

P.139

V.4 複雜混合物的分離

要被分析的樣品，無論它是萃取物 (extract)或是反應混和物，都可能由極性差異極大但仍然可以溶於一個或兩個純溶劑的物質所組成，原因可能在於有增加溶解性物質 (solubilizing agents, 如界面活性劑)的存在。

所以下方的三成份 (ternary)混合物 (1:4:5)非常容易溶於己烷中

礦物油 (Mineral oil) (碳氫化合物)	疏水性
脂肪酸酯 (Fatty acid ester)	中等極性
Fatty alcohol ethoxylate	強極性

*但混合物分餾非強極性

植物萃取物也許也含有類似組成的混合物，因為它們也含有疏水性中極性及高極性物質，直接想分離這樣的混合物可能性很小，這樣的樣品無法使用在矽膠上用 hexane/ethyl acetate 梯度，這種經常應用的方法來分離成單一物質，如果要分離大量的樣品，則此方式不經濟。

混合物預分離可用增加極性的順序在 silica gel 上 (正相)逐步沖提出來來達成，不但更簡單而且選擇性更高，下列純溶劑 (幾乎完全可回收而且價格便宜)，被使用在合乎經濟的樣品預分離上: hexane, dichloromethane (MC), and methanol.

P.158

V.4.2.4.4 甲醇沖提

甲醇沖提物含有 emulsifiers, co-emulsifiers 及 antistatics (spinning preparation 中最具極性的化合物)

P.159

甲醇沖提出的化合物數量會比 MC 沖提出來的多，甲醇沖提物幾乎都用 methanol 或丙酮在 Sephadex LH-20 上分離，在分離前，記錄極性混合物的 ¹H-NMR 光譜，用 IR 記錄者則較不普遍。

此光譜會大幅顯示混合物的性質，因為它們提供下列訊息:

1. 長鏈脂肪化合物 (Long-chain aliphatic compound)
2. 乙烯 及/或 丙烯氧化物衍生物 (Ethylene and/or propylene oxide adduct)
3. 芳香化合物 (Aromatic compound)
4. 酯功能 (Ester function)
5. 磷酸酯 (Phosphoric ester)
6. 脂肪酸胺功能 (Fatty acid amide function)
7. Polydimethylsiloxane

分析 HPLC 分離

直接用分析級 HPLC 分離並分析成功率極小，因為成份太複雜，必須先經製備 LH-20 分離酯交換 (transesterified)，然後分離才能用製備或分析級的方式分析。

製備分離

製備分離以兩種不同的管柱填充物進行，並各自顯現不同的分離機構，甲醇沖提物經常在 LH-20 上用甲醇或丙酮操作，RP 物質在某些狀況下也會使用。

定量及確認

1. column liquid chromatography (CLC)
2. micro-elemental analysis (C,H,N and heteroatom values)
3. spectroscopic method (^1H and ^{13}C -NMR, IR spectra, and FD/MS data)

Example No.1

Fatty acid EO adduct (Fatty acid ethylene oxide adduct)

一般含有以下三種成份:

1. PEG diester
2. PEG monoester
3. Free PEG

Free PEG 因為不同量的不同 ethoxylate 而產生, Fatty acid polyglycol esters 能定量分離, 故可準確分析如下:

*當 PEG200 或 400 是由 di- 及 monoester 及 Free PEG 所組成的混合物時, 此三成份是能夠在 5-m 的管柱上用 acetone 分離的, free PEG 可以用 HPLC 來確定到底存在的是 PEG200 或 400, 而且可將沖提物的餾餘物秤重以定量, di- 及 monoester 也是用秤重的方式來定量, methanolysis 後在 six Lobar RP-8 管柱分離, methanolysis 的產物中含有 free PEG 以及 fatty acid methyl esters.

*更高的 polyglycol esters (PEG ≥ 600), free PEG 首先在 Lobar RP-8 管柱與 di-及 monoesters 分離, ester 混合物則再與 methanol 進行 transesterification, 此 methanolysis 混合物可不經濃縮直接在 LiChrorep RP-8 上分離, 而釋出的 PEG 比定量分離的 fatty acid methyl ester 早出現, 如前, PEG 在 RP-8 下以甲醇-水混合物分離, 並與標準品比對以定性。

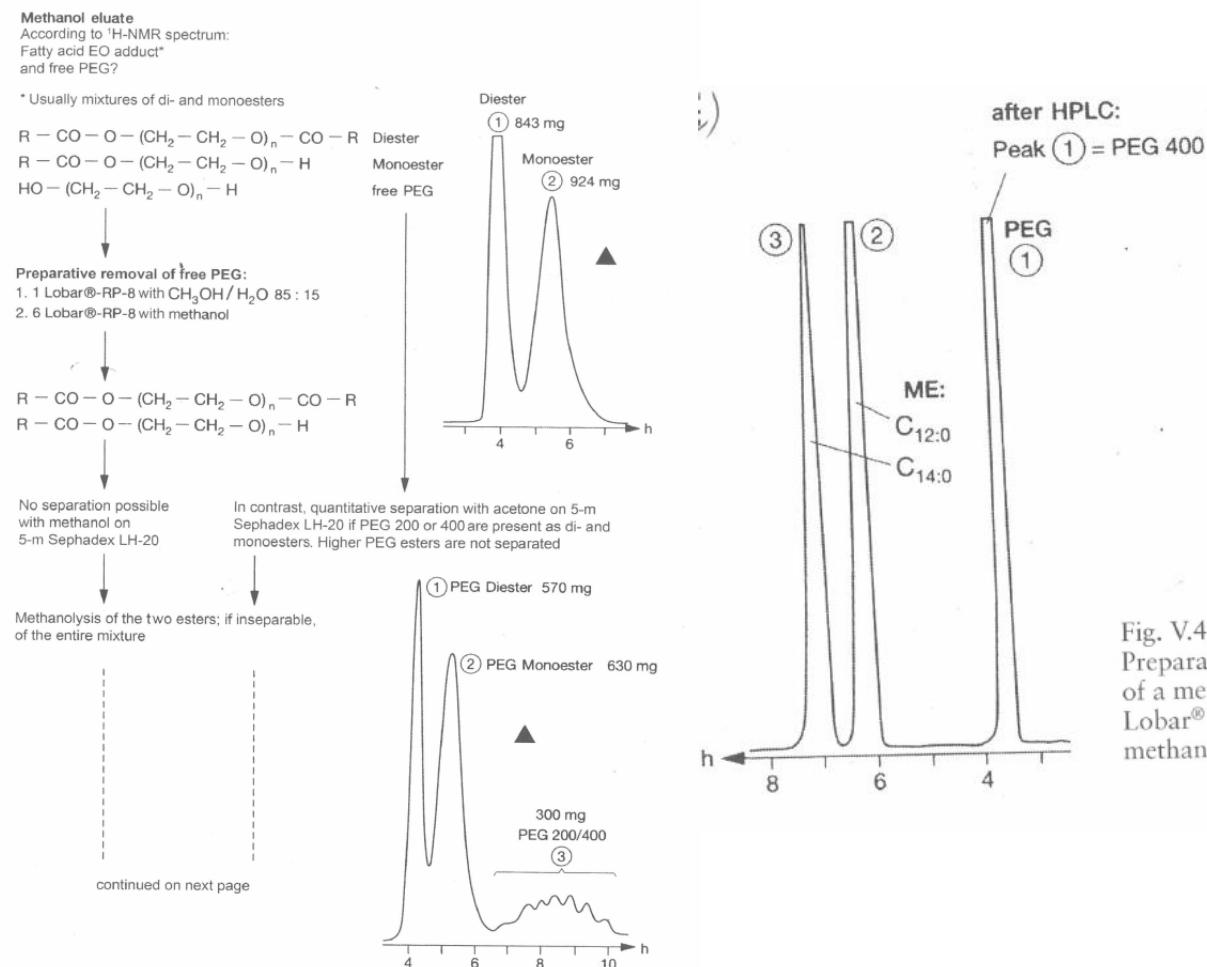


Fig. V.4.2.6. Preparative separation of a methanol eluate on Lobar® RP-8 with neat methanol.

Example No.2

¹H-NMR 對極性混合物 (fatty acid & fatty alcohol EO adducts)提供下列成份定性訊息: 這樣的混合物, 含有 fatty acid polyglycol esters 以及 fatty alcohol polyglycol esters, 是 synthetic fiber spinning preparation 成份組成中 emulsifier 的部分。

如 EX1 相同, 如果我們感興趣或出現的是 free PEG, 它可以與 ethoxylates 定量分離 (quantitatively separated), 此種混合物不能用 Sephadex LH-20 或其他管柱填充物質分離, 因為 ethoxylates 一般圖譜的分布極寬, 可能會造成圖譜重疊。

在 dextran gel 上用 acetone 將 sample 分離絕對有可能, 對內含 monoesters 及 fatty EO adduct 的混合物, diester 會先被沖提出來, 整個混合物與 EX3 的 ethoxylates 相似, 因為 alkylphenol polyglycol ethers (有 OH 末端基)極性與 monoesters 很接近。

現有的例子, 整個混合物用甲醇 transesterified, 並且用甲醇在 Lobar RP-8 column 上分離。Peak 1 (260 mg)是與 di 及 monoesters 分開的 PEG, 根據 HPLC 光譜可知為 PEG600, 而 Peak2 是沒有變化的 fatty alcohol polyglycol ether (372 mg), Peak3 及 4 是 palmitic 及 stearic methyl esters (分別為 231 and 286 mg), fatty alcohol-EO 衍生物 (adduct)從其 ¹H-NMR 光譜可以得到確認, 平均的 ethoxylation 度為 5, 而烷基鏈對應至 coconut fatty alcohol 的平均數, i.e. C_{12:0}-C_{14:0} 混合物, 全部的分離程序以及色譜條件 (chromatographic conditions), 總結於圖 V.4.2.7.

此分析可以提供下列定性定量的訊息:

*對分離出的 PEG 分離 (製備), 定量 (重量測定)以及確認 (以 HPLC): Peak1

*對 fatty alcohol-EO 衍生物分離 (製備), 定量 (重量測定)以及確認 (¹H-NMR 以及用 HI cleavage 確定全部 EO):Peak2

*對 fatty acid methyl ester 分離 (preparative), 定量 (重量測定)以及確認 (HPLC 的 T_R 值):Peak3 及 4

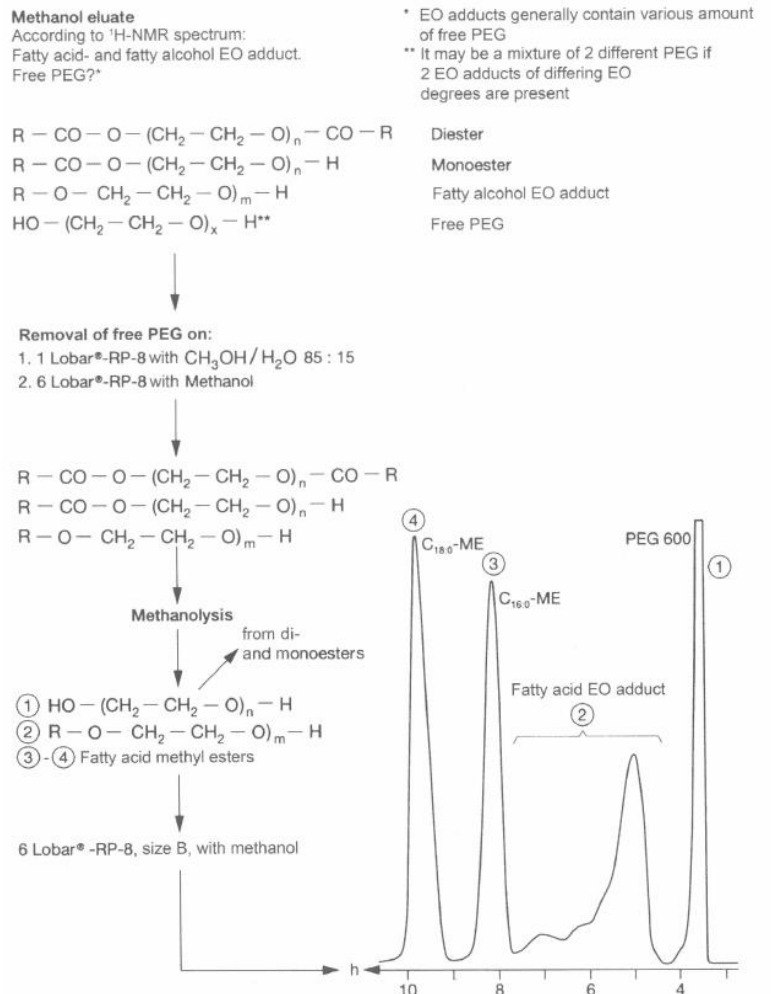


Fig. V.4.2.7. Preparative separation of a mixture of fatty acid(s) and fatty alcohol EO adduct.

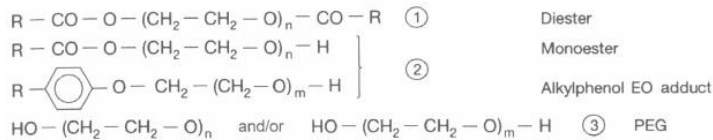
Example No.3

根據 sample 的 1H-NMR 及 IR 光譜,此 sample 是一個含有 fatty acid polyglycol esters 以及 alkylphenol polyglycol ethers 的混合物,此處亦然,有兩種定量分離的方式並可判定 ethylene oxide adducts 的混合物,如前所述,free PEG 將會先被移除。

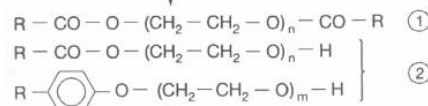
*如果混合物含有 PEG-200 或 PEG-400 的 di 及 monoesters 與 alkylphenol polyglycol ethers,此三成份可定量分離,首先是以 acetone 在 Sephadex LH-20 上分離,接著,在 methanolysis 後,以甲醇在 Lobar RP-8 column 上分離,在 dextran gel 上,PEG200 或 400 的 diester 會比尚未分離的 monoesters 及 alkylphenol polyglycol ethers 混合物早出現,完整的分離程序以及成分的化學組成圖示於 Fig. V.4.2.8.原始的 sample 的製備色譜分離顯示於上方左側(a)而無 PEG (PEG-free)的 sample 則顯示於上方右側(b),methanolysis 產物 Peak1 及 Peak2 的分離,則同時圖示於相同色譜圖的底部左側及右側。

*然而,如果 PEG600 或 1000 的 di 與 mono-fatty acid esters 出現,它們就無法用 acetone 在 Sephadex LH-20 與 lower-ethoxylated fatty acids 或與 alkylphenol-EO adducts 分離,只有 methanolysis 可以對這種狀況提供幫助,如果有必要或有興趣,free PEG 或 free PEGs 可先與兩個 ethoxylates 先分離,再接著用 methanol 進行 methanolysis, methanolysis 的產物含有與 di, monoesters, alkylphenol polyglycol ethers 與 fatty acid methyl esters 則依碳鏈長度的增加而定量地分離。

Methanol eluate
According to ¹H-NMR spectrum:
Fatty acid and fatty alcohol EO adducts
Free PEG?*



Removal of free PEG on:
1. 1 Lobar®-RP-8 with CH₃OH/H₂O 85:15
2. 6 Lobar®-RP-8 with Methanol



Separation on 5-m Sephadex LH 20 with acetone

see Fig. V.4.2.8
above right

Peak ① → Methanolysis
Peak ② → 6 Lobar®-RP-8 with methanol

see Fig. V.4.2.8
left and right

Scheme V.4.2.4. Separation of various methanol eluates on Lobar® RP-8 with methanol/water 85:15 and with neat methanol.

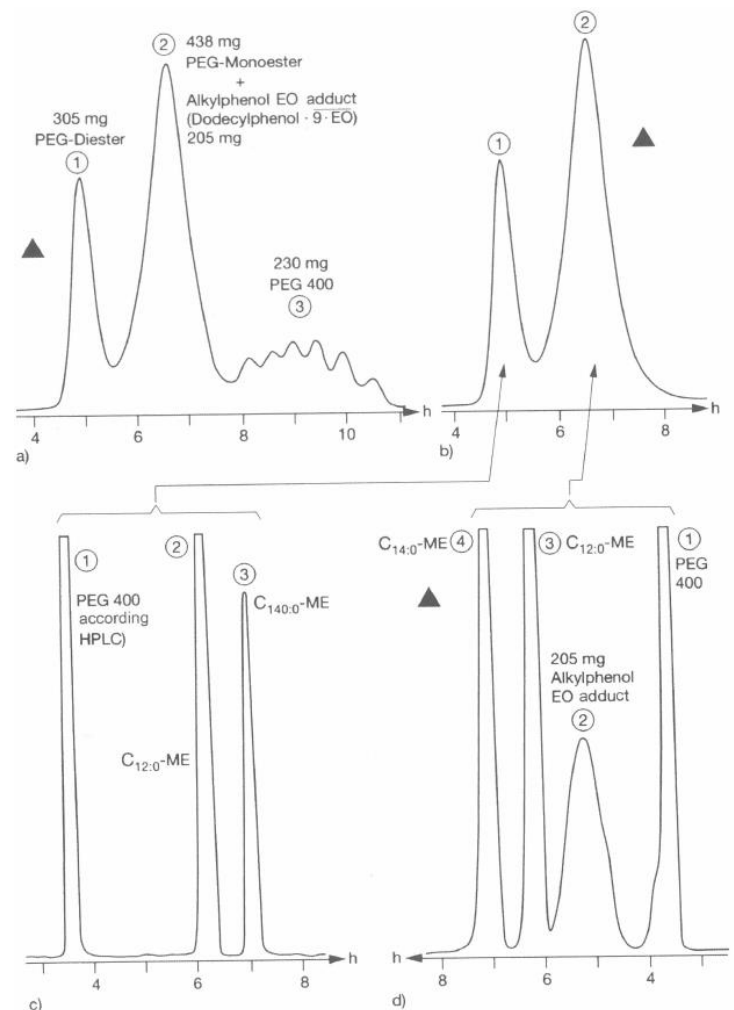


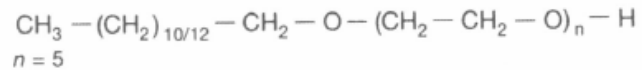
Fig. V.4.2.8. Preparative separation of various methanol eluates.

Example No.4

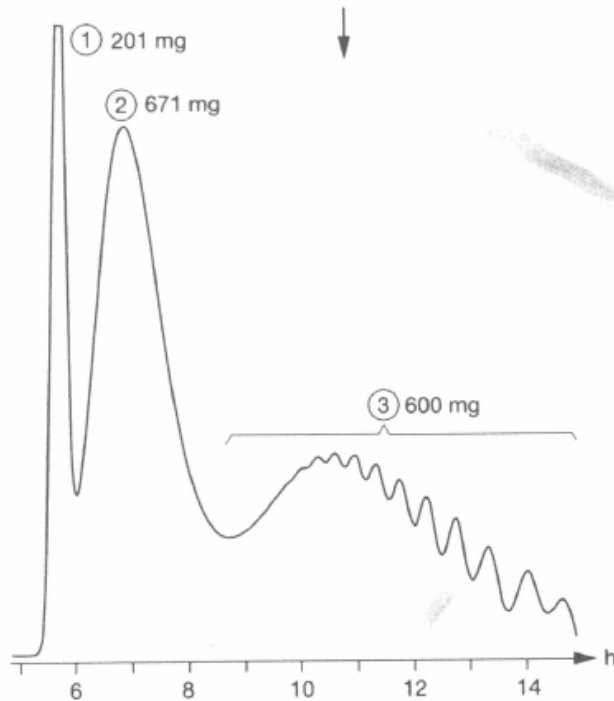
¹H-NMR 圖譜為甲醇沖提物提供以下的訊息: Ethylene/Propylene oxide adduct & long chain aliphatic

極性混合物直接在 5 公尺的 Sephadex 管柱上以甲醇分離，此分離的結果如圖 V.4.2.9 所示，¹H-NMR 圖上顯示的 Peak1 及 2 是純的 polyethylene/polypropylene glycol 共聚物，根據沖提體積或者沖提時間，以 Peak1 有大於 4000，而 Peak2 則約為 2000 的分子量，Peak3 則可以它的 ¹H-NMR 圖譜為基礎如 coconut fatty alcohol polyglycol ether 般判定。

Fig. V.4.2.9.
Preparative separation of
EO/PO mixtures and
ethoxylated of fatty
acid(s) and fatty alcohol
EO adduct.



On 5-m Sephadex LH-20 with methanol



- Peak ① EO/PO adduct, molar ratio 1:6 MW ≥ 4000
 Peak ② EO/PO adduct, molar ratio 1:1 MW ca. 2000
 Peak ③ Fatty alcohol EO adduct:
 - Length of alkyl chain.....C₁₂/C₁₄ = coconut fatty alcohol
 - Av. degree of ethoxylation5 · EO
 (This value can also be determined by HI cleavage)

Example No.5

¹H-NMR 圖譜提供下面的整體訊息:

Fatty acid polyglycol ester, 不飽和(-CH=CH-)烷基, 以及 fatty acid amide 結構, 此處亦然, 協助來自於在 Sephadex LH20 上使用甲醇分離, 分離架構與分離都寫於 Fig. V.4.2.10 以及 V.4.2.11.

分離在下列製備色譜分離條件下完成:

根據 ¹H-NMR 圖譜, 三根 peak 可以指向下列的化學物/分子結構

*Peak1, 323 mg

是一個 fatty acid polyglycol ester 並有不飽和烷基鏈, 大概是油酸 (oleic acid), 酯化的 PEG 預計 MW > 4000

*Peak2, 56 mg

是一個 fatty acid diethanolamide derivative, 一個 2-hydroxyethyl 官能基被酯化

*Peak3, 944 mg

是甲醇沖提物的主要成份, 是 fatty acid diethanolamide

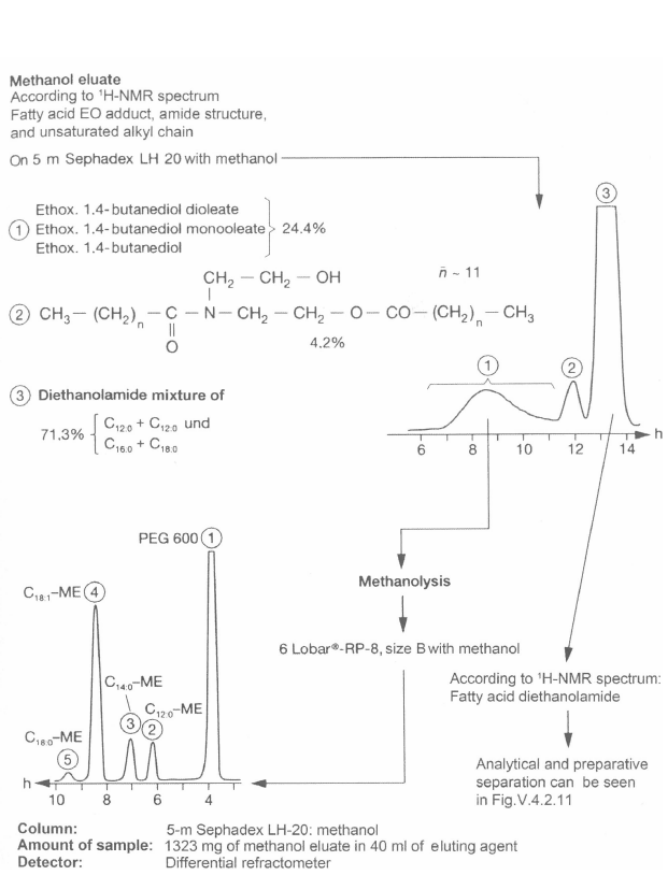


Fig. V.4.2.10. Preparative separation of polar components of a spinning preparation on Sephadex LH-20 with methanol.

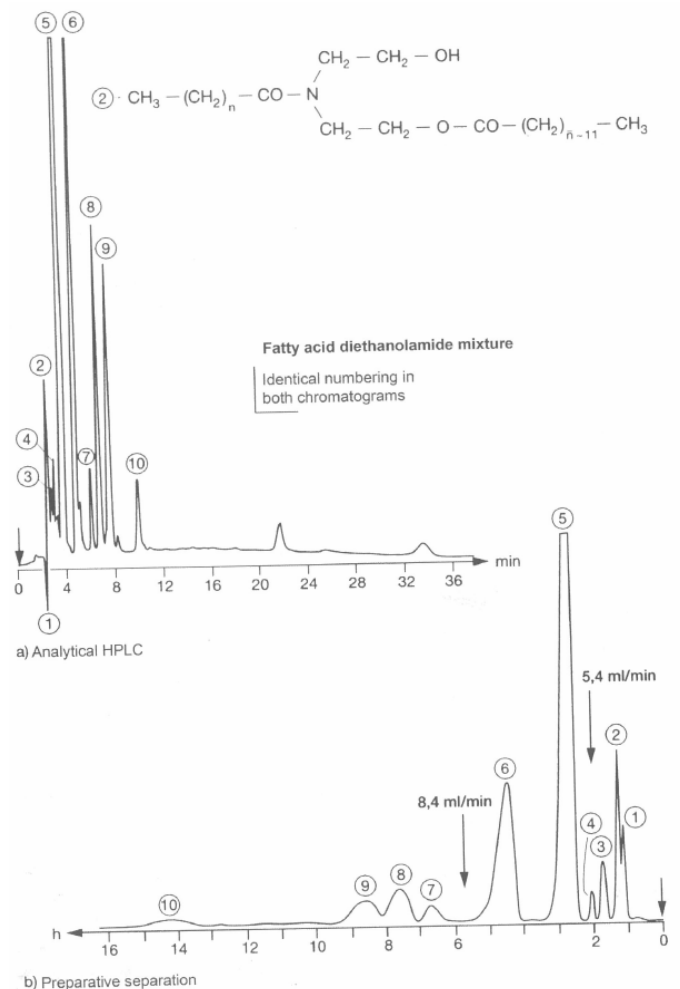


Fig. V.4.2.11. Analytical and preparative separation of a fatty acid diethanolamide mixture, peak (3) from the separation in Fig. V.4.2.10 above.

Peak 的確認

如同之前所提，大部分 spinning preparation 成份都為工業級產品，i.e.不是純物質，這由 HPLC 分離 Fig.4.2.10 中的 peak3 所確認 (詳見 FigV.4.2.11)

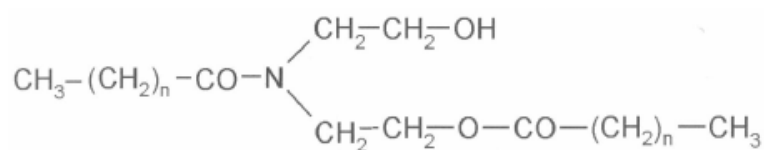
Peak1

Fatty acid polyglycol ester 混合物以甲醇 transesterified，而以 methanolysis 產物即刻處理，i.e.不經濃縮、以甲醇在六個預充填的 Lobar Li-Chroprep RP-8 管柱 (size B) 進行製備級定量分離，分離得到的 peak1 (見 Fig V.4.2.10 底部左側)，以分析級 HPLC 確認為 PEG600，這已經在 Sephadex LH-20 上經丙酮，從 monoesters 中排除 diesters 的分離中排除，接下來以 ^1H -及 ^{13}C -NMR 與 FD/MS 為基礎的分析圖譜得到下列結果:

Peak1 是 ethoxylated 1,4-butanediol 並具有與 PEG600 幾乎相同的分子量，不同之處是 ethoxylated diol 的其中一個氧基較大，除了眾多的 oleic acid methyl esters 外，少數的 lauric, myristic 以及 stearic acids 也以 methyl esters 的形態呈現，因此，由製備色譜分離所得到的 peak1 大概會是以 di;monooleate 以及未酯化的 ethoxylate 的 ethoxylated 1,4-butanediol 的混合物。

Peak2

雖然此沖提物僅有少量的 56mg，也可以以 ^1H -NMR 的分析方法確認為 fatty acid diethanolamide 的衍生物 (derivative)，並有下列結構式，並一併示於分離架構 (separation scheme):



where n is ca. 11

n ca.大約為 11，意指此物質不是純的 diethanolamide，而是 homologous fatty acids，這在對 peak3 作精確分析時確認。

Peak3

為了達成由製備色譜所得 peak 的分離及確認，而定量分離，結果顯示於 Fig.4.2.11 的底部，

Acid amide 可以抵抗 hydrolysis，所以此混合物就用水性動相來分離，主要成分 (peak5)，代表 51% 的重量比，可以如 diethanolamide of myristic acid (peak6)，占有 17.5% 的重量，也可以說是主要成份，diethanolamide of palmitic 及 stearic acids 的量較少 (各占 9.7% 及 6.7%)，剩餘的 15 wt.-% 含有 5 種成份，其中最主要的大概是 fatty acid diethanol amide

Example No.6

根據 ¹H-NMR 圖譜，甲醇的沖提物最可能大概是 fatty acid polyglycol esters 以及 phosphoric esters 的混合物，此處亦然，用甲醇在 Sephadex LH-20 分離已被證明十分有效，Phosphoric esters 並不是十分易溶於甲醇之中，因為它們通常會有 di 及 monododecyl esters 的混合物，並且以 mono 或者 di-alkali 鹽類 (Na⁺ or K⁺) 的形式被使用，然而，這種特性對其在 dextran gel 上的分離亦有優點，因為它們在沖提時會遭受到額外的延遲，含有三個主要 peak 的色譜圖可見 Fig.V.4.2.12.

Peak1 在沖提表現 (elution profile) 看來可解釋為 fatty acid polyglycol ester. Fatty acid ethoxylate 不能在 Sephadex LH-20 上用丙酮分離，也就是說，PEG 成分的分子量大於 400，確認 methanolysis 及分離 transesterification 產物可提供下列資訊：

*PEG 成分: Ethoxylated 1,4-butanediol

*Fatty acid 成分: 工業級油酸 (oleic acid)

Peak2 及 3 在它們的 ¹H-NMR 圖譜上顯示其為 non-ethoxylated phosphoric esters，此兩個 peak 從陽離子交換樹脂 (cation exchange resin) 上的鹼性金屬離子 (alkali metal ions) 釋出，未鍵結的 OH 基團與 diazomethane 甲基化 (methylated)，並以 ¹H-NMR 圖譜判定確認之。

Peak2: phosphoric acid didodecyl monomethyl ester

Peak3: phosphoric acid monododecyl dimethyl ester

Remarks

*極性混合物含有界面活性劑 (fatty acid polyglycol ester) 以及抗菌劑 (antistatic) (phosphoric esters)

*大部分 phosphoric monododecyl 的 disodium salt 在沒有 emulsifier 存在下，將無法溶解在甲醇中。

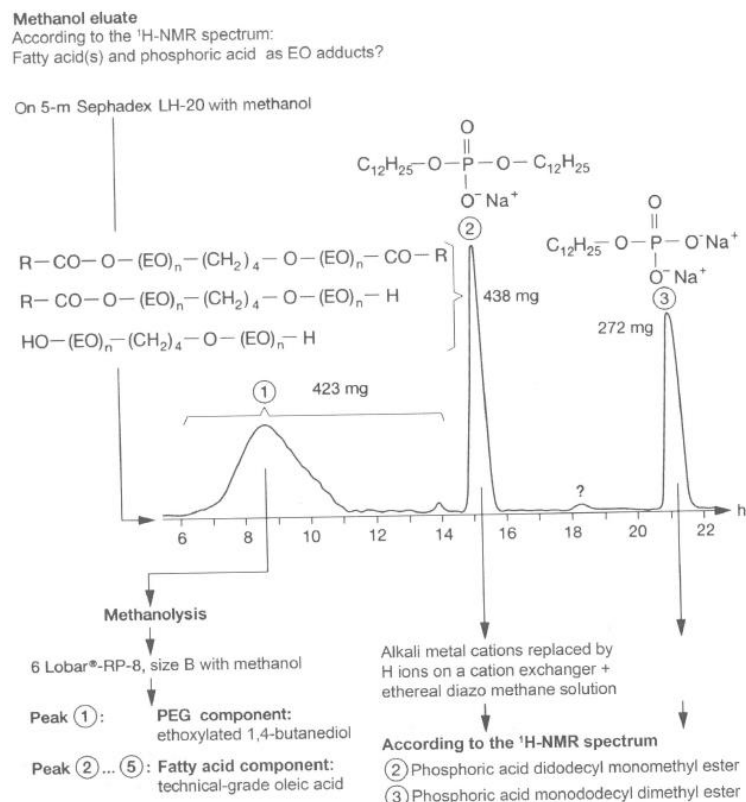


Fig. V.4.2.12. Preparative separation of a methanol eluate on Sephadex LH-20 and Lobar® RP-8. Neat methanol was the mobile phase in both cases.

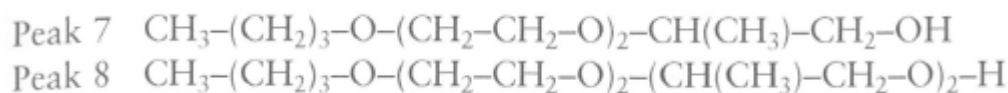
Example No.7

根據 ¹H-NMR 圖譜得知現有的甲醇沖提物含有 fatty acid 以及 alcohols，此 fatty acid 以及 alcohols 也許是 polyethylene glycol 及 polypropylene glycol 的衍生物，此例亦同，用甲醇在 5 公尺的 Sephadex LH-20 管柱上進行分離就會得到想要的結果，此分離可見 Fig. V.4.2.13 的色譜圖，peak1 由它的 ¹H-NMR 圖譜可判斷其為 fatty acid Polyglycol ester，而 peaks 2-7 則認為是 1-butanol-EO/PO adducts

Peak1

去聚合 (depolymerizing) methanolysis 的產物即立刻在預充填的 Lobar LiChroprep RP-8 glass column (size B)以甲醇進行定量分離 (quantitative separation). 在製備分離前，此混合物經檢視為 free polyethylene glycol (PEG)，但卻毫無發現。

根據 HPLC 所發現，釋出的 PEG (peak1)與 PEG1000 相似，peak2 及 peak3 則分別是 palmitic 及 stearic acid 的 methyl ester，1-butanol-EO/PO 衍生物最後兩個 peak 獲得確認:



根據 ¹H-NMR 圖譜所示，EO/PO 單元的排列是開放的 (Arrangement of the EO/PO unit is open)，每增加一個 EO 或 PO 單元，peaks 的分子量就會增加，而 peak 數則會減少。

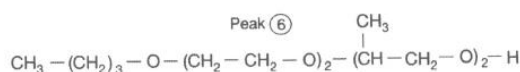
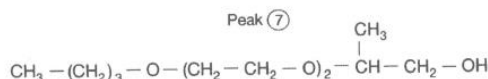
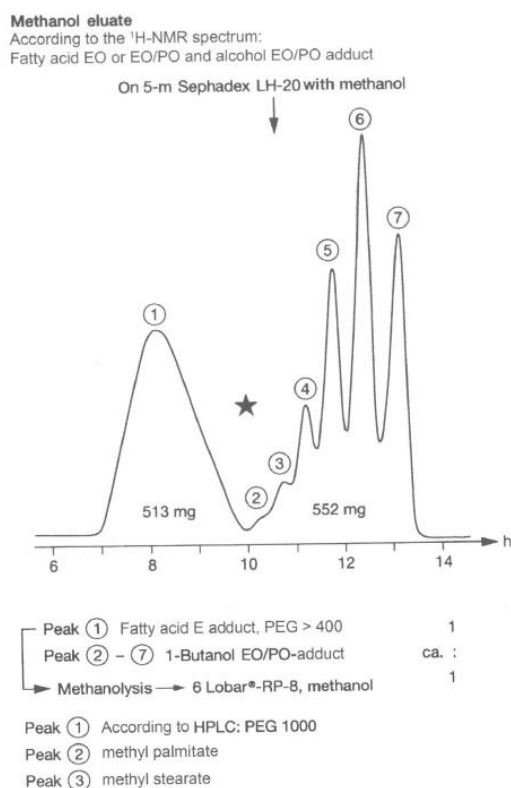


Fig. V.4.2.13. Preparative separation of a mixture of fatty acid EO adduct and 1-butanol EO/PO adduct on Sephadex LH-20 with methanol.

V.4.2.4.5 ester oils 及 emulsifiers 的分離

遵循相同的色譜程序(定量秤重確認)，對不同產品分離而得到的結果，製備分離是用已經獲得證明的逐次沖提方式而完成的，如同 Fig.V.4.2.1 所呈現，除了沖提只用 MC 及甲醇，樣品會溶於 MC 中並在適當的已預 conditioned 的 silica gel 管柱上使用。

Sample No. 1

根據製造商宣稱：此產物是有著 ethoxylation 平均度為 2 的 isotridecanol，用 MC 沖提可得兩個定量分離的組分。

第一個組分:1199 mg 38wt%

第二個組分:172 mg 5.4wt%

Methanol:1780 mg 56.4wt%

兩個 MC 組分都在 5 公尺的 Sephadex LH-20 管柱上以甲醇分離，而 peaks 則以它們的 ¹H-NMR 圖譜獲得確認。

結果

第一個組分：少量帶有一個 EO unit 的 i-C₁₃ alcohol 及許多 i-C₁₃ alcohol

第二個組分：單純只有帶有兩個 EO unit 的 i-C₁₃ 乙醇沖提物

甲醇沖提物則被詳細檢視：它可假設含有三個或更多(-CH₂-CH₂-O-)單元的 ethoxylate。

Sample No. 2

根據製造商所宣稱：fatty acid triglyceride

97 wt%的 sample 被 MC 沖提出來而剩下 3%則用甲醇沖提，在 Sephadex LH-20 上使用 MC 與 EAC 分離後，MC 沖提物有下列結果：

*Triglycerides: 83 wt%

*Diglycerides: 14 wt%

*Monoglycerides: 3 wt%

Sample No. 3

根據製造商所宣稱：fatty acid monoglyceride

MC 沖提物已經含有 50 wt%的 sample，進一步的分離及確認導致下面的結果：

*Triglycerides: 11 wt%

*Diglycerides: 39 wt%

也就是說，商業產品只含有 50 wt%的 fatty acid monoglyceride

P.176

V.4.2.5 Polyester 以及 polyamide fibers 的萃取

下述萃取的方式用來去除 residual spinning preparation，這與使用在 fiber production 的原始製備方式並不相同，原因如下：

*某些成分會揮發 (evaporate)

*不耐熱成分會劣化至較多或較少的程度

*某一些物質，無論是原來的成分或者是已經裂解的產物，會強烈的停留在 fiber material，而無法用目前所提及的萃取方式的幫助來去除，用色譜的語言來說可以說成是不可逆吸附 (irreversible adsorption)，以規則來說只有少量被吸附可以忽略。

從合成 fiber 上對殘存的 spinning preparation 所做的萃取，一般如下面章節所述來做。

V.4.2.5.1 Petroleum ether (石油醚)以及 methanol 的萃取

在此程序中 (方法 I)，首先用石油醚類來進行萃取，接著 fiber 在抽風櫃中風乾後，再甲醇萃取，萃取的溶劑再拿去與蒸氣 (steam) 共沸，當操作設備時，此設備放置於防爆房間中的抽風櫃裡，此萃取程序可幾乎去除在 fiber 表面上，極性分布極廣的所有殘餘的 spinning preparation 成分，石油醚已經去除大概 90% 的萃取物質，大約 90% 的甲醇萃取物也代表大約全部的 10%，含有合成 fiber 中的 Oligomers，其餘則含有剩餘 spinning preparation 中的極性成分，例如短鏈的 phosphoric esters 如鹼性的金屬鹽類或者它們的劣化產物，而只有少數含有 ethylene oxide 衍生物。

V.4.2.5.2 用乙醇萃取

第二個萃取程序 (方法 II) 是用純乙醇進行的，但除非特別要求，此方法的缺點為萃取物有 oligomers 的污染，這基本上需要方法一中所看不到的過量 (superfluous) 分離及純化步驟，至少是對於石油醚萃取物來說。

幾乎所有的分析都針對 polyester fibers 上殘餘的 spinning preparation 進行操作，而且只有在 polyamide 以及 glass fibers 上的少數例子 (大約 5%)，也就是說，眾多的 fiber 萃出物與僅少量的商業 spinning preparation 及它們的成分 (定性及定量)

[Almost all the analyses were performed on the residual spinning preparations of polyester fibers, and only in few cases (ca. 5%) on the extracts of polyamide and glass fibers, i.e., numerous fiber extracts and only few commercial spinning preparations and their components (qualitative and quantitative)]

Polyester fibers 的石油醚萃取物 (Petroleum ether extract of polyester fibers)

如前述之市售 spinning preparation，萃取物 (3700 mg) 的成分用增加極性的方式依序沖提，可以得到下列數量的沖提物:

[Like the above commercial spinning preparation, the extract (3700 mg) was pre-separated in the order of increasing polarity of the components with the following amounts of eluate:]

*Hexane eluate 23wt%

*Dichloromethane eluate 51wt%

*Methanol eluate 35wt%

己烷沖提物似乎是一種中極性的無色礦物油組分，MC 沖提物先經 HPLC 分析 (見 Section V.4.2.4.3)，然後再經製備分離，除了沖提時間外，分析級 HPLC 及製備級低壓分離間幾乎沒有不同。

[The hexane eluate was seen to be a colorless mineral oil fraction of medium viscosity. The dichloromethane eluate was first subjected to HPLC analysis (see Section V.4.2.4.3) and then a preparative separation. Apart from the elution times, hardly any differences were seen between the analytical HPLC and the preparative low-pressure.]

Fig.V.4.2.14 顯示 1885 mg 的 MC 沖提物以甲醇作為動相在六個 Lobar LiChrorep RP-8 預充填玻璃管柱 size B 上的製備分離，混合物中極性最高的成分—free fatty acids，在沖提中比 ester oils 早出現。

[Fig. V.4.2.14 shows the preparative separation of 1885 mg of dichloromethane elute on six Lobar LiChrorep RP-8 pre-packed glass columns, size B, (25 x 310 mm) with methanol as mobile phase. The free fatty acids, the most polar components of the mixture, appear before the ester oils in the eluate.]

沖提物 Peaks 1...4 結合，濃縮，然後用重氮甲烷的醚溶液進行反應，

[The eluates of peaks 1...4 were combined, concentrated, and then reacted with an ethereal solution of diazomethane. Effervescence of liberated nitrogen betrayed the presence of the free fatty acid. The resulting fatty acid methyl ester was identified and quantitated by means of the HPLC spectrum. The preparatively unseparated peaks 5...7 were quantitated with the aid of the HPLC spectrum after prior methanolysis.]

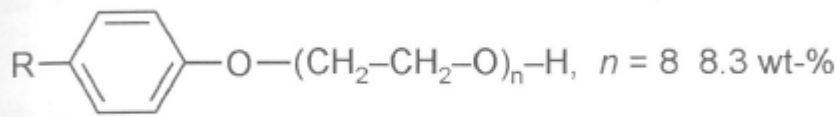
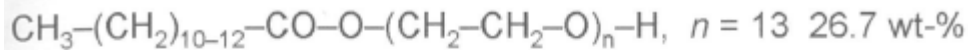
The ¹H-NMR spectrum showed the methanol eluate to have the following qualitative composition:

*Fatty acid polyglycol ester and

*alkylphenol polyglycol ether.

This methanol eluate could not be separated on Sephadex LH-20 with acetone as eluent, i.e., the PEG component of the fatty acid polyglycol ester mixture is >400. The precise composition of the emulsifier mixture could nevertheless be determined by means of the proven separation scheme, as seen in Example No. 3, Section V.4.2.4.4.

The final analytical result for the methanol eluate is:



R = dodecyl

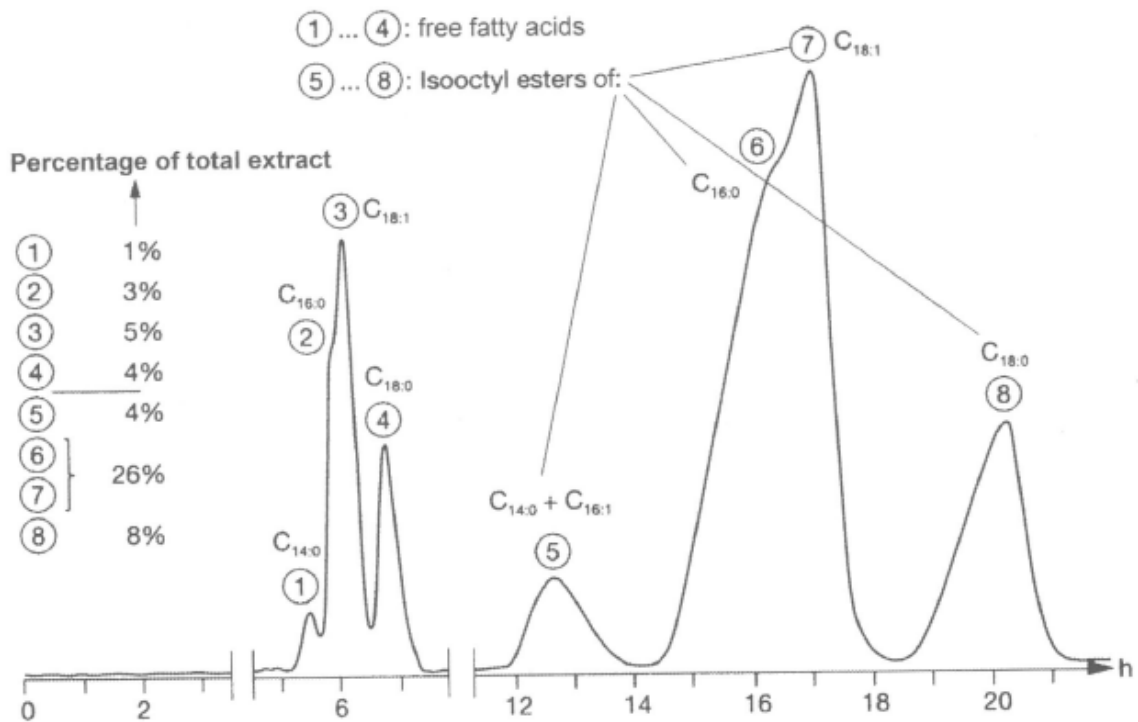


Fig. V.4.2.14. Preparative separation of a dichloromethane eluate on Lobar[®] Lichroprep[®] RP-8 pre-packed glass columns (size B) with neat methanol.

Residual spinning preparation (Polyester fiber extract)

The feasibility of quantitatively separating substance mixtures of differing polarity without performing stepwise elution with the solvents hexane, dichloromethane, and methanol on unmodified silica gel is demonstrated by the chromatogram in Fig. V.4.2.15. Separation with a polar mobile phase on RP column packing materials instead of an unmodified silica gel (normal phase) leads to a reversal of the order of elution of a substance mixture, in keeping with the name of the column packing material. In the present case, the following separation conditions were selected:

*The most polar component of the residual spinning preparation to appear in the eluate is the sodium salt of sulfosuccinic bis-(2-ethylhexyl) ester (peak 2). Substances present in

smaller quantities, peaks 1 and 3, were not identified. As seen in the chromatogram, the two peaks each consist of at least two compounds.

*The next constituent of the petroleum ether extract to appear in the eluate is the coconut alcohol-EO adduct, peak 4 in the chromatogram. Peaks 2 and 4 are the two most polar components of the residual spinning preparation. In the case of stepwise elution on unmodified silica gel, the two constituents of the mixture would be found, quantitatively yet unseparated, in the methanol eluate.

*Peak 5 and 6, isobutyl palmitate and stearate, respectively, number among the medium polarity compounds (ester oils = lubricants), which appear in the dichloromethane eluate on stepwise elution.

*The remaining portion of the extract, 44.2wt%, was desorbed from the hydrophobic column packing material with dichloromethane. According to HPLC, it was identical with the known isotridecyl palmitate-isotridecyl stearate mixture (isotridecanol is a multiply methyl branched C_{13:0} alcohol mixture). Ultimate proof for the alcohol component comes from the ¹H-NMR spectrum.

After methanolysis the alcohol – fatty acid methyl ester mixture was separated in preparative amounts on RP columns and isolated for identification. The two fatty acids could already be identified on the basis of the elution times of the preparative separation and ultimately according to the retention times of analytical HPLC.

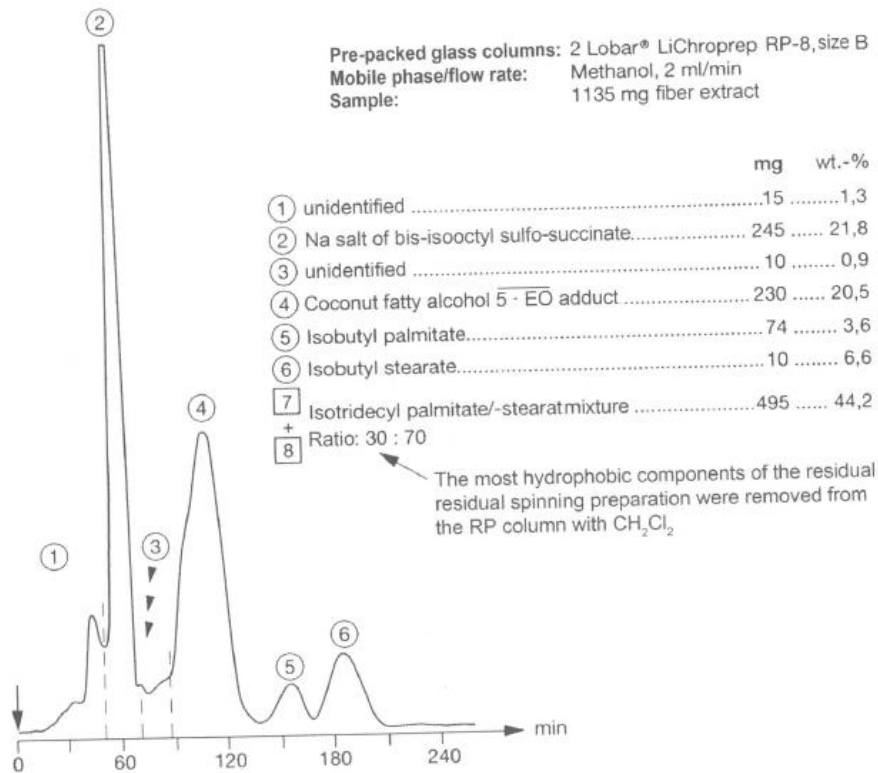


Fig. V.4.2.15. Preparative separation of a residual spinning preparation on Lobar® LiChrorep® RP-8.
 Sample: petroleum ether extract of a polyester sample.

Complete analysis of a texturizing preparation

Complete analysis of a commercial texturizing preparation from the 1970s is presented below. It is seen how complex substance mixtures have been separated into their individual components for many years using simple methods.

As already described in Section V.4.2.4.1, the mixture was first separated into two major components by stepwise elution according to increasing polarity. None of the components could be isolated with hexane, i.e., the mixture contained neither