyizolowane z asfaltu 20/30.

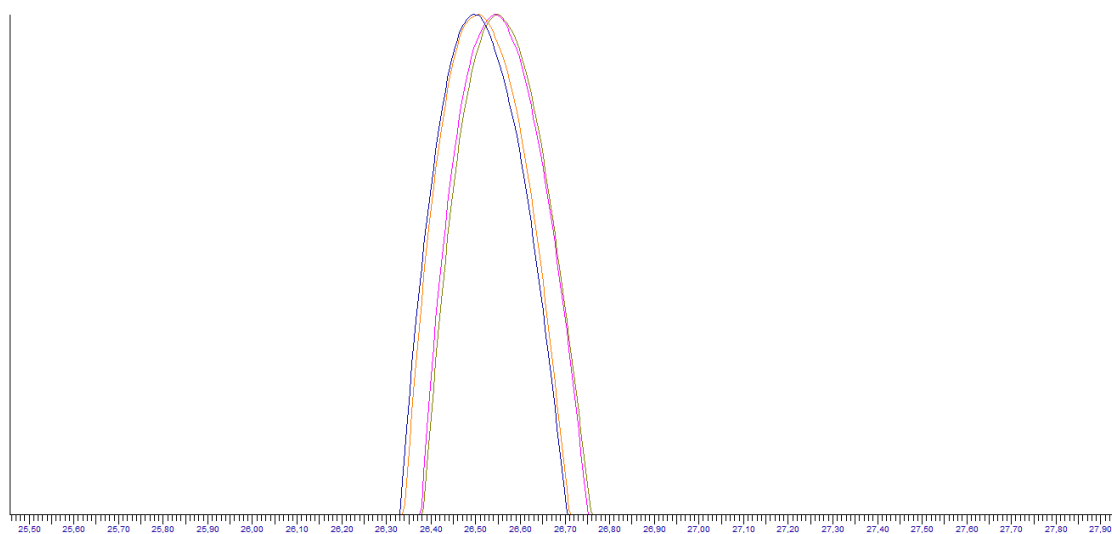
Table 5. The values of parameters from the results of chromatographic analysis with the use of packed column – stationary phase: Asphaltenes isolated from asphalt 20/30.

Nr próbki	Nazwa analizowanego związku	Czas retencji (t_R) [min]	Rozstęp wartości czasu retencji dla każdego związku (t_R) [min]	Zredukowany czas retencji (t'_R) [min]	Współczynnik		Różnica wartości czasu retencji dla pary enancjomerów (Δt_R) [min]
					retencji (k) [-]	selektywności (α) [-]	
1	(R)-(-)-2-butanol	17,41	0,00	16,69	23,18	1,006	0,10
2	(S)-(+)-2-butanol	17,51	0,00	16,79	23,32		
3	(R)-2-aminoheksan	30,65	0,09	29,93	41,56	1,002	0,05
4	(S)-2-aminoheksan	30,60	0,06	29,88	41,50		
5	(R)-(+)- α -metylobenzyloamina	33,84	0,01	33,12	45,99	1,020	0,66
6	(S)-(-)- α -metylobenzyloamina	33,18	0,09	32,46	45,08		
7	(R)-(-)-2-aminoheptan	27,85	0,01	27,13	37,67	1,002	0,07
8	(S)-(+)-2-aminoheptan	27,78	0,00	27,06	37,58		
9	(R)-(+)-1,1,1-trifluoroheptan-2-ol	26,51	0,01	25,79	35,81	1,002	0,04
10	(S)-(-)-1,1,1-trifluoroheptan-2-ol	26,55	0,01	25,83	35,87		



Rys. 1. Chromatogram powstały w wyniku nałożenia chromatogramów uzyskanych dla próbek 1,1,1-trifluoroheptan-2-olu.

Fig. 1. Chromatogram formed as a result of applying chromatograms obtained for samples of 1,1,1-trifluoroheptane-2-ol.



Rys. 2. Powiększenie dla maksimum piku widoczne na chromatogramie uzyskanym z nałożenia chromatogramów dla próbek 1,1,1-trifluoroheptan-2-olu przy zastosowaniu asfaltenowej fazy stacjonarnej.

Fig. 2. Enlargement for peak maximums visible on chromatogram obtained from application of chromatograms for samples of 1,1,1-trifluoroheptane-2-ol with the use of asphaltene stationary phase.

Zastosowana kolumna pakowana charakteryzuje się jednak zbyt niską sprawnością, aby uzyskane rozdzielanie można było uznać za zadowalające. W tabeli 5 zaznaczono, poprzez pogrubienie i podkreślenie wartości Δt_R dla par związków chemicznych, dla których ten parametr pozwala przypuszczać, że w przypadku zastosowania kolumny kapilarnej (charakteryzującej się wyższą sprawnością w porównaniu do kolumny pakowanej), zawierającej tę samą fazę stacjonarną, powinno mieć miejsce wyraźne rozdzielanie par enancjomerów. Wygenerowane piki chromatograficzne powinny być wąskie, a ich rozmycie jak najbardziej ograniczone.

Dla badanego zestawu substancji chemicznych uzyskano wartości Δt_R znacznie przekraczające rozstęp wyników dla dwóch powtórzeń analizy tej samej substancji chemicznej, dla 4-ech z 5-ciu par enancjomerów. Warto zauważyć, że Δt_R dla badanej fazy asfaltenowej, wyraźnie wskazuje na rozdzielanie maksimum piku, czego nie stwierdzono dla komercyjnej kolumny kapilarnej z optycznie czynną fazą stacjonarną przy jednakowej (bardzo dobrej w obu przypadkach), powtarzalności wyników analizy.

4. Wnioski końcowe (Conclusions)

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań mające na celu sprawdzenie przydatności asfaltenów jako chiralnej fazy stacjonarnej do rozdzielania związków optycznie czynnych, techniką chromatografii gazowej. Stopień przydatności danej fazy określono na podstawie parametrów uzyskanych z analizy chromatogramów mieszanin enancjomerów poszczególnych związków chemicznych. Wyniki analiz, otrzymane z zastosowaniem nowej asfaltenowej fazy stacjonarnej, odniesiono do rezultatów uzyskanych z analiz przeprowadzonych z wykorzystaniem komercyjnej, chiralnej fazy stacjonarnej CHIRALDEX B-DA.

Badania wykazały, że współczynniki selektywności dla poszczególnych par enancjomerów poddanych analizie z wykorzystaniem frakcji asfaltenowej, mieszczą się w zakresie 1,002 - 1,020 [-]. Wartości te spełniają warunek świadczący o zdolności rozdzielania składników mieszanin racemicznych. Natomiast ze względu na fakt, że są one bardzo bliskie wartości jedności, efekt rozdzielania nie jest w pełni zadowalający. Warto ukierunkować badania na osiągnięcie celu obejmującego zwiększenie wartości współczynnika selektywności, który stanowi o lepszym efekcie rozdzielania. Odnosząc się do analizy przeprowadzonej z wykorzystaniem CHIRALDEX B-DA, wartości współczynników selektywności, w większości przypadków są niższe niż otrzymane z zastosowaniem fazy będącej frakcją asfaltenową. Wartość współczynnika α w przypadku 2-butanolu, dla komercyjnie dostępnej fazy stacjonarnej, wynosi 1,065 [-], co jednocześnie wskazuje możliwość rozdzielania enancjomerów tej substancji. W pozostałych przypadkach, stosując fazę stacjonarną CHIRALDEX B-DA nie osiągnięto satysfakcjonujących różnic pomiędzy wartościami czasu retencji. Ich zakres mieścił się w przedziale 0,01–0,13 [min], z czego skrajnie wysoka wartość odnosi się do jedynej, w tym przypadku, rozdzielonej pary substancji, jaką jest mieszanina racemiczna 2-butanolu.

Przeprowadzone badania w zakresie rozdzielania mieszanin związków optycznie czynnych z wykorzystaniem frakcji asfaltenowych, jako fazy stacjonarnej, wykazały, że istnieje możliwość jej zastosowania w technice chiralnej chromatografii gazowej. Jednak, aby osiągnąć zadowalające rozdzielanie, konieczne jest opracowanie warunków immobilizacji faz asfaltenowych w kolumnach kapilarnych.

Podziękowania (Acknowledgements)

Praca finansowana w ramach realizacji projektu badawczego finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (Program LIDER, edycja V, nr projektu: LIDER/036/573/L-5/13/NCBR/2014) pt. *Badania nad otrzymywaniem i właściwościami sorbentów wytwarzanych z asfaltów.*

5. Literatura (Literature)

1. Y. Xiaoa, Siu-Choon Ng, T.T. Yang Tan, Y. Wang, *Recent development of cyclodextrin chiral stationary phases and their applications in chromatography*, Journal of Chromatography A, 1269 (2012) 64.
2. G. Gubitz, M. G. Schmid, *Chiral Separation by Chromatographic and Electromigration Techniques*, Biopharmaceutics and Drug Disposition, 22 (2001) 291.
3. V. Schurig, *Chiral separations using gas chromatography*, TrAC - Trends in Analytical Chemistry, 21 (2002) 647.
4. G. Boczkaj, M. Momotko, D. Chruszczyk, A. Przyjazny, M. Kamiński, 2016, *Novel stationary phases based on asphaltenes for gas chromatography*, Journal of Separation Science, 39 (2016) 2527.