

Grzegorz BOCZKAJ¹, Marian KAMIŃSKI²

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej
80-233 Gdańsk, ul. Narutowicza 11/12,
e-mail: grzegorz.boczka@gmail.com¹, mknkj@chem.pg.gda.pl²,
tel. (58) 347-17-29

BADANIA KORELACJI RETENCJI Z WŁAŚCIWOŚCIAMI FIZYKOCHEMICZNYMI WYBRANYCH GRUP ORGANICZNYCH ZWIĄZKÓW SIARKI W PODZIAŁOWEJ CHROMATOGRAFII GAZOWEJ

Zastosowanie podziałowej chromatografii gazowej z niepolarną ciekłą fazą stacjonarną pozwala na elucję analitów zgodnie z ich temperaturą wrzenia. Na tej podstawie powstała metoda symulowanej destylacji, w której wykorzystuje się chromatografię gazową i wzorce temperatury wrzenia w postaci n-parafin do wyznaczania krzywych destylacji produktów naftowych. Zależności korelacyjne wynikające z możliwości przewidzenia oddziaływań, a zatem retencji analitów dla określonej grupy związków wykorzystano w budowie modeli obliczenia retencji na podstawie budowy i właściwości fizykochemicznych wielu grup związków.

W niniejszej pracy zbadano możliwość wyznaczenia wzorów korelacyjnych dla obliczania wartości czasu retencji lotnych i średnio lotnych związków siarki (tioli, siarczków, disiarczków, alkilo-tiofenów) na podstawie ich podstawowych własności fizykochemicznych. Zbadano korelację wartości czasu retencji z temperaturą wrzenia oraz masą cząsteczkową analizowanych grup związków siarki. Analizę przeprowadzono dla dwóch programów temperatury.

Stwierdzono wysoką liniową korelację dla n-tioli, siarczków, disiarczków oraz tiofenu i alkilo-tiofenów. Dla zależności wartości czasu retencji od masy cząsteczkowej ($R^2 = 0,9992-0,9181$) oraz od temperatury wrzenia ($R^2 = 1,0-0,9658$). Znaczne odchylenia retencji wykazywały natomiast di-tiole, dla których, korelacja wartości czasu elucji z temperaturą wrzenia nie wykazują zgodności względem innych analizowanych związków oraz wykazują wyższą korelację wartości czasu retencji względem masy cząsteczkowej niż temperatury wrzenia.

WSTĘP

Analityka lotnych związków siarki, stanowi ważny aspekt współczesnej chemii analitycznej [1]. Dotyczy to zarówno zagadnień związanych z ich emisją i wysoką odorowością [2, 3], jak również ich limitowanej zawartości w produktach ropopochodnych (m.in. benzyna, olej napędowy) oraz związanej z tym kontroli procesowej odsiarczania frakcji naftowych [4].

Zastosowanie chromatografii gazowej z selektywną detekcją związków siarki pozwala na szczegółową analizę ich zawartości w analizowanych strumieniach ciekłych lub gazowych. W większości przypadków identyfikacji dokonuje się na podstawie wartości czasu retencji substancji wzorcowych lub indeksów retencji. Niekiedy w identyfikacji wykorzystuje się również spektrometrię mas jako dodatkowe potwierdzenie identyfikacji [5].

Jednocześnie od wielu lat prowadzone są badania nad możliwością dodatkowej identyfikacji, bez konieczności posiadania wszystkich potrzebnych substancji wzorcowych. Wiele prac dotyczy możliwości obliczenia (przewidzenia) retencji na podstawie struktury związków [6, 7], m.in. wielopierścieniowych węglowodorów heterocyklicznych siarki [6, 7, 9, 11], oraz ich właściwości fizykochemicznych. Większość wyników uzyskiwana jest w postaci indeksów retencji [8-11].

W niniejszej pracy zbadano możliwość dodatkowej identyfikacji lotnych związków siarki na podstawie korelacji wartości czasu retencji z właściwościami fizykochemicznymi, tj. temperatura wrzenia i masa cząsteczkowa.

METODYKA

Materiały:

Wykorzystane w pracy odczynniki (n-pentan) i wzorce miały czystość powyżej 96% m/m.

W pracy wykorzystano następujące substancje wzorcowe:

- n-tiole: etanotiol, 1-propanotiol, 1-pentanotiol, 1-heksanotiol, 1-heptanotiol, 1-dekanotiol,
- ditiole: 1,2- etanoditionl, 1,3-propanoditionl, 1,4-butanoditionl.
- siarczki organiczne: siarczek dimetylu, siarczek dietylu, siarczek di(n-propylu), siarczek di(n-butylu).
- disiarczki: disiarczek węgla, disiarczek dimetylu, disiarczek di(n-propylu), disiarczek di(tert-butylu).
- tiofen i alkilotiofeny: 2-metylotiofen, 3-metylotiofen, 2-etylotiofen.

Wyposażenie:

Chromatograf gazowy HP 6890 (Hewlett-Packard, USA) z detektorem PFPD model 5380 (OI Analytical), kolumna kapilarna do chromatografii gazowej 60 m x 0,32 mm x 1,0 µm HP1 (Hewlett-Packard, USA).

Metody postępowania:

Sporządzenie mieszanin wzorcowych

Wykonano szereg mieszanin wzorców związków siarki (zgodnie z analizowanymi grupami związków) w n-pentanie. Mieszaniny sporządzono w wyniku dodania do 10 ml n-pentanu za pomocą mikrostrzykawki 1 µl poszczególnych wzorców siarki, następnie mieszaniny były rozcieńczane w celu uzyskania stężeń związków siarki na poziomie 1 ppm. Mieszaniny wzorców były dozowane do kolumny kapilarnej gazowego chromatografu, w objętości 0,2 µl w trybie „split” 100:1.

Wyznaczenie wartości czasu retencji

Średnie wartości czasu retencji wyznaczono na podstawie pięciu rozdzielań.

Warunki chromatograficzne

Tryb dozowania - split 100:1. Temperatura dozownika 300°C.

Przepływ gazu nośnego: 1,2 ml/min

Program temperatury (1): 40°C utrzymywana 7 minut - przyrost temperatury 25°/min do temperatury końcowej 300°C utrzymywanej 7 minut.

Program temperatury (2): 40°C utrzymywana 7 minut - przyrost temperatury 5°/min do 260°C - przyrost 30°/min do temperatury końcowej 300°C utrzymywanej 5 minut.

Parametry pracy detektora PFPD

Napięcie fotopowielacza – 600 V, Range - 10 μ A/V, Natężenie prądu w zapalniku - 3,1 A

Temperatura detektora - 220°C

Mieszanina w komorze spalania:

- Wodór 21,0 psig
- Powietrze 12,6 psig

Gaz ściankowy:

- Powietrze 14,8 psig

Częstotliwość pracy PFPD – 3,57 Hz

WYNIKI I DISKUSJA

Celem niniejszej pracy było zbadanie możliwości wyznaczenia zależności korelacyjnych wartości czasu retencji od właściwości fizykochemicznych poszczególnych grup związków siarkoorganicznych.

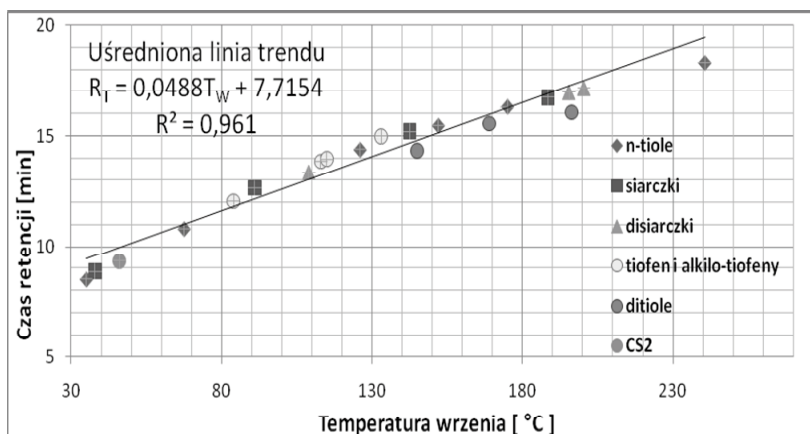
Należy mieć świadomość, że zastosowanie korelacji wartości czasu retencji z masą cząsteczkową związku może mieć jedynie znaczenie uzupełniające względem korelacji z temperaturą wrzenia. Dla izomerów tego samego związku obliczona na podstawie zależności korelacyjnej z masą cząsteczkową wartość czasu retencji będzie taka sama, pomimo że w rzeczywistości osiągalne jest ich pełne rozdzielenie.

W tabeli 1 zestawiono właściwości fizykochemiczne [12] i wyznaczone wartości czasu retencji dla analizowanych związków siarki dla dwóch wykorzystywanych programów temperatury. Jak wynika z otrzymanych wyników, zastosowana w pracy kolumna kapilarna z niepolarną fazą stacjonarną pozwala na elucję analitów zgodnie z ich temperaturą wrzenia. Stwierdzono jednak, w przypadku ditioli, wyjątki od tej reguły.

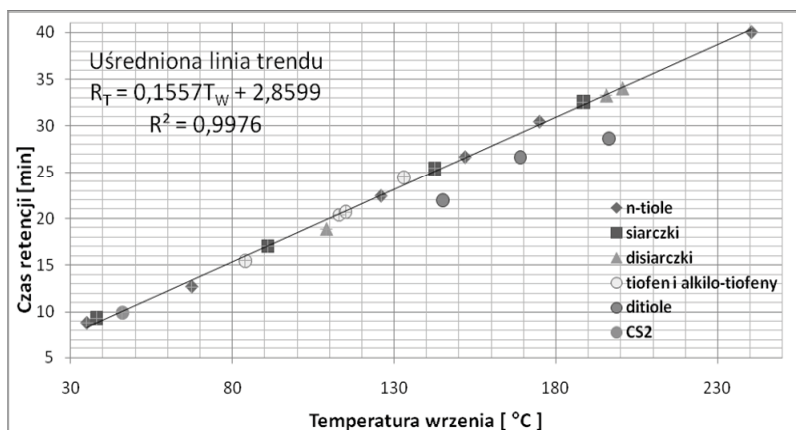
Zastosowane programy temperatury (1) i (2) pozwoliły na elucję wszystkich analizowanych związków przed końcem gradientu temperatury. Dzięki takiemu doborowi programów temperatury czynnikiem różnicującym retencję na kolumnie była jedynie szybkość narostu temperatury - w programie (1) – 5°C/minutę, a w (2) – 25°C/minutę. Na podstawie danych zestawionych w tabeli 1, sporządzono wykresy 1 i 2 – przedstawiające użytkowaną zbieżność wartości czasu retencji z temperaturą wrzenia. Na wykresach widoczne są również odchylenia, które wykazuje retencja ditioli.

Tabela 1. Zestawienie właściwości fizykochemicznych oraz wyznaczonych wartości czasu retencji

Związek	wartość czasu retencji program temperatury (1) R _T [min]	wartość czasu retencji program temperatury (2) R _T [min]	Temperatura wrzenia T _w [°C]	Masa cząsteczkowa M [g/mol]
n-Tiole				
Etanotiol	8,486	8,797	35	62,13
1-propanotiol	10,809	12,671	67,5	76,16
1-pentanotiol	14,375	22,391	126	104,21
1-heksanotiol	15,452	26,618	152	118,24
1-heptanotiol	16,3	30,42	175	132,27
1-dekanotiol	18,299	39,997	240	174,35
Siarczki organiczne				
Siarczek dimetylu	8,845	9,308	38	62,13
Siarczek dietylu	12,644	17,015	91	90,19
Siarczek di(n-propylu)	15,195	25,395	142,5	118,24
Siarczek di(n-butylu)	16,732	32,557	188,5	146,29
Disiarczki organiczne				
Disiarczek dimetylu	13,343	18,848	109	94,2
Disiarczek di(n-propylu)	16,963	33,236	195,5	150,31
Siarczek di(tert-butylu)	17,148	34,008	200,5	178,36
Disiarczek węgla	9,325	9,928	46	76,14
Tiofen i alkilo-tiofeny				
Tiofen	12,051	15,47	84	84,14
2-metylotiofen	13,841	20,371	113	98,17
3-metylotiofen	13,947	20,695	115	98,17
2-etylotiofen	14,977	24,448	133	112,19
Ditiole				
1,2-etanoditiol	14,322	21,974	145	94,2
1,3-propanoditiol	15,539	26,648	169	108,23
1,4-butanoditiol	16,063	28,65	196	122,25



Wykres 1. Zależność wartości czasu retencji od temperatury wrzenia dla analizowanych grup związków siarki. Program temperatury (1).



Wykres 2. Zależność wartości czasu retencji od temperatury wrzenia dla analizowanych grup związków siarki. Program temperatury (2).

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że w przypadku zastosowania mniejszego gradientu temperatury uzyskano lepszą zbieżność wartości czasu retencji z temperaturą wrzenia związków siarkoorganicznych. Jak widać na powyższych wykresach, ditiol wykazują znaczne odchylenia od przewidywanej uniwersalnej własności retencji stosowanej w pracy kolumny z niepolarną ciekłą fazą stacjonarną.

Dla wszystkich związków, poza ditiolami, stwierdzono elucję zgodną z temperaturą wrzenia. Zestawienie kolejności elucji przedstawiono w tabeli 2. W tabeli zamieszczono przedział wartości czasu retencji, w zakresie którego eluowane są ditiol. W pozostałym zakresie kolejność elucji była zgodna z temperaturą wrzenia.

Tabela 2. Zestawienie kolejności elucji analizowanych związków siarki dla programów temperatury (1) i (2)

Związek	T _w [°C]	Program temperatury (1)	Program temperatury (2)
		R _T [min]	R _T [min]
Siarczek di(n-propylu)	142,5	15,195	25,395
1,2-etanoditiol	145	14,322	21,974
1-heksanotiol	152	15,452	26,618
1,3-propanoditiol	169	15,539	26,648
1-heptanotiol	175	16,3	30,42
Siarczek di(n-butylu)	188,5	16,732	32,557
Disiarczek di(n-propylu)	195,5	16,963	33,236
1,4-butanoditiol	196,3	16,063	28,65
Disiarczek di(n-tercbutylu)	200,5	17,148	34,008

Jak wynika z tabeli 2, niezgodność elucji z temperaturą wrzenia występuje dla 1,2-etanoditiolu i 1,4-butanoditiolu. Odchylenia odnotowane dla ditioli wynikają najprawdopodobniej z ich budowy, tj. obecności dwóch polarnych grup umiejscowionych symetrycznie po obu stronach łańcucha węglowego. W wyniku występowania grup -SH, oddziaływania z niepolarną fazą stacjonarną są ograniczone, co skutkuje niższą retencją.

Korelacja wartości czasu retencji z temperaturą wrzenia i masą cząsteczkową poszczególnych grup związków siarki

Analiza danych zestawionych tabeli 1 pozwoliła na zbadanie korelacji własności fizykochemicznych z wartościami czasu retencji.

Jak przedstawiono na wykresach 1 i 2, wartości czasu retencji silnie korelują z temperaturą wrzenia (z analizy wyłączono ditiole). Wypadkowa krzywa wyznaczona na podstawie regresji liniowej dla zależności wartości czasu retencji od temperatury wrzenia analitów może, w zależności od zastosowanego programu temperatury, być opisana równaniem linii prostej:

Program temperatury (1):

$$R_T = 0,0488T_w + 7,7154, \text{ ze współczynnikiem korelacji } R^2 = 0,961,$$

Program temperatury (2):

$$R_T = 0,1557T_w + 2,8599, R^2 = 0,9976$$

Analogiczna analiza wartości czasu retencji z masą molekularną wykazała dużo słabszą korelację:

Program temperatury (1):

$$R_T = 0,079M + 5,1492, R^2 = 0,874$$

Program temperatury (2):

$$R_T = 0,258M - 5,9755, \text{ ze współczynnikiem korelacji } R^2 = 0,95,$$

W tabeli 3 zestawiono wyniki analogicznej analizy, szczegółowo – w rozbiciu na poszczególne grupy związków siarki.

Tabela 3. Porównanie korelacji wartości czasu retencji z temperaturą wrzenia (T_w) i masą cząsteczkową (M) dla poszczególnych grup związków siarki

Grupa związków	Program temperatury (1)		Program temperatury (2)	
	Równanie	R^2	Równanie	R^2
n-Tiole	$R_T = 0,0482T_w + 7,5529$	0,9658	$R_T = 0,1549T_w + 2,9245$	0,9986
	$R_T = 0,0869M + 4,2836$	0,9268	$R_T = 0,2839 M - 8,0936$	0,9905
Siarczki organiczne	$R_T = 0,0524T_w + 7,3318$	0,9745	$R_T = 0,1553T_w + 3,213$	0,9995
	$R_T = 0,0934 M + 3,6165$	0,9641	$R_T = 0,2785 M - 7,9542$	0,9992
Disiarczki organiczne	Bez uwzględniania disiarczku węgla: $R_T = 0,0417T_w + 8,7981$	1	$R_T = 0,166T_w + 0,7586$	1
	Z uwzględnieniem disiarczku węgla: $R_T = 0,0494T_w + 7,3856$	0,9886	$R_T = 0,1574T_w + 2,3165$	0,9986
	Bez uwzględniania disiarczku węgla: $R_T = 0,048 M + 9,0563$	0,9181	$R_T = 0,191 M + 1,7697$	0,9192
	Z uwzględnieniem disiarczku węgla: $R_T = 0,0721 M + 5,203$	0,8683	$R_T = 0,2365 M - 5,5037$	0,9311
Tiofen i alkilo-tiofeny	$R_T = 0,0599T_w + 7,0364$	0,9994	$R_T = 0,1813T_w + 0,0814$	0,9955
	$R_T = 0,1043M + 3,4633$	0,9662	$R_T = 0,3201M - 11,175$	0,9907
Ditiole	$R_T = 0,0336 T_w + 9,5924$	0,9324	$R_T = 0,1288 T_w + 3,8413$	0,9318
	$R_T = 0,0621 M + 8,5903$	0,9499	$R_T = 0,238 M - 0,0022$	0,9494

Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 3 – wartości czasu retencji najsilniej korelują z temperaturą wrzenia analitów, a silniejszą korelację uzyskano dla programu temperatury (2). Wolniejszy narost temperatury pozwala na większe zróżnicowanie retencji poprzez lotność (temperaturę wrzenia) związków.

Tym niemniej dla n-tiole i siarzków organicznych również w przypadku odniesienia wartości czasu retencji do masy cząsteczkowej uzyskano bardzo silną korelację – odpowiednio $R^2 = 0,9905$ i $0,9992$.

Dla disiarczków przeanalizowano korelację z i bez dwusiarczku węgla w serii danych. Wyniki wskazują, że retencja disiarczku nie koreluje z innymi disiarczками. Wynika to najprawdopodobniej z innej budowy cząsteczki – centralnie zlokalizowanego atomu węgla w cząsteczce, a nie, jak ma to miejsce w pozostałych disiarczках, w których centralnie zlokalizowane są dwa atomy siarki. Disiarczki wykazywały również najniższą z analizowanych grup korelację wartości czasu retencji z masą cząsteczkową.

Dla ditioli lepszą korelację uzyskano dla zależności wartości czasu retencji od masy cząsteczkowej, dla programu temperatury (1).

W przypadku uzyskania ściśle liniowej zależności czasu retencji od temperatury wrzenia, z dużym prawdopodobieństwem można przewidzieć/obliczyć z równania linii prostej czas retencji innych związków należących do tej samej grupy czy szeregu homologicznego. Poniżej w tabeli 4 zestawiono analizowane związki, ich własności fizykochemiczne oraz przewidywane wartości czasu retencji. Dla związków z grupy siarzków obliczono wartości czasu retencji zarówno dla symetrycznych siarzków, jak

również dla niesymetrycznych. Wyniki uzyskane dla siarczków niesymetrycznych mogą być obarczone większym błędem w związku z możliwością występowania odstępstw od liniowości retencji w funkcji temperatury wrzenia wyznaczonej dla siarczków symetrycznych – zakres posiadanych substancji wzorcowych nie pozwolił na empiryczną weryfikację tej hipotezy.

Tabela 4. Zestawienie danych fizykochemicznych oraz obliczone wartości czasu retencji

Grupa	Nazwa związku	T wrzenia [°C]	Masa cząst. [g/mol]	R _T na podstawie temp. wrzenia [min]	R _T na podstawie ciężaru cząst. [min]	Różnica pomiędzy obliczoną wartością na podstawie T _w i M [s]
Tiole	1-butanotiol	98	90	(Prog.Temp.1) 12,28 (Prog.Temp.2) 18,10	(1) 12,10 (2) 17,46	10,31 38,84
	1-oktanotiol	198	146	(1) 17,10 (2) 33,59	(1) 16,97 (2) 33,36	7,53 14,33
	1-nonanotiol	220	160	(1) 18,16 (2) 37,00	(1) 18,19 (2) 37,33	1,84 14,33
	1-undekanotiol	-	188	-	(1) 20,62 (2) 45,28	-
Siarczki	Etylometrylo siarczek	66,5	76,16	(1) 10,82 (2) 13,54	(1) 10,73 (2) 13,26	5,19 17,05
	Tert-butylometrylo siarczek	101,5	104,21	(1) 12,65 (2) 18,98	(1) 13,35 (2) 21,07	41,95 125,54
	Siarczek diizopropylu	120	118,24	(1) 13,62 (2) 21,85	X*	-
	Siarczek disec-butylu	165	146,29	(1) 15,98 (2) 28,84	X*	-
	Siarczek diizoamylu	215,35	174,35	(1) 18,62 (2) 36,66	X*	-
	Siarczek dipentylu	210	174,35	(1) 18,34 (2) 35,83	X*	-
	Siarczek diheksylu	230	202,4	(1) 19,38 (2) 38,93	(1) 22,52 (2) 48,41	188,17 568,93
Disiarczki	Dietylo disiarczek	152	122,25	(1) 15,14 (2) 25,99	(1) 14,92 (2) 25,12	12,73 52,27
	Dibutylo disiarczek	331	178,36	(1) 22,60 (2) 55,70	X*	-

* Dla tych związków nie obliczono wartości czasu retencji na podstawie wyznaczonych równań korelacyjnych, ponieważ związki te są izomerami związków, na podstawie których wyznaczono równanie.

Przedstawione wyniki wskazują, w przypadku niektórych związków, na wysoką zbieżność wyznaczonych wartości czasu retencji, szczególnie dla krótszego programu temperatur (1) – w przypadku 1-nonanotolu różnica pomiędzy wartościami wyznaczonymi na podstawie temperatury wrzenia i masy cząsteczkowej związku wyniosła 1,82 s, a etylo-metylo siarczku 5,19 s. Stosunkowo dobrą zbieżność uzyskano dla 1-oktanotolu (7,53 s). W programie temperatury (2) rozbieżności były nieco większe. W obu programach temperatury największą zbieżnością wyników charakteryzowały się te same związki. Największą rozbieżność uzyskano dla siarczku diheksylu (odpowiednio 188,17 s i 568,93 s), co może wynikać z faktu zastosowania ekstrapolacji poza zakres wyznaczonych korelacji.

PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki wskazują na możliwość wykorzystania metod korelacyjnych do dodatkowej identyfikacji analitów. We wszystkich analizowanych grupach związków, za wyjątkiem ditioli, stwierdzono kolejność elucji zgodną z temperaturą wrzenia analitów. W wielu przypadkach przedstawiona metoda dodatkowej identyfikacji może posłużyć jako cenne źródło informacji, np. do analiz GC-MS niezidentyfikowanych związków.

PODZIĘKOWANIA

Autorzy pragną podziękować Zarządowi i Pracownikom Lotos LAB Sp. z o.o. (Grupa LOTOS S.A.) za udostępnienie aparatury do badań.

LITERATURA

1. Pandey S.K., Kim K.H.: A Review of Methods for the Determination of Reduced Sulfur Compounds (RSCs) in Air. *Environ. Sci. Technol.* 2009, 3020 (43).
2. Huber J.F.K., Kenndler E., Reich G., Hack W., Wolf J.: Optimal Selection of Gas Chromatographic Columns for the Analytical Control of Chemical Warfare Agents by Application of Information Theory to Retention Data, *Anal. Chem.*, **65** (1993), 2903-2900.
3. Kim K.H., Jeon E.C., Choi Y.J., Koo Y.S.: The emission characteristics and the related malodor intensities of gaseous reduced sulfur compounds (RSC) in a large industrial complex. *Atmos. Environ.* 2006, 4478 (40).
4. Du H., Ring Z., Briker Y., Arboleda P.: Prediction of gas chromatographic retention times and indices of sulfur compounds in light cycle oil, *Catalysis Today*, **98** (2004), 217-225.
5. Sinninghe Damsté J.S., Kock-Van Dalen A.C., De Leeuw J.W., Schenck P.A.: Identification of homologous series of alkylated thiophenes, thiolanes, thianes and benzothiophenes present in pyrolysates of sulphur-rich kerogens, *J. Chromatogr. A*, **435** (1988), 435-452.

6. Schade T., Andersson J.T.: Speciation of alkylated dibenzothiophenes through correlation of structure and gas chromatographic retention indexes, *J. Chromatogr. A*, 1117 (2006) 206-213.
7. Xua H.Y., Zoub J.W., Jiang Y.J., Hub G.X., Yu Q.S.: Quantitative structure–chromatographic retention relationship for polycyclic aromatic sulfur heterocycles, *J. Chromatogr. A*, 1198 (2008) 202-207.
8. Miller K.E., Bruno T.J.: Isothermal Kovats retention indices of sulfur compounds on a poly(5% diphenyl–95% dimethylsiloxane) stationary phase, *J. Chromatogr.*, 1007 (2003) 117-125.
9. Can H., Dimoglo A., Kovalishyn V.: Application of artificial neural networks for the prediction of sulfur polycyclic aromatic compounds retention indices, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 723 (2005) 183-188.
10. Engkvist O., Borowski P., Bengard A., Karlstrom G., Lindh R., Colmsjo A.: On the Relation between Retention Indexes and the Interaction between the Solute and the Column in Gas-Liquid Chromatography, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 36 (1996), 1153-1161.
11. Mossner S.G., Lopez de Alda M.J., Sander L.C., Lee M.L., Wise S.A.: Gas chromatographic retention behavior of polycyclic aromatic sulfur heterocyclic compounds, (dibenzothiophene, naphtho[*b*]thiophenes, benzo[*b*]naphthothiophenes and alkylsubstituted derivatives) on stationary phases of different selectivity, *J. Chromatogr. A*, 841 (1999) 207-228.
12. www.sigmaaldrich.com