

ISOTOPENAUSTAUSCH AUF GASCHROMATOGRAPHISCHER SÄULE*

TIBOR BÁLINT UND LÁSZLÓ SZEPESY

Ungarisches Erdöl und Erdgas Forschungsinstitut, Veszprém (Ungarn)

(Eingegangen den 19. Dezember 1966; modifiziert den 15. März 1967)

Bei der gaschromatographischen Analyse von Produkten der Petrolchemie und der Erdölverarbeitung ist das Problem aufgetaucht, einige oft in kleiner Menge vorhandene Komponenten dieser komplexen Systeme selektiv nachzuweisen und zu bestimmen. Zur Lösung dieser Aufgabe wurde eine allgemeiner anwendbare Markierungsmethode ausgearbeitet, bei welcher der unter Bedingungen der Gaschromatographie ablaufende radioaktive Isotopenaustausch die Markierung vollzieht.

Aus der Literatur sind einige Isotopenaustauschmethoden¹⁻⁴ bekannt, mit deren Hilfe die Markierung einiger Verbindungen an einer gefüllten präparierten Säule in Gasphase durchgeführt wurde. Andere Methoden^{5,6} verwenden eine Tritiummarkierung unter den Bedingungen der Flüssigkeitschromatographie.

PRINZIP DER METHODE

Unsere Methode kann als parallellaufender Isotopenaustausch und gaschromatographischer Trennungsvorgang betrachtet werden. Aus dieser Auffassung folgt, dass die Säule einen Isotopenaustauschreaktor und zugleich eine Trennsäule vorstellt. Die Konversion des Isotopenaustausches lässt sich durch verschiedene Faktoren beeinflussen: durch Änderung der Temperatur und der Reaktionszeit, sowie durch Anwendung von Katalysatoren. Was die ersten beiden betrifft, beruhen diese auf den grundlegenden Gesetzmässigkeiten der Reaktionskinetik. Zur Beschleunigung des Isotopenaustausches können verschiedene Katalysatoren verwendet werden. Die nach diesem Prinzip ausgewählten Katalysatoren sind gleichzeitig auch geeignete Trägerstoffe für die Gaschromatographie. Um die allgemeinen Gesetzmässigkeiten dieser Methode festzustellen, wurde der Tritiumaustausch für die folgenden Modellversuche gewählt.

Die Neigung verschiedener Verbindungstypen, ein oder mehrere Wasserstoffatome zu tauschen, ist sehr verschieden. Bei der Beurteilung der Ausbeute des unter den Bedingungen der Chromatographie ablaufenden Tritiumaustausches müssen aber auch kinetische Faktoren berücksichtigt werden. Dadurch kann der Kreis der Verbindungen, die am Tritiumaustausch teilnehmen, durch das zweckmässige Auswählen der oben erwähnten Faktoren weitgehend variiert werden, woraus sich die Möglichkeit ergibt, verschiedene Verbindungstypen (zum Beispiel Alkohole, Ketone, Mercaptane, Olefine, usw.) in komplexen Gemischen zu markieren, zu identifizieren und zu bestimmen.

* Auszug des an der Arbeitstagung für angewandte Radioaktivität (Leipzig 11-14. Okt. 1966) gehaltenen Vortrages.

Das Gerät nach unserer Methode ist im wesentlichen ein modifizierter Gaschromatograph. Der Unterschied besteht in der Kolonnenfüllung und dem radioaktiven Detektor, der mit dem gewöhnlichen gaschromatographischen Detektor (zum Beispiel Wärmeleitfähigkeitsmesszelle) in Serie geschaltet ist.

Wenn zur Markierung Tritium verwendet wird, ist es zweckmässig, als Trägergas ein Zählgas—wie zum Beispiel Methan—zu verwenden.

Vor Gebrauch muss die chromatographische Säule präpariert werden. Dieses geschieht zweckmässig bei der Temperatur der geplanten chromatographischen Untersuchung durch Einführung eines radioaktiven Stoffes, der in geringem Überfluss verwendet werden muss, damit die Markierung der Säule durch die Austauschreaktion zwischen der Säulenfüllung und dem radioaktiven Stoff zustande kommt. Der Überfluss muss durch Spülen der Säule mit Trägergas sorgfältig entfernt werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Der zu den Untersuchungen verwendete Gaschromatograph wurde im Institut angefertigt und mit einer Wärmeleitfähigkeitsmesszelle versehen. Zur Messung der Radioaktivität wurde ein Methandurchflusszählrohr benutzt. Es besitzt ein Detektorvolumen von 2 ml und Isolatoren aus Teflon; sein Zählrohr besteht aus Wolfram, mit einem Durchmesser von 0.01 mm. Mit dem Zählrohr sind ein Vorverstärker, ein Integraldiscriminator, ein Mittelwertmesser und ein Schreiber elektrisch verbunden. Diese Zusammenstellung eignet sich zum Messen und Registrieren der Tritiumaktivität mit einer fast 100 %-igen Empfindlichkeit.

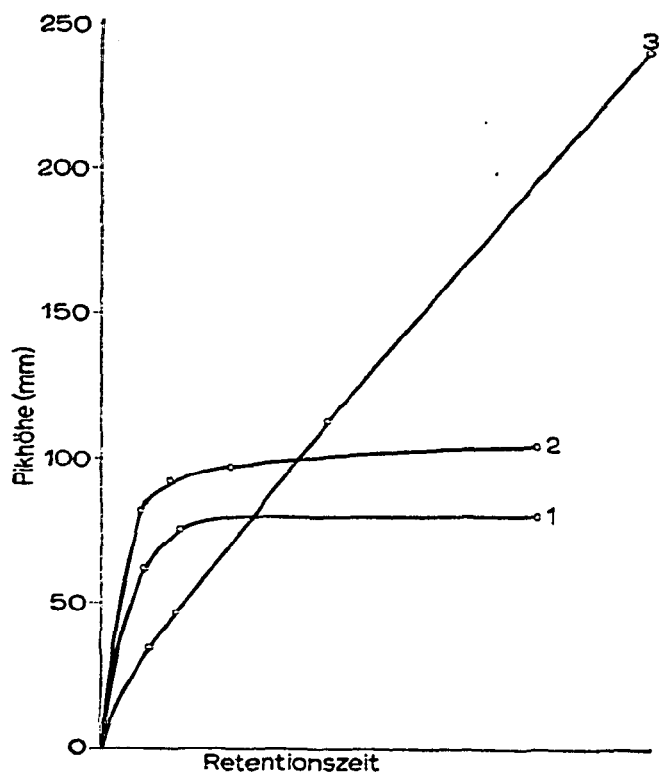


Fig. 1. Die Änderung der Pikhöhe mit der Retentionszeit. 1 = *tert.*-Butylmercaptan, 20 μ l; 2 = Methanol, 0.5 μ l; 3 = Aceton, 5 μ l. Temperatur: 100°. Stationäre Phasen: (1 und 2) Sterchamol, benetzt mit 25 % Polypropylenglycol; (3) Aluminiumsilikat, benetzt mit 25 % Polyäthylenglycol.

Als Trägergas wurde Methan in Handelsqualität verwendet, welches zum Betrieb des Zählrohres nötig ist, jedoch gleichzeitig auch das richtige Funktionieren der Wärmeleitfähigkeitsmesszelle sichert.

Zum Präparieren der Säulen wurde tritiumhaltiges Wasser mit einer spezifischen Aktivität von 1.7 mC/ml verwendet.

Die Untersuchung des Einflusses der Retentionszeit lieferte die in Fig. 1 ersichtlichen Zusammenhänge. Beim Methanol und *tert.*-Butylmercaptan läuft der Tritiumaustausch relativ schnell ab, deshalb bekommt man einen Sättigungsbereich. Dagegen ist beim Aceton eine relativ kleine Reaktionsgeschwindigkeit sichtbar.

Der Einfluss der Temperatur entspricht den Erwartungen: der Markierungsgrad ändert sich beim Konstanthalten der übrigen Parameter exponentiell mit der Erhöhung der Temperatur. Aus diesen Daten können die entsprechenden Aktivierungsenergien berechnet werden. Zum Beispiel wurden an dem mit 25 % Polypropylenglykol benetzten Sterchamol für Methanol 3.1 kcal/mol, für Äthylmercaptan 5.8 kcal/mol festgestellt.

Oft ist es nötig, zur Beschleunigung des Tritiumaustausches einen Katalysator zu verwenden. Viele Katalysatoren, besonders die verschiedenen Silikate vermögen eine beträchtliche Menge Tritium chemisch zu binden. Diese sind im allgemeinen von starker katalytischer Wirkung, welche sich aber unserer Erfahrungen nach bei der Benetzung stark ändert. Dadurch wird es möglich, die katalytischen Eigenschaften eines Katalysators unseren Zielen entsprechend zu variieren. Zur Benetzung eines Katalysators können höhersiedende Polyalkohole wie Polypropylenglykol, Polyäthylenglykol, Sorbit, usw. vorteilhaft verwendet werden.

Beispiele

Die Anwendbarkeit unserer Methode wird durch die Analysenergebnisse einiger

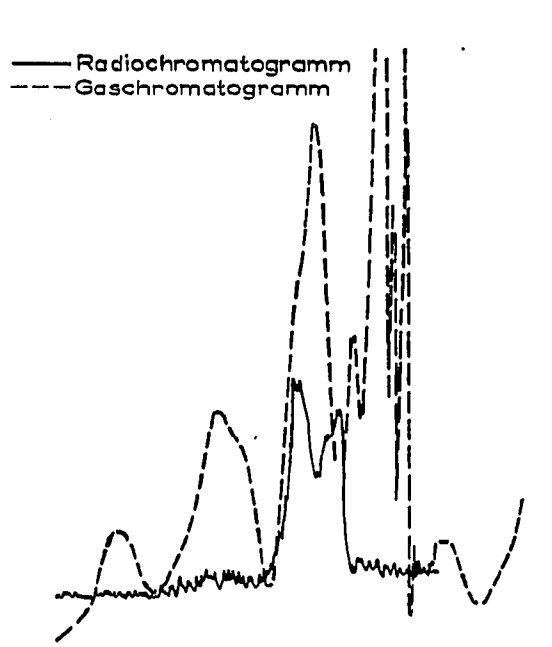


Fig. 2. Gaschromatogramm und Radiochromatogramm eines Alkohol-Benzin-Gemisches.

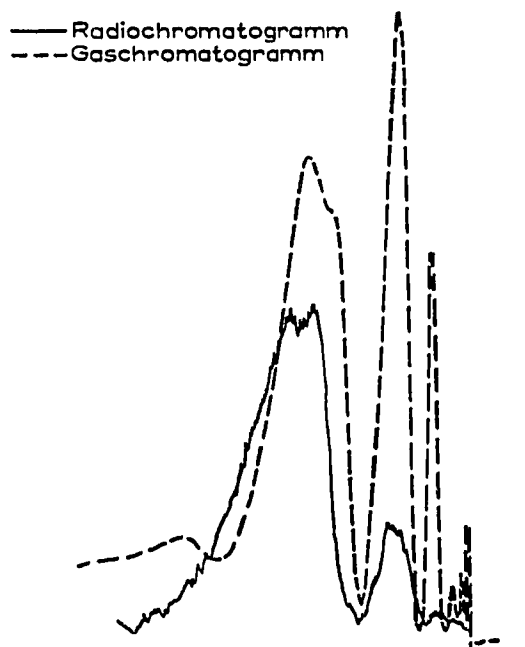


Fig. 3. Gaschromatogramm und Radiochromatogramm eines Olefin-Benzin-Gemisches.

Modellgemische demonstriert. Fig. 2 zeigt das Gaschromatogramm und Radiochromatogramm eines leichtsiedenden Benzins, das 1% Methanol-Äthanol-Gemisch enthält. An dem Gaschromatogramm sind die Alkoholkomponenten kaum bemerkbar, dagegen treten die Alkohole an dem Radiochromatogramm deutlich in Erscheinung. Die Trennung wurde bei 85° an Sterchamol, benetzt mit 25% Polypropylenglykol als Stationärphase durchgeführt. An derselben Stationärphase lassen sich auch die Mercaptane markieren. Die Nachweisempfindlichkeit dieser Methode könnte durch Verwendung weniger flüchtiger Trennflüssigkeiten gesteigert werden. Natürlich besteht auch die Möglichkeit Wasserspuren in Kohlenwasserstoffen nachzuweisen und zu bestimmen.

Fig. 3 zeigt die Analyse eines Benzin-Olefin-Modellgemisches dessen 40%-iger Olefingehalt aus zwei Komponenten besteht. Der erste Berg scheint aus mindestens zwei Komponenten zu bestehen, nämlich aus einer kleinen Menge von Olefin und aus mehreren gesättigten Kohlenwasserstoffen. Bei dem zweiten Berg ist die Lage umgekehrt.

Die Trennung wurde an Aluminiumsilikatkatalysator bei 85° durchgeführt. Die Kapazität des Katalysators beträgt 50 μ l Wasser pro Gramm. Mit Benetzung dieses Trägermaterials können auch Ketone markiert werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Der auf einer chromatographischen Säule stattfindende Isotopenaustausch ist eine bekannte Methode zur Herstellung markierter Verbindungen. Das Wesen der beschriebenen Methode besteht dagegen in der gleichzeitigen Verwirklichung des Isotopenaustausches und der Trennung eines Gemisches. Die Konversion des Isotopenaustausches kann durch verschiedene Faktoren beeinflusst werden: durch die Änderung der Temperatur und der Reaktionszeit und durch die Anwendung von Katalysatoren. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, verschiedene Verbindungstypen (zum Beispiel Alkohole, Ketone, Mercaptane, Olefine, usw.) in komplexen Gemischen zu markieren, zu identifizieren und zu bestimmen.

Die Beispiele zeigen die Anwendbarkeit der Methode. Infolge der grossen Empfindlichkeit des Detektors erweist sich die Methode durch Verbesserung der Arbeitsbedingungen auch für Spurenanalysen als verwendbar.

SUMMARY

Isotopic exchange in a gas chromatographic column is a well known method for preparing labelled compounds. The main feature of the method here described is the simultaneous isotopic exchange and separation of a mixture. The degree of isotopic exchange can be varied by several factors: by changing the temperature and contact time and by use of a catalyst. This provides the possibility of labelling, identifying and determining different types of organic compounds (alcohols, ketones, mercaptans, olefins, etc.) in complex mixtures.

Some examples are given to demonstrate the application of the method. Owing to the high sensitivity of the detector the method can—by improving the conditions—also be applied to trace analysis.

LITERATUR

- 1 F. SCHMIDT-BLEECK, G. STÖCKLIN UND W. HERR, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 778; 73 (1961) 220.
- 2 M. SENN, W. J. RICHTER UND A. L. BURLINGAME, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 680.
- 3 H. ELIAS, K. H. LIESER UND F. SORG, *Radiochim. Acta*, 2 (1963) 30.
- 4 J. TADMOR, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 23 (1961) 158.
- 5 P. D. KLEIN UND J. C. KNIGHT, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 2657.
- 6 P. D. KLEIN UND E. H. ERENDRICH, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 480.

J. Chromatog., 30 (1967) 433-437