

高温液晶 N, N'-双[对苯基苄叉] α, α' -双对 甲苯胺(简称 BPhBT) 的合成和测定多环 芳烃某些色谱性能评价*

隋振恩 乔介平 刘希荣

(中国科学院山西煤炭化学所)

1890 年, O. Lehmann^[1] 为了描述固态晶体和流动体的介晶态而首先提出了“液晶”这一概念。目前, 已知有几千种有机物当加热其晶态超过熔点时会形成液晶。液晶就是指这样一类物质: 它在一定温度范围内既具有液体的流动性和连续性又具有晶体的各向异性, 它是一类有序流体。

液晶分子定向排列的空间结构使其对芳烃异构体有高选择性, 这一特性迟至二十世纪六十年代初^[2, 3, 4] 在气液色谱上才得到实际应用。至于发展高温液晶用于分离多环芳烃 (PAH) 则在 1975 年 Janini^[5-8] 的工作发表后才引起了人们的重视。

多环芳烃是污染环境的一种重要化学物质, 一切有机物不完全燃烧时均能生成, 其中苯并[a]芘是衡量环境污染的重要指标之一。其实, PAH 中的致癌成份并不限于苯并[a]芘, 其他如苯并蒽[a] (即 1,2 苯并蒽), 苯并萤蒽[b] 等致癌性并不亚于苯并[a]芘。这些致癌物总是和其致癌性很弱的异构体并存, 从而干扰检测。现有检测方法如紫外, 荧光和液体色谱等, 限于其分辨能力, 所以测定这类物质的精确度实际是不够的。高温液晶的应用则弥补了这一缺陷, 检出限量可达 ppb 级。

高温液晶种类已有不少, 其中以 Janini^[6] 合成的 BPhBT 液晶对 PAH 异构体的分辨力和热稳定性较好。

BPhBT 是谢夫碱型液晶, 系由对苯基苯甲醛和 α, α' -双对甲苯胺经缩水反应而得。Janini 是在无水乙醇溶剂中进行的, 反应时间长达五天。后 Strand^[9] 改进此法而采用二甲基甲酰胺 (DMF) 作溶剂, 加入少量无水硫酸钠脱水, 反应时间缩短为 10 小时。

我们则采用了甲苯作溶剂, 无需加入硫酸钠, 而是利用甲苯和水共沸的特性, 将反应水不断从反应物中移除, 得到和 DMF 法同样收率。因为甲苯法产品纯净, 不需重结晶, 实际收率是较 DMF 法为高的。

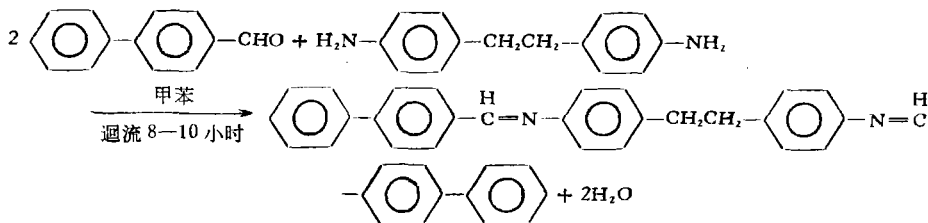
由甲苯法合成的高温液晶 BPhBT 在国内 103 型 (上海分析仪器厂) 气相色谱仪上进行评价, 得到了满意的结果。

实 验 部 分

(一) 液晶 N, N'-双[对苯基苄叉] α, α' -双对甲苯胺 (BPhBT) 的合成

* 参加此项工作的还有王玉芳和陈庆福二位同志。
本文于山西省化学会 1979 年分析化学论文报告会和中国科学院 1979 年环境化学座谈会上宣读过。
申葆诚先生给我们热情指导, 谨表谢意。

反应式



药品

对苯基苯甲醛 (自制), 熔点 57.5—58.5℃.

α, α' -双对甲苯胺 (自制), 熔点 138℃.

甲苯 (二级), 北京化工厂.

实验步骤

分别称取对苯基苯甲醛 3.0 克 (0.0164 克分子) 和 α, α' -双对甲苯胺 1.7 克 (0.0082 克分子), 于 100 毫升装有回流分水装置的圆底烧瓶中, 加入甲苯 70 毫升, 回流反应 8—10

小时 (回流缓缓进行, 在反应约一小时后即有黄色针状结晶析出). 冷却后, 用布氏漏斗抽滤, 滤液浓缩, 回收溶剂, 沉淀合并, 抽干, 用无水乙醇充分洗涤, 将产品转入滤纸上, 过夜风干, 即得纯净产品, 重 3.6 克, 收率 83.0%.

熔点 254℃ (毛细管法), 文献值^[7] 257℃.

(二) 液晶 BPhBT 分离多环芳烃 (PAH) 色谱性能考察

仪器和色谱条件

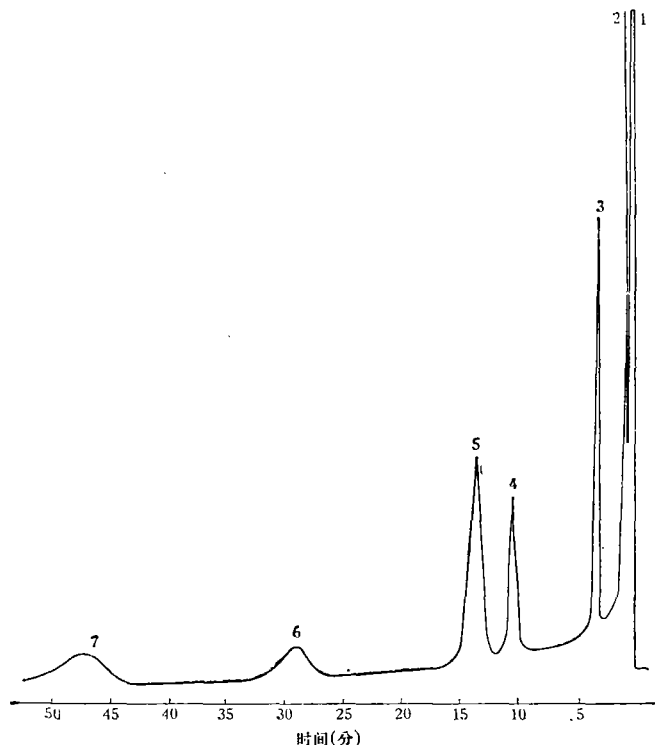


图 1 多环芳烃 (PAH) 在 BPhBT 液晶柱上色谱流出图

进样体积: 0.8 微升 柱温: 270℃ 进样温度: 255℃ 检定器温度: 240℃ 载气: 氦气, 15 毫升/分; 氢气, 70 毫升/分; 空气, 390 毫升/分. 出峰顺序: 1—菲, 2—蒽, 3—苝, 4—1, 2 苯并蒽, 5—蒽, 6—1, 2 苯并苝, 7—3, 4 苯并苝

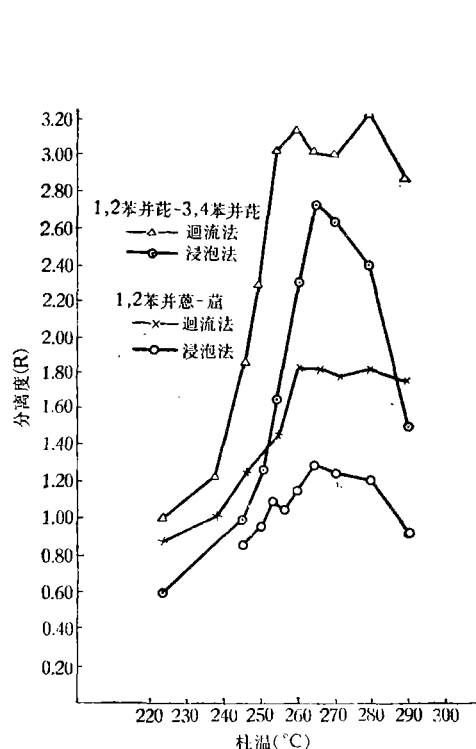


图 2 担体不同涂渍方法对分离度 (R) 的影响

1,2 苯并苝—3,4 苯并苝 —△— 迴流法
—○— 浸泡法
1,2 苯并蒽—蒽 —×— 迴流法
—□— 浸泡法

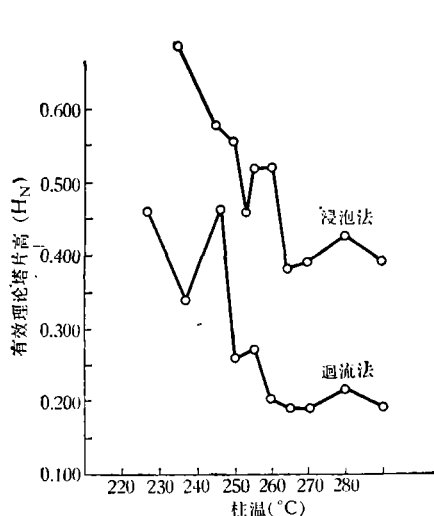


图3 担体不同涂渍方法对柱效(有效理论塔片高 H_N) 的影响(1,2-苯并苊)

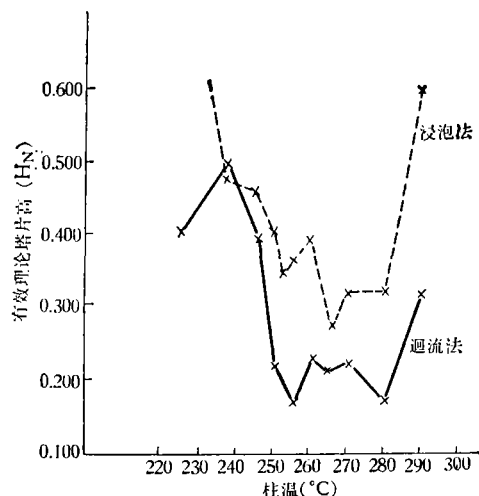


图4 担体不同涂渍方法对柱效(有效理论塔片高 H_N) 的影响(3,4-苯并苊)

全部评价实验是在国产 103 型气相色谱仪上进行的,氢火焰离子化检定器,不锈钢柱 2 米 $\times\phi$ 3 毫米;液晶 BPhBT/上试 101 硅烷化白担体,60—80 目,2.5%;载气,氩气(Ar)。

标准样品

苯并[a]苊(1,2-苯并苊)英国 Light;

苊 英国 Light;

苯并[a]苊(3,4-苯并苊)英国 Light;

苯并[e]苊(1,2-苯并苊)英国 Light;
环己烷(溶剂) 三级 北京化工厂;
色谱流出线见图 1。

1. 担体涂渍方法对柱效的影响

BPhBT 谢夫碱型高温液晶,由于其分子量大,在一般溶剂中溶解性能较差。一些作者以前^[5-9]也发现这一问题,但未注意解决,在柱担体配制中均采用浸泡法。由于未溶的部分液晶悬浮于溶剂中,最后制得的担体表

表1 担体不同涂渍方法对 PAH 分离度(R)和有效理论塔片高(H_N)^[10]的影响
(1,2-苯并苊,苊,1,2-苯并苊,3,4-苯并苊)

柱温 (°C)	分离度(R)				有效理论塔片高(H_N)							
	浸泡法		迴流法		浸泡法				迴流法			
	1,2和3,4- 苯并苊	1,2苯并苊- 苊	1,2和3,4- 苯并苊	1,2苯并苊- 苊	1,2- 苯并苊	3,4- 苯并苊	1,2- 苯并苊	苊	1,2- 苯并苊	3,4- 苯并苊	1,2- 苯并苊	苊
226	0.61	—	1.04	0.69	1.360	1.681	—	—	0.573	0.400	0.465	0.524
238	—	—	1.24	1.03	0.519	0.482	0.692	0.613	0.370	0.496	0.335	0.379
246	1.00	0.88	1.87	1.27	0.575	0.461	0.583	0.515	0.485	0.390	0.473	0.583
250	1.27	0.98	2.30	—	0.500	0.402	0.554	0.140	0.300	0.216	0.254	—
253	1.54	1.10	—	—	0.410	0.341	0.452	0.329	—	—	—	—
255	1.66	1.07	3.03	1.48	0.446	0.339	0.524	0.352	0.216	0.186	0.275	0.240
260	2.30	1.18	3.19	1.89	0.400	0.395	0.526	0.440	0.179	0.233	0.200	0.187
265	2.76	1.33	3.03	1.88	0.319	0.267	0.381	0.360	0.233	0.211	0.193	0.160
270	2.62	1.27	3.00	1.89	0.291	0.317	0.397	0.372	0.235	0.222	0.190	0.200
280	2.40	1.22	3.27	1.83	0.366	0.314	0.425	0.340	0.221	0.174	0.224	0.147
290	1.50	0.92	2.87	1.73	0.696	0.597	0.389	0.328	0.500	0.316	0.190	0.131

面显然呈不均匀态,不能形成均匀的液晶薄膜,影响柱效。作者发现采用迴流法(DMF迴流 10 小时),制得的担体柱效显著提高,见表 1、图 2—4。

由图 2 可见,异构对的分离度(R),迴流法明显地较浸泡法有所改善;从两个异构对的有效理论塔片高(H_N) (图 3—4)也可看到结果是相符的。

2. 相变温度对柱效的影响

液晶物质只有处于介晶态(晶相温度范围),其分子呈定向排列的空间结构时,对异构对的分离才具有极高的选择性,也即是说液晶物质作为气液色谱固定相,其选择性是以晶相结构为转移的,而晶相结构又随温度而变化,所以严格地选择和控制柱温是不容忽视的。由图 5 清晰可见,在温度达其熔点(向列温度)前是气固色谱,保留时间短,分辨力差;而达其熔点时则迅即改观,并随温度逐渐升高,异构对的分离度提高,环与环之间的流出距离也很快变大,这是液晶物质不同于一般色谱固定液的独特之处。

表 2 柱温在升、降温情况下对柱效的影响

柱温 (°C)	分离度 (R)		有效理论塔片高 (H_N)			
	1,2和3,4 苯并蒽	1,2苯并 蒽和蒽	1,2苯 并蒽	3,4苯 并蒽	1,2苯 并蒽	蒽
226	0.63	—	0.650	1.070	—	—
238	0.59	—	1.050	1.330	—	—
246	0.77	0.29	1.100	1.365	1.060	2.740
250	0.96	0.42	1.075	1.100	1.885	2.000
254	1.31	0.61	0.812	0.739	0.813	0.669
260	2.29	1.38	0.336	0.309	0.240	0.328
265	3.36	1.84	0.299	0.203	0.198	0.163
270	3.18	1.89	0.183	0.201	0.182	0.143
280	3.15	1.69	0.186	0.178	0.202	0.204

3. 柱温在升温 and 降温情况下对柱效的影响

前面已指出,柱温对各组份的分离关系极大,液晶是在其晶相温度范围内才能发挥最大的分离效能,所谓晶相温度范围也并不是稳定在一个水平上,其晶相结构是随温度而

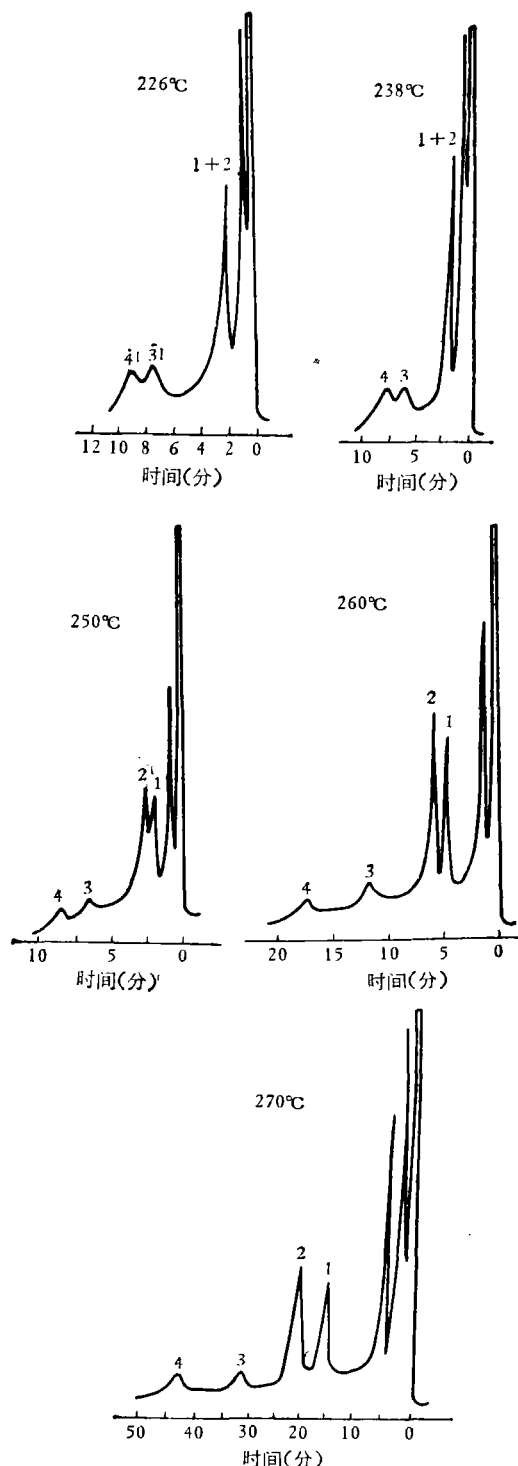


图 5 不同温度下 PAH 异构对在 BPpBT 柱上流出色谱图

1——1,2 苯并蒽 2——蒽
3——1,2 苯并蒽 4——3,4 苯并蒽

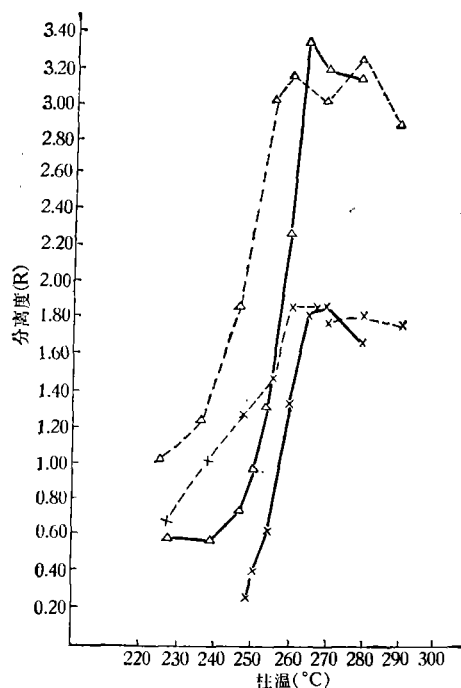


图6 柱温在升、降温情况下对分离度(R)的影响

1,2 苯并茈-3,4 苯并茈 —△— 升温
 1,2 苯并茈-3,4 苯并茈 -△- 降温
 1,2 苯并茈-茈 —×— 升温
 1,2 苯并茈-茈 -×- 降温

变化,分离效能也随之而异。

BPhBT 液晶也和一般晶相物质一样,在降温过程中晶相会呈现“过冷”状态,这对控制柱效,延长柱寿命都是有利的。由实验看在降温下,异构对最佳分离度范围较平坦(表2,图6),这与推测相符。由图7可见,有效理论塔片高最佳范围,降温下也较宽,柱效高。

4. 液晶 BPhBT 变量实验

一般作者采用液晶/担体为2.5%用量,实验表明,此用量柱效并非最佳(表3、图8),

表3 液晶 BPhBT 变量实验

BPhBT/ 担体用量 (%)	有效理论塔片高 (H_N)				
	茈	1,2 苯并茈	茈	1,2 苯并茈	3,4 苯并茈
1.0	0.661	0.535	0.444	0.534	0.402
2.5	0.461	0.370	0.354	0.463	0.303
5.0	0.491	0.301	0.312	0.326	0.288

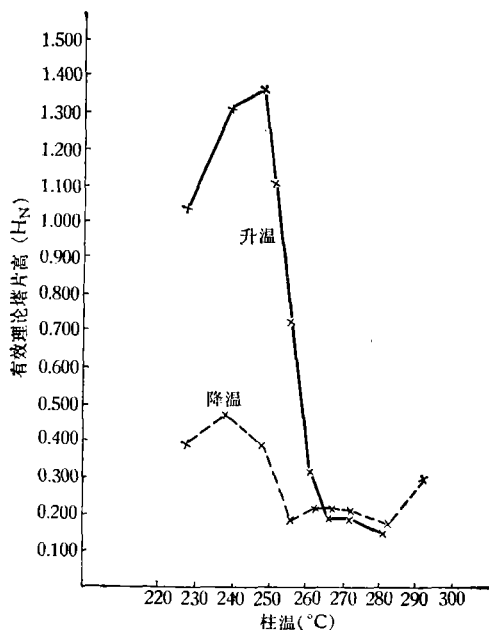


图7 柱温在升、降温情况下对柱效(有效理论塔片高, H_N)的影响(3,4 苯并茈)

但用量增加,保留时间增长,于操作上不利,所以2.5%用量还是相宜的。

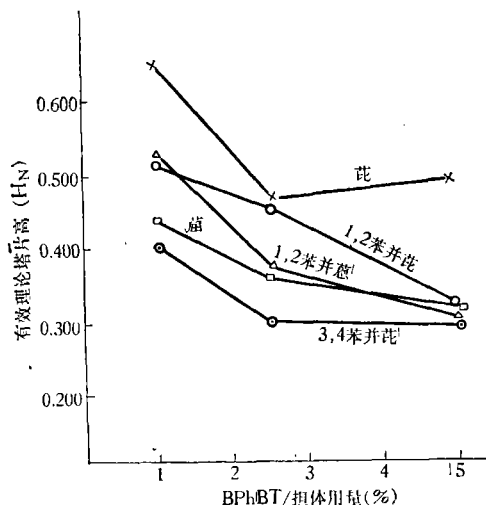


图8 液晶 BPhBT 变量实验

结果与讨论

本文提出采用甲苯作溶剂,改进高温液

晶 BPhBT 合成方法,缩短了反应时间,产品纯度高。采用迴流涂渍法改进了 BPhBT 液晶柱的涂渍方法,提高了柱效。本文对 BPhBT 液晶柱的色谱操作性能进行了评价。高温液晶 BPhBT 色谱柱,采用国产上试 101 硅烷化白担体,不锈钢柱,氩或高纯氮为载气,可有效地分离多环芳烃中的异构对。

关于合成 BPhBT 液晶收率问题,文献^[7,9]报道的收率,乙醇法和 DMF 法为 72—73%,而我们采用的甲苯法和重复文献上的 DMF 法,收率却是 82—83%;这一差异是值得研讨的。Janini 和 Strand 采用的原料均为 Eastman Kodak 和 Aldrich 两厂家所出商品,未见报道规格和常数,无从对比。我们采用的原料则是自己合成的,经过重结晶纯化处理过的,常数符合文献值。

关于柱材质和柱使用寿命问题, BPhBT 系谢夫碱型液晶,其中的一 C=N— 键较之

酯型和偶氮型液晶中的一 $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-$ 键和一 N=N— 键稳定性是差的。因此,在使用中应避免氧气和潮气,对载气要求较严。

文献上有用氦气和高纯氮气的,我们使用的是氩气和高纯氮。柱材质,文献上多采用表面经硅烷化处理的玻璃柱,也有用不锈钢柱的^[5]。我们在玻璃柱上运转 100 小时和在不锈钢柱上运转 100 小时,标样保留值未见有何变化。文献报道^[9]也只有一个月的观察结果,未见更长期使用数据,无从比较,长期柱使用寿命正考察中。

参 考 文 献

- [1] Meier, G., *Application of Liquid Crystals*.
- [2] Kelker, H. et al., *Phys. Chem.*, **67**, 698 (1963).
- [3] Kelker, H., *Z. Anal. Chem.*, **198**, 254 (1963).
- [4] Dewar, M. J. S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5235 (1964).
- [5] Janini, G. M. et al., *Anal. Chem.*, **47**, 670 (1975).
- [6] Janini, G. M. et al., *Anal. Chem.*, **48**, 809 (1976).
- [7] Janini, G. M. et al., *Anal. Chem.*, **48**, 1879 (1976).
- [8] Janini, G. M. et al., *J. Chromatogr.*, **132**, 136 (1977).
- [9] Strand, J. W. et al., *Anal. Chem.*, **50**, 11, 1508 (1978).
- [10] 中国科学院化学研究所色谱组编,气相色谱手册,科学出版社,1977。

焦化厂用处理过的含酚废水熄焦情况下 某些环境参数的计算*

舒 文 龙

(冶金工业部建筑研究院)

一、导 言

用经过处理的含酚废水熄焦,是焦化厂循环利用生产废水的一种传统的方法。因而,研究用不同浓度的含酚废水熄焦对环境的影响,特别是研究当酚回收设备或含酚废水处理设备处在检修情况下的酚水熄焦对环

境的影响,是一项应该进行的工作。为了这个目的,根据理论推导和实验验证,本文提出了熄焦回流水与熄焦喷淋水两者的含酚浓度的比值;环境使用酚水熄焦时,熄焦喷淋水中

* 本文之英译稿由中国金属学会提交在瑞典斯德哥尔摩召开的“第3届国际工业废水及废弃物会议”(会期 1980 年 2 月 6 日至 8 日)交流。