

ZUR GASCHROMATOGRAPHISCHEN TRENNUNG VON ALIPHATISCHEN, SAUERSTOFFHALTIGEN SUBSTANZEN IN WASSER

I. EINE NEUE POLARE, FLÜSSIGE PHASE

U. P. SCHLUNEGGER

Gerichtlich-medizinisches Institut, Universität Bern, Bern (Schweiz)

(Eingegangen den 11. März 1965)

Die gaschromatographische Auftrennung von sauerstoffhaltigen Substanzen — insbesondere von niederen, aliphatischen Alkoholen — ist im allgemeinen ohne weiteres möglich. Es stehen dafür eine Reihe von stationären Phasen zur Verfügung (z.B. Polyäthylenglykole, Flexole, Hallcomid, Castorwax). Liegen aber die zu trennenden Substanzen als wässrige Lösungen vor — namentlich in kleinen Konzentrationen im Bereiche von 1 Promille oder weniger — so treten zusätzliche Schwierigkeiten auf. Diese können u.a. durch die chemische Instabilität der stationären Phasen im Wasser hervorgerufen werden (Verseifung von Ester- und Amid-Bindungen, Umesterungen, etc.). Auch kann die Trennfähigkeit der stationären Phase durch das mengenmässig überwiegende Wasser herabgesetzt werden. Als Folge davon müssen in der Praxis entweder grosse Längen der Chromatographiesäulen und damit eine lange Analysendauer, oder eine rasche Zersetzung der stationären Phase, eventuell auch vorgängige Extraktionsverfahren zur Elimination des Wassers in Kauf genommen werden. Wir versuchten deshalb, eine stationäre, flüssige Trennphase zu finden, die folgende Bedingungen erfüllt:

- (a) Auftrennung der aliphatischen, sauerstoffhaltigen Substanzen.
- (b) Stabilität im Wasser (also keine Ester- oder Amid-Bindungen).
- (c) Kleine Flüchtigkeit, so dass auch bei Verwendung eines empfindlichen Detektors keine Störungen durch den "Untergrund" auftreten.
- (d) Kurze Analysenzeit (ca. 10 min oder weniger für die Auftrennung von Äthanol und Isopropanol).

Von den geläufigen Trennmaterialien genügen Ester (wie Flexol oder Castorwax) diesen Anforderungen nicht. Auch die sehr stabilen Polyäthylenglykole weisen je nach Polymerisationsgrad leider entweder eine zu grosse Flüchtigkeit, eine zu lange Analysenzeit oder eine zu wenig gute Trennfähigkeit auf.

Unlängst beschrieben nun URONE UND KATNIK¹ die Tauglichkeit von Nonylphenol zur Auftrennung von sauerstoffhaltigen Substanzen. Glycerin wurde schon früher als flüssige Phase für die Alkoholtrennung empfohlen und ist im Wasser beständig. Sowohl Glycerin wie auch Nonylphenol sind aber relativ flüchtige Substanzen, weshalb sie in der Gaschromatographie nur beschränkt angewendet werden können. Vor allem werden Arbeitstemperatur und Empfindlichkeit stark beschnitten.

Wir gingen deshalb daran, durch eine chemische Verbindung von Nonylphenol und Glycerin über eine Ätherbrücke die Flüchtigkeit herabzusetzen, in der Hoffnung,

dass die Trenneigenschaften, die Temperatur- und die chemische Stabilität der beiden Ausgangssubstanzen ebenfalls kombiniert würden. Zu diesem Zwecke synthetisierten wir 1-Nonylphenoxy-2,3-propandiol (Nonylphenol-Glyzerin-Äther, "NPGA") nach der Methode von WILLIAMSON. Schon rein präparativ liess sich eine Erhöhung des Siedepunktes gegenüber Nonylphenol resp. Glyzerin erkennen. Über eine Reihe von weiteren Eigenschaften dieser neuen, flüssigen Phase wird im Folgenden vergleichsweise zu Nonylphenol und Glyzerin berichtet.

APPARATIVES

Gaschromatograph. Beckmann GC-2 mit Wärmeleitfähigkeits- und Flammenionisations-Detektor, 10 ft. Stahlsäule, $\frac{1}{4}$ in. Durchmesser, Säulentemperatur 70° .

Trägergas: Wasserstoff 75 ml/min für Wärmeleitfähigkeitszelle (bei 70°).

Trägermaterial: Kieselgur Merck 0.2–0.3 mm säuregewaschen.

Belegungsdichte: 15 Gewichtsprozent an flüssiger Phase.

RESULTATE

Eine Reihe ausgewählter Stoffe resp. Substanzgemische wurde vergleichsweise je auf allen drei zur Diskussion stehenden Säulen (Nonylphenol, Glyzerin, NPGA) bei identischen Arbeitsbedingungen chromatographiert. Wir erhielten folgende Resultate:

(1) Retentions-Volumina bei 70° einiger Substanzen mit ähnlichen Siedepunkten

Es interessierte uns die Retentionsfähigkeit für Substanzen verschiedener Strukturen und Polarität. Wir führen die Ereignisse tabellarisch auf (Tabelle I).

TABELLE I

RETENTIONSOLUMINA IN ml BEI 70°

	<i>Kp</i> ($^{\circ}\text{C}$)	<i>Nonyl-</i> <i>phenol</i>	<i>NPGA</i>	<i>Glyzerin</i>
Cyclohexan	81.4	408	206	25
Propylformiat	81.3	1440	286	29
Äthylacetat	77.15	2460	296	35
Benzol	80.1	590	312	15
Äthanol	78.5	1400	330	395
Methyläthylketon	79.6	3480	352	65

(2) Auflösungsgrade (ϑ) einiger schwierig zu trennenden Stoffgemische (Tabelle II)

Der Auflösungsgrad wurde nach der Formel $\vartheta = f/g$ berechnet, wobei g die Länge des Lotes durch das Bandenminimum von der Basislinie bis zur Verbindungsgeraden der Bandenmaxima darstellt, und f die Strecke auf diesem Lot zwischen Bandenminimum und Verbindungsgeraden der Bandenmaxima. Bei $\vartheta = 1$ wird eine vollständige Auflösung erreicht.

(3) Stabilität

(a) NPGA lässt sich auf 220° erhitzen, ohne dass eine namhafte Zersetzung zu

TABELLE II

AUFLÖSUNGSFAKTOREN BEI 70°

Gemischmenge 5 µl. Verhältnis der Komponenten: 1/1.

Stoffgemisch	Kp. (°C)	Nonyl- phenol	NPGA	Glyzerin
Äthanol	78.5	1	0.98	1
Isopropanol	82.3	1	0.98	1
Äthanol	78.5	1	0.67	1
Äthylacetat	77.15	1	0.67	1
Äthanol	78.5	1	0.10	1
Methyläthylketon	79.6	1	0.10	1
Methyläthylketon	79.6	1	0.96	0.98
Propylformiat	81.3	1	0.96	0.98
Aceton	56.5	1	0.97	0.99
Äthylformiat	54.3	1	0.97	0.99
n-Propanol	97.8	1	0.97	1
sec.-Butanol	99.5	1	0.97	1
Äthylacetat	77.15	1	0.89	0.96
Methyläthylketon	79.6	1	0.89	0.96

beobachten wäre. Die für unsere Zwecke angestrebte Temperaturstabilität ist somit gewährleistet und lässt sich mit derjenigen von Nonylphenol und Glyzerin vergleichen.

(b) Im Gaschromatographen liessen sich bei einer Arbeitstemperatur von 100° weder Nonylphenol noch Glyzerin verwenden, da sich beträchtliche Mengen davon verflüchtigten und dadurch die Empfindlichkeit stark verminderten. Im Gegensatz dazu liess sich eine gute Stabilität von NPGA beobachten, die sogar die Verwendung eines Flammenionisations-Detektors hoher Empfindlichkeit gestattete (nach Ausheizen der Säule bei 130°).

(4) Trennfähigkeit von NPGA für kleine Alkoholgehalte im Wasser

Die Auftrennung von kleinen Mengen sauerstoffhaltiger Substanzen durch NPGA wird vom Wasser beeinflusst. Diese Erscheinung ist in Tabelle III am Beispiel von Alkoholtrennungen dargestellt. Aus den Grössen der Trennfaktoren geht deutlich hervor, dass für die polareren Gemische von Methanol, Äthanol und Isopropanol mit einer Verschlechterung der Auftrennung gerechnet werden muss. Beim Stoffpaar Isopropanol/*tert.*-Butanol scheint sich dagegen bereits eine Verbesserung bemerkbar zu machen. Diese ist beim folgenden Gemisch (*n*-Propanol/*sec.*-Butanol) noch verstärkt.

TABELLE III

ABHÄNGIGKEIT DER AUFLÖSUNGSGRAD E β VOM WASSERGEHALT

Gemisch	Ohne Wasser	Wässrige Lösungen		
		je 1%	je 1°/100	je 0.1°/100
Methanol/Äthanol	1	0.99	0.83	0.05
Äthanol/Isopropanol	0.98	0.89	0.87	0.73
Isopropanol/ <i>tert.</i> -Butanol	0.48	0.69	0.56	0.56
n-Propanol/ <i>sec.</i> -Butanol	0.97	1	1	1

DISKUSSION

Aus Tabelle I geht hervor, dass die Retentionsfähigkeit von NPGA zwischen denjenigen seiner beiden Bausteine liegt. Den grössten relativen Retentionswert für NPGA beobachteten wir bei der Ketoverbindung — gleich wie beim Nonylphenol. Dagegen weist Glyzerin die grösste Retention für die alkoholische Verbindung auf, die allerdings nur wenig grösser ist als die entsprechende beim NPGA. Im allgemeinen zeigen die relativ ausgeglichenen Retentionswerte, dass die neue Phase für die Trennung von verschiedensten Substanzklassen verwendet werden kann. Immerhin scheint eine spezielle Eignung für die Trennung von sauerstoffhaltigen Substanzen vorzuliegen, insbesondere für Ketone und Alkohole. Diese Trennfähigkeit wurde an einigen, schwieriger zu trennenden Stoffgemischen dargelegt (Tabelle II). NPGA erreichte allerdings nicht die Auflösungsgrade von Nonylphenol resp. Glyzerin. Die chemische Kopplung der beiden Grundsubstanzen bewirkte somit eine Verschlechterung der Trennfähigkeit. Dagegen liess sich die Stabilität auf der Säule gegenüber Nonylphenol und Glyzerin wesentlich verbessern, so dass auch ein Arbeiten bis zu 100° mit einem Flammenionisations-Detektor möglich ist. Die neue flüssige Phase eignet sich somit für Spurenanalysen von sauerstoffhaltigen Substanzen. Allerdings muss auch bei NPGA der Einfluss des Wassers auf die Trennfähigkeit berücksichtigt werden. Dieser bringt insbesondere für die niedrigen Alkohole bis zum Isopropanol eine Verschlechterung der Auftrennung mit der Verdünnung mit sich. Bei den Butanol-Isomeren liess sich dagegen eine eher bessere Abtrennung beobachten.

Die Analysendauer bei Verwendung einer NPGA-Säule liegt weit unter derjenigen von Nonylphenol und beträgt für Alkohole etwa gleich viel wie bei Verwendung einer entsprechenden Glyzerinkolonnen (vgl. Tabelle I), d.h. ungefähr 5 Minuten für Äthanol bei 70° .

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird die Verwendung von 1-Nonylphenoxy-2,3-propandiol (NPGA) als flüssige Phase in der Gaschromatographie beschrieben und einige Eigenschaften mit denjenigen seiner Bausteine Nonylphenol und Glyzerin verglichen. NPGA eignet sich für die Trennung von sauerstoffhaltigen Substanzen und weist eine wesentlich erhöhte Stabilität auf der Säule gegenüber Nonylphenol und Glyzerin auf. NPGA ist deshalb für Spurenanalysen von sauerstoffhaltigen Substanzen geeignet.

SUMMARY

The application of 1-nonylphenoxy-2,3-propanediol (NPGA) as liquid phase in gas-liquid chromatography is reported, and some of its properties are compared with those of its components, nonylphenol and glycerol. NPGA is suitable for the separation of oxygenated substances and is more stable on the column than nonylphenol and glycerol. Therefore NPGA can be used for analysis of small amounts of the lower aliphatic, oxygenated compounds.

LITERATUR

I. P. URONE UND R. J. KATNIK, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 767.

J. Chromatog., 20 (1965) 23-26