

Die Anwendung eines neuen porösen Trägertyps in der Gaschromatographie

^aO. MLEJNEK, ^aL. CVEČKOVÁ, ^bI. NOVÁK und ^cD. BEREK

^a*Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe,
891 23 Bratislava*

^b*Institut für Anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
809 34 Bratislava*

^c*Institut für Polymere der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
809 34 Bratislava*

Eingegangen am 17. Juli 1973

Zur Publikation angenommen am 1. Oktober 1973

Es wurden neue Typen anorganischer poröser Träger auf natürlicher Silikatbasis für die Adsorptions- und Verteilungsgaschromatographie erprobt. Der Einfluß der Größe der Oberfläche und der Menge von Carbowax 20M auf die Elutionscharakteristiken der zu trennenden Stoffe, auf die Asymmetrie der Pike und auf die Abhängigkeit des HETP von der Geschwindigkeit des Trägergases wurde untersucht. Die Ergebnisse wurden für die Analyse aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe, Ester und aliphatischer Alkohole angewendet.

New types of inorganic porous supports on the basis of natural silicates for the adsorption and gas partition chromatography were tested. The influence of surface area and the amount of Carbowax 20M on the elution characteristics of separated compounds, on the asymmetry of their peaks, and on the dependence of HETP upon carrier gas flow was investigated. The results were applied to the analyses of aliphatic and aromatic hydrocarbons, esters, and aliphatic alcohols.

Als Träger und Adsorbenten finden in der Gaschromatographie poröse Materialien auf Kieselgurbasis und gemahlene Ziegeln und Kacheln, typische Adsorbenten wie Silikagel und Aktivkohle sowie viele andere anorganische Stoffe und organische Polymere Verwendung [1–5]. Die meisten dieser Materialien weisen außer der schwierigen Regulierbarkeit ihrer Porengröße weitere Mängel auf, wie z. B. unzulängliche mechanische Festigkeit, häufig zu hohe Sorptionsfähigkeit, ungünstige Teilchenform u. a. m.

Einige der angeführten Nachteile werden durch die Einführung poröser Glassorten und anderer ähnlicher Materialien beseitigt, die es ermöglichen, die Porengröße und Oberfläche und dadurch ihre Sorptionseigenschaften zielgemäß zu ändern. Sind nämlich die Porendurchmesser kleiner als $0,1 \mu\text{m}$, ist gewöhnlich die Sorptionsfähigkeit so ausgeprägt, daß die Materialien in der Gaschromatographie als Adsorbenten im System Gas–Festkörper, vor allem zur Analyse der permanenten Gase [6, 7] oder gasförmiger

aliphatischer Kohlenwasserstoffe [8–15] dienen können. Die Anwendung dieser Adsorbenten zur Analyse starker polarer Stoffe erfordert jedoch eine Modifizierung durch Einwirkung verschiedener Agenzien [16], durch Alkoxylierung der Silanolgruppen [17, 18] oder durch Substitution dieser Gruppen mittels Fluor [18]. Für die Verteilungschromatographie ist es deshalb vorteilhafter, Träger mit geringeren Oberflächen (5–20 m²/g) zu verwenden, was größeren Porendurchmessern (0,1–0,5 µm) entspricht, und deren Oberfläche mit Hilfe von stationären Phasen [12–15, 18–21] zu modifizieren.

Theoretisch und praktisch ist eingehendst die Anwendung der von der Fa. Produits Péchiney (Saint Gobain, Frankreich) unter dem Namen Spherosil erzeugten und von der Fa. Waters Associates Inc. (USA) unter der Bezeichnung Porasil [15, 18, 21] distribuierten porösen Glaskügelchen bearbeitet. Außerdem liegen diese Materialien auch mit chemisch gebundenen stationären Phasen unter der Bezeichnung Durapak [22] vor. Gute Erfahrungen mit der Anwendung poröser Glaskugeln haben uns dazu geführt, poröse Träger, die in der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava auf natürlicher Silikatbasis für die Flüssigkeitschromatographie [23] entwickelt wurden, auch auf dem Gebiete der Gaschromatographie zu erproben.

Experimenteller Teil

Geräte

Wir verwendeten ein Zweikolonnengerät der Fa. C. Erba (Italien) des Typs PAICD/2f mit Flammenionisationsdetektoren und Glaskolonnen (Länge 1,5 m, innerer Durchmesser 3,5 mm). Der Injektor und der Detektor wurde auf 180°C gehalten, die Temperatur der Kolonne und der Durchfluß des Stickstoffs als Trägergas wurden je nach Bedarf geändert. Die Kolonnen wurden vor der Verwendung durch mehrstündiges Erhitzen auf 200°C im Stickstoffstrom konditioniert.

Kolonnenfüllung

Die porösen Träger wurden durch thermische und chemische Bearbeitung von Alumosilikaten [23] hergestellt. Ihre spezifischen Oberflächen wurden mittels der BET-Methode aus der Adsorption des Argons bei 77,3 K gemessen und sind in Tabelle 1 angeführt. Das Porenvolumen der Träger wurde mittels Quecksilber-Pososimetrie oder pyknometrisch ermittelt und betrug etwa 0,7 ml/g. Der Träger No. 1 (KMT-3-OH) hatte Teilchen unregelmäßiger Form und eine Korngröße von 90–200 µm, die Träger No. 2 und 3 kugelförmige Teilchen von 60–100 µm.

Tabelle 1

Abhängigkeit der Elutionszeit und der Asymmetrie der Methanpikie von der Größe der Oberfläche poröser Träger

Nr.	Träger	Spez. Oberfläche [m ² /g]	Elutionszeit [min]	Asymmetrie
1	KMT-3-OH	3,5	0,88	1,10
2	2 KMT-OH	21,8	7,5	1,26
3	H-700-HS/II-800	158	9,8	1,64

Auswertung

Zur Auswertung der untersuchten Materialien wurden folgende Tests verwendet: Elutionscharakteristiken des Methans auf nicht imprägnierten Trägern. In Kolonnen, die auf 100°C unter Stickstoff-Überdruck 0,8 kp cm⁻² gehalten wurden, wurden 10 µl Leuchtgas eingeführt und die Elutionszeit des Methans gemessen.

Die Asymmetrie der chromatographischen Pike wurde als Verhältnis der Breiten an der Basis vor und hinter der Normale, die vom Gipfel des Piks zur Basis geführt ist [1], berechnet.

Die Zahl der theoretischen Böden und HETP wurde aus den Elutionsspiken des *n*-Pentans bei der Kolonnentemperatur 100°C berechnet. Um die Reproduzierbarkeit der Dosierung sehr kleiner Mengen zu gewährleisten, wurden 5 µl *n*-Pentan in einen 100 ml Kolben, der mit einem Gummistopfen verschlossen war, eingespritzt und nach dem Verdampfen der Probe wurden 10 µl der Dämpfe in den Gaschromatographen eingeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Materialauswahl

Aus einer großen Anzahl poröser Träger, die uns zur Verfügung standen, haben wir solche gewählt, welche die prinzipiellen Voraussetzungen für eine gaschromatographische Trennung erfüllten. Als Kriterium verwendeten wir dabei die Elutionskennzahlen für Methan auf nicht imprägnierten Trägern. Die Ergebnisse in Tabelle 1 sind übereinstimmend mit den Erkenntnissen aus der Literatur; durch Vergrößerung der spezifischen Oberfläche verlängern sich die Elutionszeiten für Methan und vergrößert sich die Asymmetrie. Während die Füllung No. 3 untragbar lange Elutionszeiten ergibt und wir sie deshalb nicht weiter verwendeten, ist die Füllung No. 2 als Adsorbens geeignet. Wir widmeten jedoch weiterhin unsere Aufmerksamkeit hauptsächlich der Füllung No. 1, welche die besten Voraussetzungen als chromatographischer Träger bietet. Bei der Auswahl der stationären Phase haben wir das Polyäthylenglykol Carbowax 20M bevorzugt, einerseits wegen der Möglichkeit des Vergleichs mit Literaturangaben, andererseits wegen seiner guten Wärmestabilität und hohen Polarität.

Einfluß der stationären Phase

Den Träger KMT-3-OH haben wir mit verschiedenen Mengen Carbowax 20M (2, 5, 10%) imprägniert und die Asymmetrie der Pike und die Elutionskennzahlen ausgewählter Stoffe von verschiedener Polarität gemessen. Die Temperatur der Kolonnen wurde auf 70°C und unter 0,8 kp cm⁻² Stickstoff-Überdruck gehalten. Aus den Beziehungen in Abb. 1 ist ersichtlich, daß eine kleine Menge stationärer Phase die Sorptionseigenschaften der porösen Träger in beträchtlichem Maße verändert, was sich vor allem in der besseren Asymmetrie der Pike bemerkbar macht. Deutlich ist dies besonders bei der Analyse von Alkoholen, die auf nicht imprägnierten Trägern praktisch irreversibel adsorbiert werden, während bereits eine Imprägnierung mit 2% stationärer Phase zu brauchbaren Ergebnissen führt.

Durch Imprägnierung poröser Träger verbessert sich auch der Verlauf der Abhängigkeit des Höhenäquivalentes des theoretischen Bodens (HETP) von der Geschwindigkeit des Trägergases, besonders ihr Minimalwert (Abb. 2). Während man mit dem unbe-

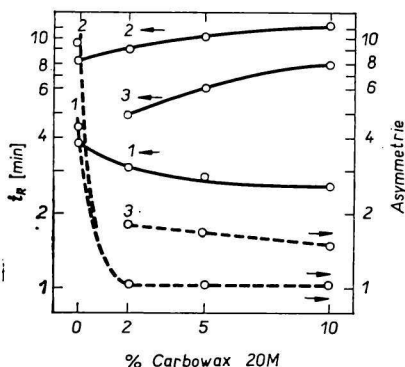


Abb. 1. Abhängigkeit der Elutionszeiten und der Pikasymmetrie von der Menge Carbowax 20M.

— Elutionszeiten in min;

- - - - Asymmetrie der Pike.

1. *n*-Heptan; 2. Toluol; 3. Äthylalkohol.

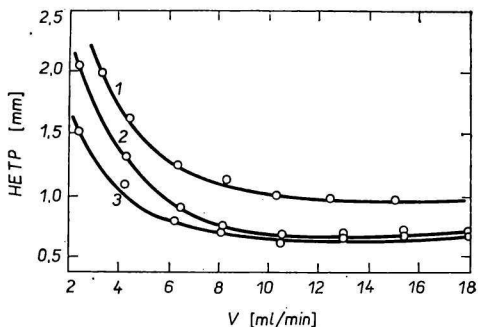


Abb. 2. Abhängigkeit des HETP-Wertes des *n*-Pentans von der Volumengeschwindigkeit des Trägergases bei verschiedenem Carbowax 20M-Gehalt.

1. ohne Phase; 2. 2% und 5% Phase; 3. 10% Phase.

deckten Träger den Wert 1 mm erreichte, sank nach Imprägnierung das Minimum bis auf 0,7 mm, was mit guten chromatographischen Trägern auf Kieselgurbasis und gemahlene keramischen Ziegeln vergleichbar ist.

Praktische Anwendung

Der Schwerpunkt der Prüfungen poröser Träger bestand in der gaschromatographischen Trennung verschiedener Stoffe, beginnend mit den nichtpolaren *n*-Alkanen, bis zu den hochpolaren aliphatischen Alkoholen. Da es sich um Gemische mit einem breiten Siedebereich der einzelnen Komponenten handelte, verwendeten wir die Temperaturprogrammierung der Kolonne, und zwar von 70–100°C bis 180–220°C mit der Geschwindigkeit von 6,5 bis 17,5°C/min. Aus den erhaltenen Ergebnissen kann man folgende allgemeine Schlüsse ziehen:

Unbedeckte poröse Träger sind nur zur Trennung wenig polarer Stoffe geeignet, z. B. für aliphatische und zyklische Kohlenwasserstoffe. Polare Stoffe werden an diesen Trägern entweder irreversibel adsorbiert, oder sie weisen eine starke Asymmetrie der Pike auf. Die Imprägnierung des Trägers hat auf die Trennung der *n*-Alkane praktisch keinen Einfluß. Es ist deshalb einfacher, aliphatische Kohlenwasserstoffe auf Trägern ohne stationärer Phase (Abb. 3) zu analysieren; außerdem ist die Temperaturgrenze dieser Kolonne nicht durch die Stabilität der stationären Phase begrenzt, sodaß man auf diese Weise die hohen Temperaturen ausnützen kann, die mit den modernen Gaschromatographen erreichbar sind.

Bei der Analyse aromatischer Kohlenwasserstoffe ist die Wahl nicht mehr so eindeutig. Die nicht imprägnierten Träger trennen zwar hervorragend aliphatische Kohlenwasserstoffe von den aromatischen mit derselben Kohlenstoffzahl, es tritt jedoch bereits die Asymmetrie der Pike auf und die Trennung der alkylaromatischen Isomeren ist unvollkommen. Eine Besserung tritt schon bei 2% stationärer Phase auf, die außerdem die

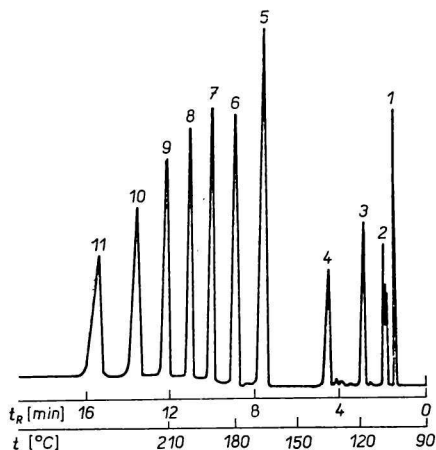


Abb. 3. Aufzeichnung der Trennung von *n*-Alkanen an einem nicht imprägnierten Träger bei 90–225°C (6,5°C/min).

1. Pentan; 2. Hexan; 3. Heptan; 4. Octan; 5. Decan; 6. Undecan; 7. Dodecan; 8. Tridecan; 9. Tetradecan; 10. Penta-decan; 11. Hexadecan.

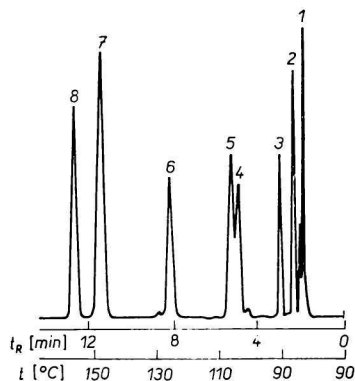


Abb. 4. Aufzeichnung der Trennung von Kohlenwasserstoffen an 2% Carbowax 20M bei 90–150°C (5°C/min).

1. *n*-Pentan; 2. *n*-Hexan; 3. Zyklohexan und *n*-Heptan; 4. *n*-Octan; 5. Benzol; 6. Toluol; 7. *m*- und *p*-Xylol; 8. *o*-Xylol.

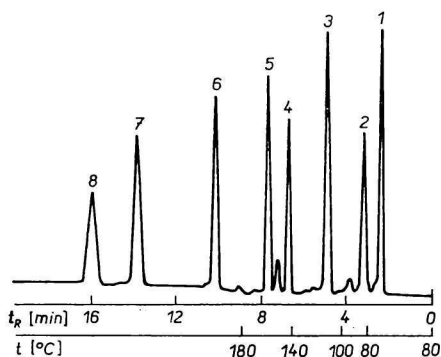


Abb. 5. Trennung der Ester an 2% Carbowax 20M bei 80–190°C (17,5°C/min).

1. Äthylformiat + Methylazetat; 2. Äthylazetat; 3. Propylazetat; 4. Butylazetat; 5. Iso-Amylazetat; 6. Zyklohexylazetat; 7. Methylbenzoat; 8. Benzylazetat.

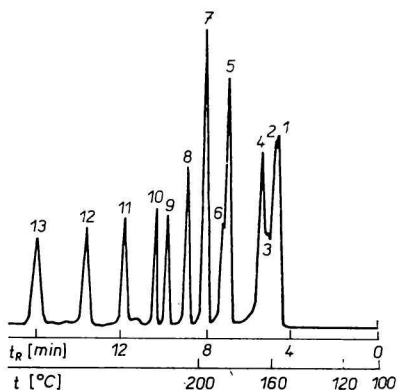


Abb. 6. Trennung aliphatischer Alkohole an 10% Carbowax 20M bei 100–200°C (14°C/min).

1. Methylalkohol; 2. *Tert*-Butylalkohol; 3. Iso-Propylalkohol; 4. Äthylalkohol; 5. *Sek*-Butylalkohol; 6. *n*-Propylalkohol; 7. Iso-Propylalkohol; 8. *n*-Butylalkohol; 9. Iso-Amylalkohol; 10. *n*-Amylalkohol; 11. *n*-Hexylalkohol; 12. *n*-Heptylalkohol; 13. *n*-Octylalkohol.

Differenz der Elutionszeiten aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe vergrößert (Abb. 4).

Ein ähnliches Verhalten kann man auch bei der Trennung weiterer polarer Stoffe beobachten, wie bei den Ketonen, Äthern, Estern und Alkoholen. Die Chromatogramme homologer Reihen dieser Stoffe in Abhängigkeit von der Menge Carbowax 20M sind einander sehr ähnlich und wir haben der Anschaulichkeit halber nur die Trennung von Estern an 2% stationärer Phase (Abb. 5) und von aliphatischen Alkoholen an 10% Phase (Abb. 6) herausgegriffen. In allen Fällen — mit Ausnahme der niedrigsten Alkohole — wurden gute Ergebnisse erzielt, die mit den Resultaten aus der Literatur vergleichbar sind, und zwar sowohl an geläufigen als auch an porösen Trägern.

Schlußfolgerung

Die untersuchten porösen Träger auf natürlicher Silikatbasis mit regulierbarer Porengröße haben günstige chromatographische Eigenschaften, die für die Adsorptions- und Verteilungsgaschromatographie geeignet erscheinen. Es ist dies die gute Trennwirksamkeit, charakterisiert durch den niedrigen HETP-Wert (0,7–1 mm), die spezifischen Trenneigenschaften, die auf der Wechselwirkung mit den Elektronen der zu trennenden Stoffe beruhen, die chemische Reaktionsträgheit und die mechanische Festigkeit, welche die Konstruktion langer Kolonnen ermöglichen. Nicht zuletzt muß man zu diesen Eigenschaften auch die hohe Wärmestabilität hinzurechnen, welche die Analyse hochsiedender Stoffe mittels des Systems Gas—Adsorbens ermöglicht. Die Eigenschaften dieses Materials sind mit anderen ähnlichen, kommerziell erhältlichen Trägern vergleichbar.

Literatur

1. Staszewski, R. und Janák, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **27**, 532 (1962).
2. Staszewski, R. und Janák, J., *Chem. Anal.* (Warsaw) **7**, 1056 (1962).
3. Janák, J. und Staszewski, R., *J. Gas Chromatogr.* **2**, 47 (1964).
4. Ottenstein, D. M., in *Advances in Chromatography*, Vol. 3, S. 137. (Giddings, J. C., Koller, R. A. und Dekker, M., Herausgeber.) New York 1966.
5. Ottenstein, D. M., *J. Chromatogr. Sci.* **11**, 136 (1973).
6. Dobyčín, D. P., Poršneva, N. V. und Turkel'taub, N. M., *Gazovaja Chromatografija*, S. 68. Izd. Akad. Nauk SSSR, Moskau 1964.
7. Gnanck, G., *Gas-Chromatographie*, S. 133. DAW 1965.
8. Ždanov, S. P., Kalmanovskij, V. I., Kiselev, A. V., Fiks, M. M. und Jašin, Ja. I., *Zh. Fiz. Khim.* **36**, 1118 (1962).
9. Dementieva, M. I., Dobyčín, D. P. und Šefter, V. E., *Zh. Fiz. Khim.* **36**, 228 (1962).
10. Ždanov, S. P., Kiselev, A. V. und Jašin, Ja. I., *Zh. Fiz. Khim.* **37**, 1432 (1963).
11. Ždanov, S. P., Kiselev, A. V. und Kalmanovskij, V. I., *Gazovaja Chromatografija*, S. 61. Izd. Akad. Nauk SSSR, Moskau 1964.
12. Dementieva, M. I., Dobyčín, D. P. und Šefter, V. E., *Gazovaja Chromatografija*, S. 227. Izd. Akad. Nauk SSSR, Moskau 1964.
13. Lysyj, I. und Newton, P. R., *Anal. Chem.* **36**, 2514 (1964).
14. Guillemin, C. L., Le Page, M., Beau, R. und de Vries, A. J., *Anal. Chem.* **39**, 940 (1967).
15. Guillemin, C. L., Deleuil, M., Cirendini, S. und Vermont, J., *Anal. Chem.* **43**, 2015 (1971).
16. MacDonell, H. L., Nooman, J. M. und Williams, J. P., *Anal. Chem.* **35**, 1253 (1963).
17. Wolf, F. und Heter, W., *J. Chromatogr.* **35**, 489 (1968).

18. Cadogan, D. F. und Sawyer, D. T., *Anal. Chem.* **42**, 190 (1970).
19. Ždanov, S. P., Koromal'di, Je. V., Vinogradova, R. G. und Malykina, Ju. A., *Zh. Anal. Khim.* **23**, 1737 (1968).
20. Filbert, A. M. und Hair, M. L., *J. Chromatogr. Sci.* **7**, 72 (1969).
21. Feltl, L. und Šmolková, E., *J. Chromatogr.* **65**, 249 (1972).
22. Mahadevan, V. und Decker, R., *J. Chromatogr. Sci.* **8**, 279 (1970).
23. Novák, I., Berek, D., Bakoš, D. und Katuščáková, G., *J. Chromatogr.*, im Druck; *Patent* angemeldet.

Übersetzt von M. Čiha