

CHROM. 3513

MODIFIZIERTE PORÖSE GLÄSER ALS TRÄGER IN DER GASCHROMATOGRAPHIE

F. WOLF UND W. HEYER

Institut für Technische Chemie der Martin-Luther-Universität, Halle (D.D.R.)

(Eingegangen den 18. März 1968)

SUMMARY

Modified porous glasses as supports in gas chromatography

Two porous glasses of different pore structure were modified with organic groups and tested as supports in gas chromatography. The retention times obtained with the organic derivatives of the porous glasses were less than those obtained with the untreated glasses. Large decreases in retention time were shown by the octoxy-, butoxy- and benzoyl-derivatives of the porous glasses.

As regards their gas chromatographic properties, these modified porous glasses are not inferior to dimethylformamide-loaded porous glasses. The dependence of the separation coefficients in gas-liquid chromatography on the polarity, the layer thickness of the mobile phase as well as on the surface area of the porous glasses was also investigated.

Porous glasses with very small pores are not suitable as supports in gas chromatography.

Aus Alkali-Bor-Silikatgläsern lassen sich fast das gesamte B_2O_3 und Na_2O durch Extraktion mit Mineralsäuren entfernen. Das zurückbleibende poröse SiO_2 -Skelett wird durch Sintern in ein Silikatglas mit 96–98 % SiO_2 überführt, das sich nur wenig in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften von reinem Quarzglas unterscheidet (Vycorglas-Verfahren)^{1–3}.

Die Zwischenprodukte der Vycorgläser, die porösen Gläser, können als Trägermaterial in der Gaschromatographie eingesetzt werden⁴.

DOBYČIN⁵ untersuchte den Einfluss der Porengröße auf die Wirksamkeit der gaschromatographischen Trennung von H_2 , CO und *n*- und *iso*-Kohlenwasserstoffen.

BRESLER, *et al.*⁶ studierte den Einfluss der Temperatur, der Menge der flüssigen Phase und der Struktur und Teilchengröße eines grossporigen Glases auf die Effektivität von Trennsäulen.

ŽDANOV, *et al.*⁷ stellten beim Vergleich der gaschromatographischen Wirksamkeit von oberflächenporösem Glas (angeätzte Glaskugeln) und volumenporösem Glas fest, dass durch die Anwendung des ersteren die Analysenzeit bei gleicher Trennwirkung erheblich verkürzt werden kann. Auch die Trennung von *n*-Kohlenwasserstoffen bis C_{16} und aromatischen Kohlenwasserstoffen ist an porösem Glas möglich^{8–10}.

ROGER UND SPITZER⁴ stellten fest, dass sich polare Verbindungen mit Heteroatomen, wie O, S und N, auf Grund der starken Adsorption an Hydroxylgruppen der porösen Gläser nicht trennen lassen. Zur Abschwächung der Polarität wurde eine thermische Vorbehandlung der porösen Gläser bei 600° vorgeschlagen¹¹. Auch eine Vorbehandlung mit organischen Verbindungen (Alkohole, Ketone, Äther, Glykole) wurde durchgeführt¹².

In der vorliegenden Arbeit dienen poröse Gläser als Träger für dünne Flüssigkeitsfilme verschiedener polarer Trennflüssigkeiten in der GLC. Diese Ergebnisse werden mit Resultaten verglichen, die bei Verwendung von entsprechenden organisch substituierten porösen Gläsern in der GSC resultieren. Als Trennflüssigkeiten dienten Dimethylformamid (DMF), Dioctylphthalat (DOP) und Paraffinöl (P). Des Weiteren wurden sowohl Derivate der porösen Gläser mit Si-O-C- als auch mit Si-C-Bindungen untersucht.

EXPERIMENTELLES

Als Detektor diene eine Wärmeleitfähigkeitszelle, als Schlep gas Wasserstoff mit einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit von 1 ml/sec. Die Länge der Trennsäule betrug 1500 mm, der Durchmesser 5 mm, die Arbeitstemperatur 20°C. Als Testgase fanden Methan, Äthan, Propan, Äthylen, Propylen, ein *n*- und Isobutan gemisch sowie ein Gemisch aus 1- und 2-Butylen Verwendung.

Die Berechnung des Verteilungskoeffizienten erfolgte nach der Beziehung:

$$H = \frac{V_g \cdot T \cdot \rho_L}{273}$$

- V_g = spezifisches Retentionsvolumen
 T = Temperatur des Gasstromes in °K
 ρ_L = Dichte der flüssigen Phase

Die Zahl der Trennstufen N wurde berechnet nach

$$N = 8 \ln 2 \left(\frac{t_R}{b_{1/2}} \right)^2$$

- t_R = Retentionszeit
 $b_{1/2}$ = Peakbreite in halber Höhe

$$HTS = \frac{L}{N}$$

- L = Länge der Säule in cm
 HTS = theoretische Trennstufenhöhe.

Zur Herstellung der porösen Gläser wurde ein Natrium-Bor-Silikatglas der Zusammensetzung 70 Gew.% SiO₂, 23 Gew.% B₂O₃ und 7 Gew.% Na₂O (Kornfraktion 0.2-0.4 mm) mit 3 *N* Salzsäure bei 90°C bis zur völligen Entfernung der löslichen Boratphase behandelt und anschliessend mit Wasser chloridfrei gewaschen. Dieses poröse Glas wird im weiteren mit poröses Glas 1 bezeichnet.

Durch 1-stündiges Einwirken von 0.5 N Kalilauge bei Zimmertemperatur auf poröses Glas 1, Abdekantieren, Neutralisation mit verdünnter Salzsäure und anschliessendes Waschen wurde das poröse Glas 2 erhalten.

In Tabelle 1 sind einige Kenndaten dieser beiden Gläser aufgeführt.

TABELLE 1

TEXTUR-GRÖSSEN DER PORÖSEN GLÄSER 1 UND 2

Glas	Spez. Oberfläche (m ² /g)	Porenradius (Å)	Wahre Dichte (g/cm ³)	scheinbare Dichte (g/cm ³)	Porosität (%)	Milliäquivalente OH-Gruppen pro Gramm Glas
1	304	7	2.07	1.79	13.5	5.00
2	175	7, 37, 51	2.11	1.46	30.8	5.33

Das Imprägnieren der 24 Std. bei 120°C getrockneten porösen Gläser 1 und 2 mit den entsprechenden Trennflüssigkeiten erfolgte durch Verdampfen des Lösungsmittels Äther unter Rühren und anschliessendes einstündiges Trocknen bei 60°C. Der Beladungsgrad wird in Gew.-% angegeben.

Die organischen Derivate mit Si-O-C- oder Si-C-Bindungen wurden nach (Lit. 13 und 14) direkt aus den porösen Gläsern oder über das mit Thionylchlorid entstehende Chlorid der porösen Gläser 1 und 2 hergestellt. Die entsprechenden Umsetzungen erfolgten in absoluten, trockenen Lösungsmitteln nach einer 24-stündigen Behandlung der porösen Gläser bei 120°C.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Der Einfluss der Schichtdicke des Flüssigkeitsfilmes auf den Verteilungskoeffizienten

Die Tabellen II und III zeigen die Verteilungskoeffizienten bei unterschiedlichen Filmdicken der Trennflüssigkeiten auf den porösen Gläsern 1 und 2. Aus diesen Ergebnissen ist zu ersehen, dass die in den Arbeiten von LOSSE¹⁵, TERNOW¹⁶ und WOLF UND TERNOW¹⁷ festgestellten Gesetzmässigkeiten auch für poröse Gläser zutreffen:

(1) Die Verteilungskoeffizienten für die untersuchten Kohlenwasserstoffe fallen mit steigender Filmdicke der polaren Trennflüssigkeit ab.

(2) Die Verteilungskoeffizienten steigen im Bereich niedriger Filmdicken mit Vergrösserung der Oberfläche des Trägers an.

(3) Die Verteilungskoeffizienten nehmen im Bereich niedriger Filmdicken mit steigender Polarität der Trennflüssigkeiten zu.

Der Einfluss organisch substituierter poröser Gläser auf die Trennwirksamkeit

In Tabelle IV werden die auf 1 g Trägermaterial bezogenen Retentionsvolumina an den organischen Derivaten der porösen Gläser 1 und 2 angeführt. Diese Tabelle enthält ferner:

den Kohlenstoffgehalt der substituierten porösen Gläser,
die daraus ermittelten Milliäquivalente organische Gruppen/100 g poröses Glas,
die Umsetzungen der Hydroxylgruppen der Gläser in Prozent,
die korrigierten Retentionsvolumina.

TABELLE II

VERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN BEI VERSCHIEDENEN TRENNFLÜSSIGKEITEN AUF PORÖSEM GLAS I

Testgas	Gew.-% DMF					Gew.-% DOP					Gew.-% Paraffinöl				
	0.5	0.75	1.0	1.25	2.5	5	10	1.25	2.5	5	17.7	207	13.4	15.3	
C ₂ H ₆	600	425	311	284	183	48.8	8.3	93.5	33.2	17.7	17.7	207	13.4	15.3	
C ₃ H ₈	2088	1502	982	1097	—	—	—	505	33.2	17.7	17.7	—	—	18.0	
n-C ₄ H ₁₀	9060	6770	5750	4960	—	—	—	—	66.5	17.7	17.7	—	—	36.9	
C ₂ H ₄	1439	697	361	577	183	34.3	10.9	281	33.7	14.7	14.7	479	17.2	18.0	
C ₃ H ₆	5465	2940	2160	3530	1249	217	20.5	—	68.5	17.7	17.7	—	—	—	

TABELLE III

VERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN BEI VERSCHIEDENEN TRENNFLÜSSIGKEITEN AUF PORÖSEM GLAS 2

Testgas	Gew.-% DMF					Gew.-% DOP					Gew.-% Paraffinöl				
	1.25	2.5	5	10	20	2.5	5	10	12.1	28.4	50.3	61.4	129	12.1	
C ₂ H ₆	226	96	31.5	13.2	7.0	61.4	28.4	12.1	12.1	41.4	22.3	9.9	9.9	9.9	
C ₃ H ₈	745	344	78.8	25.0	12.0	129	50.3	21.9	21.9	92.5	49	23.1	23.1	23.1	
iso-C ₄ H ₁₀	3590	1725	256	58.5	26.2	302	109	41.1	41.1	248	116	78.4	78.4	78.4	
n-C ₄ H ₁₀	—	—	—	65.8	29.4	339	133	60.4	60.4	299	145	—	—	—	
C ₂ H ₄	280	142	86.8	12.3	6.2	67.5	28.4	12.1	12.1	64.9	30	10.5	10.5	10.5	
C ₃ H ₆	1488	699	97.8	28.0	13.1	234	61.8	23.7	23.7	236	103	41.9	41.9	41.9	
1-C ₄ H ₈	—	—	—	74.2	33.2	712	171	59.4	59.4	722	336	130.8	130.8	130.8	
2-C ₄ H ₈	—	—	—	85.5	38.5	804	225	83.9	83.9	—	496	130.8	130.8	130.8	

TABELLE IV

PROZENT KOHLENSTOFF, mÄq. ORGANISCHE GRUPPEN/100 g PORÖSES GLAS, UMSATZ IN %, SOWIE DIE AUF 1 g TRÄGER BEZOGENEN KORRIGIERTEN RETENTIONSOLUMINA DER ORGANISCHEN DERIVATE DER PORÖSEN GLÄSER 1 UND 2

Derivate	Kohlenstoff (%)	mÄq. org. Gruppen pro 100 g poröses Glas	Umsatz in %	V _R	Poröses Glas 1									
					C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iso-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	1-C ₄ H ₈	2-C ₄ H ₈		
methoxyliert	8.62	86	17.2	23.4	—	—	—	—	—	64	—	—	—	—
butoxyliert	4.03	86	17.2	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18
octoxyliert	4.31	45	9.0	0.89	2.2	8.45	—	—	—	1.03	3.07	14.5	—	—
acetyliert	2.4	100	20.0	0.90	1.34	3.04	—	—	—	1.0	1.56	5.52	—	—
benzoyliert	2.54	57	10.8	6.95	20.9	—	—	—	—	11.2	8.5	—	—	—
trimethylsilyloxyliert	1.93	52	10.4	0.81	0.81	1.89	—	—	—	0.81	0.95	3.25	—	—
butyliert	1.54	32	6.4	6.95	29.2	—	—	—	—	11.2	99	—	—	—
phenyliert	1.37	19	3.8	6.05	14.2	59	—	—	—	11.9	—	—	—	—
				7.45	32.3	—	—	—	—	17.5	—	—	—	—
				16.2	96.8	—	—	—	—	34.6	—	—	—	—
				13.0	3.5	16.2	—	—	—	2.04	—	—	—	—
				16.0	3.84	9.6	11.6	—	—	1.55	4.95	15.5	19.4	—
				8.2	3.74	9.2	10.9	—	—	1.71	5.45	16.5	21.1	—
				11.2	17.1	83.5	—	—	—	6.28	13.6	—	—	—
				7.0	4.04	11.9	15.0	—	—	1.87	5.13	27.9	34.6	—
				8.8	15.5	81.0	—	—	—	5.98	44.2	—	—	—
				3.0	31.0	15.7	—	—	—	13.3	123	—	—	—
				—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
				7.83	65	—	—	—	—	—	—	—	—	—
				3.85	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—
				3.9	41	—	—	—	—	—	—	—	—	—
				1.33	56	—	—	—	—	—	—	—	—	—
				2.93	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—
				1.58	44	—	—	—	—	—	—	—	—	—
				1.04	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Bei allen organischen Derivaten der porösen Gläser tritt eine Verringerung des korrigierten Retentionsvolumens auf, da die Substitution mit organischen Gruppen die Polarität der Hydroxylgruppen im Glas abschwächt. Diese Abschwächung hängt von der Art des Substituenten und vom Grad der Substitution ab.

Die Verringerung des korrigierten Retentionsvolumens ist bei Derivaten mit Si-O-C-Bindungen ausgeprägter als bei Derivaten mit Si-C-Bindungen, jedoch ist auch der Umsatzgrad bei den Derivaten mit Si-O-C-Bindungen grösser. Der bei den Methoxy-Derivaten recht hohe Kohlenstoffgehalt wird adsorbierten polymeren Produkten^{13,14} zugeschrieben.

Die Reaktion mit Diazomethan führte zur Zerstörung des SiO₂-Skelettes der porösen Gläser 1 und 2; die Gläser wurden schwammig und gelartig.

Ein guter Vergleich hinsichtlich verschiedener Messgrössen lässt sich zwischen den Butoxy- und Octoxy-Derivaten der Gläser ziehen. Da der Kohlenstoffgehalt der Derivate etwa gleich gross ist—der Umsatzgrad ist entsprechend beim Octoxy-Derivat nur halb so gross—muss die Oberflächenbedeckung der porösen Gläser mit den organischen Resten, bei einem Verhältnis der C₄- und C₈-Ketten wie 1:2, etwa gleich gross sein. Daraus kann man auf eine gute Übereinstimmung der anderen Messgrössen schliessen. Die in Tabelle IV angeführten Werte zeigen dies sehr ausgeprägt bei den Butoxy- und Octoxy-Derivaten des porösen Glases 2.

Auch das Benzoyl-Derivat des porösen Glases 2 zeigt eine gute gaschromatographische Trennwirkung.

Die geringe Verkürzung der Retentionszeit bei den Trimethylsiloxyl-Derivaten entsprach nicht den Erwartungen, da die Methylgruppen wie ein Flüssigkeitsfilm auf der Oberfläche der porösen Gläser wirken sollten¹⁵. Dies müsste bei höheren Substitutionsgraden der Fall sein.

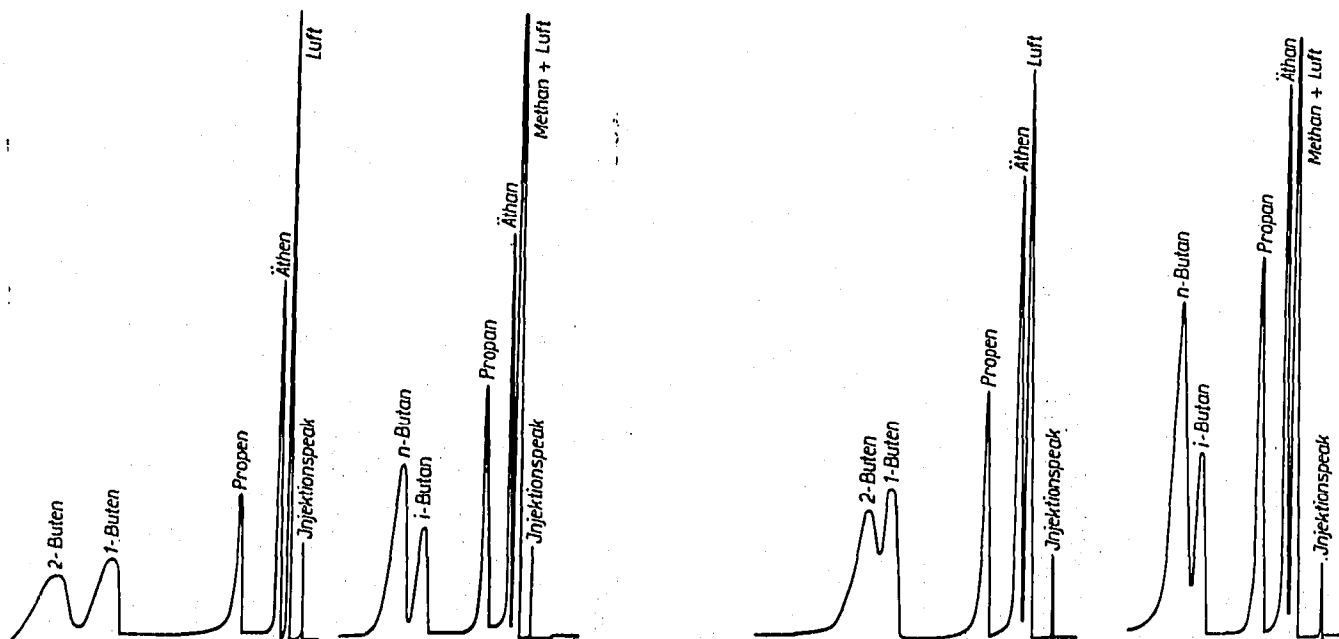


Fig. 1. Octoxyliertes poröses Glas 2. Luftdruck: 758 Torr; Säulenvordruck: 162 mm Hg; Säulentemperatur: 20°C; Papiervorschub: 600 mm/Std.

Fig. 2. Poröses Glas 2 + 20 Gew.-% DMF. Luftdruck: 759 Torr; Säulenvordruck: 166 mm Hg; Säulentemperatur: 22°C; Papiervorschub: 1200 mm/Std.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, trennt eine Säule mit dem Octoxy-Derivat des porösen Glases 2 die homologen Reihen der Alkane und Alkene, einschliesslich *n*- und Isobutan und 1- und 2-Buten. Die Peakform ist symmetrisch.

Fig. 2 zeigt die Trennung dieser Gemische an einer Säule des porösen Glases 2, das mit 20 Gew.-% DMF beladen wurde. Die Fig. 1 und 2 zeigen, dass die organischen Substituenten, die durch Ersatz von Hydroxylgruppen auf poröse Gläser aufgebracht wurden, die Rolle eines Flüssigkeitsfilmes hinsichtlich der chromatographischen Trennwirkung übernehmen können.

Die in Tabelle V aufgeführten HTS-Werte einiger Säulen unterschiedlicher Füllung lassen einen Vergleich der gaschromatographischen Wirksamkeit dieser Säulen zu.

TABELLE V

HTS-WERTE EINIGER SÄULEN UNTERSCHIEDLICHER MODIFIZIERUNG

Säulenfüllung	HTS-Werte (cm)	
	C_2H_6	C_3H_8
Glas 2 + 20 Gew.-% DMF	0.33	0.38
Glas 2 + 10 Gew.-% DMF	0.39	0.48
Glas 2 + 5 Gew.-% DOP	0.59	0.86
Glas 2 + 2,5 Gew.-% DOP	0.69	0.87
Benzoyliertes Glas 2	0.78	0.89
Butoxyliertes Glas 2	0.49	0.52
Octoxyliertes Glas 2	0.36	0.42

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass die Wirksamkeit der mit dem Octoxy-Derivat des porösen Glases 2 gefüllten Säule zwischen der Wirksamkeit von Säulen liegt, die mit porösem Glas 2 + 10 Gew.-% DMF bzw. mit porösem Glas 2 + 20 Gew.-% DMF gefüllt sind.

Das offensichtlich bessere Trennvermögen der Säulen auf Basis von porösem Glas 2 ist auf die grösseren Poren des letzteren zurückzuführen, die die Diffusion nicht beeinträchtigen.

DANK

Wir danken herzlich Herrn RENNING für seine Mitarbeit.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden zwei poröse Gläser verschiedener Porenstruktur mit organischen Gruppen modifiziert und als Träger in der Gaschromatographie getestet. Die Retentionszeiten verringerten sich bei allen organischen Derivaten der porösen Gläser gegenüber den unbehandelten porösen Gläsern. Starke Verminderungen der Retentionszeiten zeigten die Octoxy-, Butoxy- und Benzoyl-Derivate der porösen Gläser.

Diese modifizierten porösen Gläser stehen in ihrer gaschromatographischen Wirksamkeit den mit Dimethylformamid beladenen porösen Gläsern nicht nach. Weiterhin wurde die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten in der Gas-Flüssig-

chromatographie von der Polarität, der Schichtdicke der Trennflüssigkeit sowie von der Oberfläche der porösen Gläser untersucht.

Poröse Gläser mit sehr kleinen Poren sind als Trägermaterial in der Gaschromatographie nicht geeignet.

LITERATUR

- 1 M. E. NORDBERG UND E. P. HOOD, *U.S. Pat.*, 2215039, 2106744, 2286275 und 2315329.
- 2 M. E. NORDBERG UND E. P. HOOD, *Glass Ind.*, 21 (1940) 482.
- 3 M. E. NORDBERG, *J. Am. Ceram. Soc.*, 27 (1944) 277.
- 4 L. B. ROGER UND J. C. SPITZER, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 1959.
- 5 D. P. DOBYČIN, N. V. PORŠNEVA UND N. M. TURKEL'TAUB, *Zh. Prikl. Khim.*, 35 (1962) 1246.
- 6 S. E. BRESLER, D. P. DOBYČIN UND A. G. POPOV, *Zh. Prikl. Khim.*, 36, No. 1 (1963) 66.
- 7 S. P. ŽDANOV, A. V. KISELEV UND J. JAŠIN, *Zh. Fiz. Khim.*, 37 (1963) 1432.
- 8 A. V. KISELEV, S. P. ŽDANOV UND J. JAŠIN, *Petrochemie (UdSSR)*, 3 (1963) 417.
- 9 A. V. KISELEV, S. P. ŽDANOV UND J. JAŠIN, *Gaschromatographie-Symposium, Leuna, 1963*.
- 10 I. LYSYS UND P. R. NEWTON, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 2514.
- 11 W. GNAUCK, *5. Gaschromatographie-Symposium, Berlin, 1965*, S. 133.
- 12 McDONELL, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 2514.
- 13 H. DEUEL, J. WARTMANN, K. HUTSCHNEKER, U. SCHOBINGER UND C. GÜDEL, *Helv. Chim. Acta*, 42 (1959) 1160.
- 14 J. WARTMANN UND H. DEUEL, *Helv. Chim. Acta*, 42 (1959) 1166.
- 15 A. LOSSE, *Dissertation*, Halle/Saale, 1960.
- 16 A. TERNOW, *Diplomarbeit*, Halle/Saale, 1957.
- 17 F. WOLF UND A. TERNOW, *Kolloid-Z.*, 166 (1959) 38.

J. Chromatog., 35 (1968) 489-496