

ZUR GASCHROMATOGRAPHISCHEN TRENNUNG VON ALIPHATISCHEN, SAUERSTOFFHALTIGEN SUBSTANZEN IN WASSER

III. EIN NEUES TRENNMATERIAL ZUM NACHWEIS KLEINER METHANOLMENGEN IN WÄSSERIGEN LÖSUNGEN

U. P. SCHLUNEGGER

Gerichtlich-Medizinisches Institut, Universität Bern (Schweiz)

(Eingegangen den 19. November 1965)

EINLEITUNG

Auf der Suche nach stationären Phasen zur Trennung der niedermolekularen, sauerstoffhaltigen Substanzen in Wasser liess sich zeigen, dass Materialien des Typs Nonylphenol-glycerinäther recht gute Trenneigenschaften mit Wasser- und Temperatur-Beständigkeiten vereinigen. Allerdings wird die Trennfähigkeit dieser stationären Phasen stark durch Wasser beeinträchtigt. Wässrige Lösungen mit kleinem Substanzgehalt als *ca.* 1 % werden infolge eines verstärkten "tailings" nur mehr schlecht aufgetrennt. Nach einer systematischen Untersuchung des Einflusses von verschiedenen Substituenten am aromatischen Kern ergab sich dann, dass für den Nachweis und die Auftrennung kleinster Substanzmengen in Wasser — weniger als 1⁰/₁₀₀ — ein veräthertes Dihydroxyalkylbenzol geeignet sein dürfte, d.h. etwa ein veräthertes Alkylresorcin¹.

Wir synthetisierten deshalb 4-Isooctyl-1,3-bis-(dihydroxypropanoxy)-benzol (Octylresorcin-glycerinäther, ORGA) durch Acylierung von Resorcin nach FRIEDEL-CRAFTS², Reduktion des Keto-Körpers nach CLEMMENSEN³ und anschliessender Verätherung der beiden Phenolgruppen mit Glycerin nach WILLIAMSON⁴. Die einzelnen Synthese-Zwischenprodukte wurden jeweils rein dargestellt und die Reaktionsabläufe dünnschichtchromatographisch verfolgt.

Im Folgenden sind nun einige Eigenschaften dieses Materials — im Weiteren ORGA genannt — beschrieben und besonders die gaschromatographischen Trennfähigkeiten an ausgewählten Testgemischen dargelegt.

APPARATIVES

Gaschromatograph: Beckman GC-2 mit Flammenionisations-Detektor. 10 ft. Stahlsäule: 3/16 in. Durchmesser, Säulentemperatur 70°. Trägergas: Stickstoff, Eingangsdruck 2 Atü. Trägermaterial: Chromosorb A-NAW, 60-80 mesh (Johns-Manville), Belegungsdichte 10 % flüssige Phase.

RESULTATE

1. Einfluss des Trägermaterials

Versuche zeigten, dass sich weitgehend inaktivierte Trägermaterialien, wie Chromosorb G-AWDMCS, nur unter Schwierigkeiten mit ORGA imprägnieren liessen. Demzufolge resultierten auch ausgesprochen schlechte Auftrennungen der Testgemische im Gaschromatographen. Auch aktivere Träger der Chromosorb-Reihe wie W-AWHMDS, W-AW und P-HMDS, wie auch Kieselgur (Merck) zeigten ein analoges Verhalten. Immerhin zeichnete sich eine Verbesserung der Trennfähigkeiten mit zunehmender Aktivität des Trägers ab. Die ersten annehmbaren Resultate lieferte Chromosorb P-MS. Mit Abstand die besten Resultate liessen sich aber unter Verwendung von Chromosorb A-NAW erzielen, das sich ohne Schwierigkeiten mit einer Lösung des — teilweise wasserlöslichen — ORGA in Aceton imprägnieren liess. Dieses Trennmateriale wurde demzufolge für die weiteren Untersuchungen beibehalten.

2. Selektivität

Zum Abschätzen der Selektivität von ORGA wurde die Elutionsreihenfolge einiger Substanzen mit ähnlichen Siedepunkten, aber unterschiedlichen Strukturen und Polaritäten ermittelt. Diese ist in der Tabelle I zusammengestellt:

3. Auflösegrade

Die Auflösegrade⁵ einiger schwieriger zu trennenden Stoffgemische wurden bei 70° mit dem Flammenionisations-Detektor bestimmt. Es wurden jeweils 5 μ l von wässrigen Lösungen eingespritzt, die je 1 Promille der einzelnen Komponenten des zu analysierenden Stoffpaares enthielten. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle II

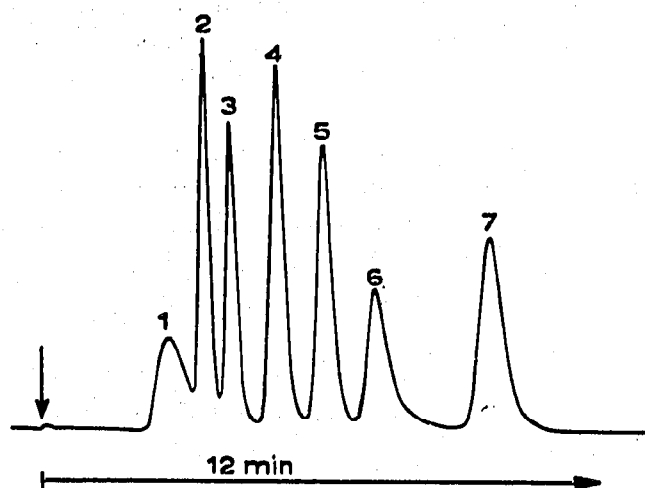


Fig. 1. Auftrennung diverser Substanzen in Wasser (je 0.1⁰/₁₀₀) bei 70° (Beckman GC2; 10 ft. Stahlsäule 3/16 in.; 10% ORGA auf Chromosorb A-NAW 60-80 mesh; N₂: 35 p.s.i. Eingangsdruck). 1 = Acetaldehyd; 2 = Äthylformiat; 3 = Methylacetat; 4 = Aceton; 5 = Äthylacetat; 6 = Methanol; 7 = Äthanol.

zusammengestellt. Ausserdem ist in Fig. 1 ein Chromatogramm eines Gemisches diverser Substanzen in Wasser (je 0.1⁰/₁₀₀) abgebildet.

TABELLE I

ELUTIONSREIHENFOLGE DIVERSER SUBSTANZEN AUF ORGA

	<i>Kp</i>	<i>Reihen- folge</i>	<i>Retentions- zeit (Min.)</i>
Äthylacetat	77.15	3	6.6
Äthanol	78.5	6	11.5
Methyläthylketon	79.6	5	9.6
Benzol	80.1	2	5.9
Propylformiat	81.3	4	6.7
Cyclohexan	81.4	1	3.6
Isopropanol	82.3	7	12.4

TABELLE II

 AUFLÖSEFAKTOREN VON EINIGEN SUBSTANZPAAREN IN WASSER (JE 1⁰/₁₀₀) BEI 70°, EINSPRITZMENGE 5 µl

<i>Stoffgemisch</i>	<i>Auflöse- faktor</i>
Methanol und Äthanol	0.96
Methyläthylketon	0.70
Äthylacetat	0.94
Propylformiat	0.94
Aceton	1
Aceton und Äthylacetat	0.97
Propylformiat	0.97
Methylacetat	0.97
Äthylformiat	1.0
Acetaldehyd	1.0
Äthanol und Isopropanol	0.06
tert.-Butanol	0.10
Methyläthylketon	0.90

TABELLE III

AUFLÖSEFAKTOREN NICHT VOLL AUFGETRENNTER SUBSTANZPAARE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER KONZENTRATION IN WASSER

<i>Konzentration (pro Substanz, %₁₀₀)</i>	<i>Acetaldehyd- Äthylformiat</i>	<i>Aceton- Äthylacetat</i>
10	0.87	0.97
1	0.86	0.97
0.1	0.85	0.96
0.01	0.83	0.94
0.005	0.82	0.5

4. Temperaturstabilität

ORGA lässt sich im Vakuum (10^{-4} mm Hg) bei $200-220^{\circ}$ überdestillieren, wobei allerdings mit einer geringgradigen Zersetzung zu rechnen ist (Wasserabspaltung?). Bei Temperaturen bis zu 180° scheint ORGA dagegen beständig zu sein.

Die mit ORGA imprägnierten Trennmaterialien wurden jeweils 12 h bei 130° unter Stickstoff ausgeheizt. Entsprechende Versuche zeigten, dass diese Behandlung keine Verschlechterung der Trennfaktoren bewirkte. Auch eine längere Ausheizzeit von 48 Std. bei 130° ergab keine Veränderung der Trennfähigkeiten.

5. Chemische Eigenschaften

ORGA kann in alkoholischer NaOH oder HCl — (mit oder ohne Wasser) — ohne merkbare Zersetzung gekocht werden. Sauerstoff scheint nur in stark alkalischem Milieu auf nicht voll verätherte Bestandteile (Phenolgruppen) einen Einfluss zu haben. ORGA ist gut löslich in Methanol, Äthanol, Aceton und Methylenchlorid, teilweise löslich in Wasser, wenig oder nicht löslich in apolaren, organischen Lösemitteln.

ORGA ist eine bei Zimmertemperatur sehr zähflüssige, klebrige Masse, deren Viskosität mit steigender Temperatur rasch abnimmt.

6. Einfluss des Wassers auf die Trennfähigkeit

Die Beeinflussung der Trennfähigkeit durch Wasser wurde anhand der Trennfaktoren bestimmter nicht ganz aufgetrennter Substanzpaare verfolgt. Als Beispiel seien die Auflösgrade der beiden Gemische Acetaldehyd-Äthylformiat und Aceton-Äthylacetat bei diversen Konzentrationen in Wasser aufgeführt (Tabelle III).

DISKUSSION

Nach der Elutions-Reihenfolge von Substanzen verschiedener Polarität (Abschnitt 2), wie auch aus Fig. 1 ist zu schliessen, dass ORGA eine ausgeprägte Selektivität für alkoholische Verbindungen aufweist. Diese Eigenschaft ist nach früheren Untersuchungen¹ vor allem auf die beiden Phenol-glycerinäther-Gruppen ($R-O-CH_2-CHO-CH_2OH$) zurückzuführen. Diese stark polaren Stellen im Molekül — insbesondere die vier freien Hydroxylgruppen — sind verantwortlich für die verhältnismässig kleine Flüchtigkeit, die teilweise Löslichkeit von ORGA in Wasser, aber auch für die auf *ca.* 180° begrenzte Temperaturstabilität (Abschnitt 4 und 5). Ebenso wird die Tatsache erhellt, dass sich nur aktivere Trägermaterialien mit ORGA gut belegen lassen und annehmbare Trennleistungen ergeben (Abschnitt 1). Die besten Resultate bezüglich Trennung und kurzer Analysenzeit wurden entsprechend mit Chromosorb A erzielt.

Wie aus Abschnitt 3 hervorgeht, lassen sich die niederen Aldehyde, Alkohole, Ketone, sowie die Ester mit 3 und 4 C-Atomen innerhalb von *ca.* 12 Min. ohne weiteres direkt in wässrigen Lösungen von Methanol abtrennen (Tabelle II). Das Methanol selbst weist auch bei kleinen Konzentrationen nur ein verhältnismässig schwaches "tailing" auf. Aber auch andere Substanzen, wie etwa das Aceton, werden praktisch vollständig von benachbarten Substanzen abgetrennt. Dagegen gelingt die Auflösung von Äthanol, Isopropanol und *tert.*-Butanol nur unvollständig oder nicht.

Bemerkenswerterweise nimmt die Trennfähigkeit der ORGA-Säule mit stei-

gender Verdünnung der zu analysierenden, wässrigen Lösungen bis zu 10 p.p.m. nur unmerklich ab, wie dies aus Abschnitt 6 ersichtlich ist. Die Auflösungsfaktoren werden mit zunehmendem Wassergehalt nur um wenige Prozente kleiner und auch das "tailing" des Methanols wird nicht wesentlich erhöht. Erst bei Konzentrationen unter 10 p.p.m. (0.01⁰/₁₀₀) ist mit einer störenden Verkleinerung der Trennfaktoren zu rechnen. Demzufolge eignet sich ORGA als stationäre Phase zur direkten Bestimmung z.B. von Methanol in wässrigen Lösungen bis hinunter zu Konzentrationen von mehreren p.p.m.

DANK

Meinen technischen Mitarbeitern, Fräulein CHRISTA BECKER und Herrn A. BUSSLINGER, sei für die Hilfe bei der Synthese und den gaschromatographischen Überprüfungen bestens gedankt.

ZUSAMMENFASSUNG

Isooctyl-1,3-bis-(dihydroxypropanoxy)-benzol ("Octylresorcinglycerinäther") kann als stationäre Phase zur direkten gas-chromatographischen Bestimmung von kleinen Methanolsmengen in wässrigen Lösungen (p.p.m.-Bereich) verwendet werden. Diese und einige weitere Eigenschaften des neuartigen Trennmateri- als wurden beschrieben.

SUMMARY

Iso-octyl-1,3-bis-(dihydroxypropanoxy)-benzene ("Octylresorcinol glycerol ether") is suitable as stationary phase for the direct gas-chromatographic determination of small amounts of methanol in water (p.p.m. range). This and some further properties of the new stationary phase are reported.

LITERATUR

- 1 U. P. SCHLUNEGGER, *J. Chromatog.*, 20 (1966) 452.
- 2 E. BERLINER, *Org. Reactions*, 5 (1949) 229.
- 3 J. C. BELL, W. BRIDGE UND A. ROBERTSON, *J. Chem. Soc.*, (1937) 1544.
- 4 *Organikum*, Technische Universität Dresden, Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, 1964, S. 167.
- 5 U. P. SCHLUNEGGER, *J. Chromatog.*, 20 (1966) 23.