

CHROM. 6037

DAS FLIESSMITTELPROFIL IN DER DÜNNFILMCHROMATOGRAPHIE— DER HAMMEREFFEKT

E. CREMER, R. KRAMER UND E. SEIDL

Physikalisch-Chemisches Institut, Universität Innsbruck (Österreich)

(Eingegangen am 9. Februar 1972)

SUMMARY

Profile of the mobile phase in thin-film chromatography—the hammer effect

In chromatograms obtained by thin film chromatography spots near the front often exhibit a special shape. These spots which are initially circular broaden out horizontally, and at the same time become smaller in the direction of flow. With visible spots, the resulting pattern thus resembles a hammer and the effect was therefore called the "hammer effect". The present paper describes experiments which were carried out to establish the relationship between the concentration of the mobile phase and the distance from the bulk solvent in thin film chromatography. The hammer effect can be explained by considering the flow rate and the local dependence of composition and concentration of the mobile phase.

EINLEITUNG

Die Dünnschichtchromatographie (TFC) ist eine Adsorptionschromatographie. Als stationäre Phase werden Oxidschichten von wenigen μ Dicke verwendet, auf deren Oberfläche sich die mobile Phase als dünner Flüssigkeitsfilm ausbreitet¹⁻³. Die Dicke dieses Films und damit das Phasenverhältnis V_m/W_a (Volumen der mobilen zu Masse der stationären Phase) ist in der TFC wie in der Papierchromatographie (PC) und der Dünnschichtchromatographie (TLC) nicht über die gesamte Laufstrecke des Fließmittels konstant. Die Kenntnis des Verlaufs des Fließmittelprofils ist für die Wahl der experimentellen Bedingungen bei der Chromatographie von grosser Bedeutung. Ausserdem kann daraus eine Erklärung für die in der TFC besonders ausgeprägt auftretende Stauchung der Probenflecken in der Nähe der Front (Hammereffekt)⁴ gegeben werden.

DAS FLIESSMITTELPROFIL

GIDDINGS *et al.*⁵ bestimmten den Verlauf des Fließmittelprofils für die PC, indem sie ein Fließmittel an der stationären Phase aufsteigen liessen, diese in Streifen zerschnitten und die einzelnen Abschnitte auswogen. Fig. 1 zeigt die von diesen Autoren gemessene Profilform.

Bei den Profilmessungen für die TFC, die mit Aufdampfschichten aus Indiumoxid von 3,5 μ Schichtdicke durchgeführt wurden, war ein segmentarisches Aus-

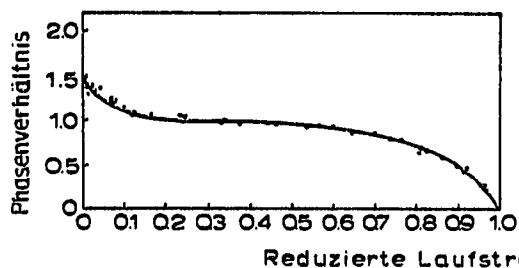


Fig. 1. Profil des Phasenverhältnisses (g Butanol + Wasser)/(g Papier) in der Papierchromatographie nach GIDDINGS *et al.*⁶.

wägen des Flüssigkeitsfilmes, wie es bei der PC erfolgreich angewendet wurde, nicht möglich, weil der Flüssigkeitsfilm zu dünn war. Das Profil wurde daher in drei Abschnitte zerlegt und indirekt bestimmt⁶.

Der Eintauchgradient

In der Nähe des Eintauchspiegels tritt in der TFC ein sehr starker Anstieg der Fließmitteldicke auf. Zur Untersuchung dieses Bereichs wurde die Indiumoxidschicht in sehr langsam spreitende Flüssigkeiten—Nitrobenzol und Ölsäure—getaucht und nach wenigen Sekunden wieder herausgezogen. Die Schicht wird dabei nur bis zur Höhe des "Anstellwinkels" benetzt⁷. Diese Höhe betrug 2 mm. Der Startpunkt bei der Chromatographie soll möglichst so gewählt werden, dass er nicht in diesem Gebiet liegt.

Das Plateau

Im Bereich des Plateaus ist das Phasenverhältnis annähernd konstant⁶. Hier werden daher die reproduzierbarsten R_F -Werte erhalten. Aus der Spreitung verschiedener Flüssigkeiten auf Indiumoxidschichten wurde die Schichtdicke der mobilen Phase in diesem Abschnitt ermittelt. Dazu wurde mit einer Hamilton-Mikroliterspritze 0.02 bis 0.1 μ l Methanol bzw. Nitrobenzol in einem gesättigten System auf die Indiumoxidschicht aufgebracht und die Flächen der entstehenden Flecken bestimmt. Aufgegebene Volumina und Flächen gegeneinander aufgetragen ergaben eine Gerade, aus deren Steigung die Dicke des Flüssigkeitsfilms mit 2 μ bestimmt wurde.

FILL⁸ konnte das Fließmittelprofil durch Ausfrieren des Fließmittels (Paraffin) messen. DEUTSCHER⁹ bestimmte die Filmdicke an Aluminiumoxidschichten durch direkte Wägung. Für die Schichtdicke an Indiumoxid ergaben sich nach beiden Methoden Werte zwischen 1 und 10 μ , ausserdem fanden beide Autoren einen vom Start zur Front etwas abfallenden Gradienten. Das Ergebnis liegt bezüglich der Höhe des Plateaus in der gleichen Grössenordnung wie die in Fig. 2 angegebenen Messwerte.

Der Frontgradient

Gegen die Front hin nimmt die Fließmitteldicke und damit auch das Phasenverhältnis kontinuierlich bis auf Null ab. Eine Folgeerscheinung dieses Gradienten ist der Hammereffekt. Sein Auftreten wurde daher zur Abschätzung des Frontgradienten herangezogen. Der Hammereffekt tritt in der TFC mit Indiumoxidschichten bei Arbeiten mit Kammersättigung *ca.* ab R_F 0.9 auf, bei Arbeiten ohne Kammer-

sättigung wegen der erhöhten Abdampftrate des Fließmittels schon bei sehr niedrigen R_F -Werten. Aus Vorstellungen und Messungen über die drei Abschnitte wurde ein Modell des Fließmittelprofils in der TFC aufgestellt (Fig. 2).

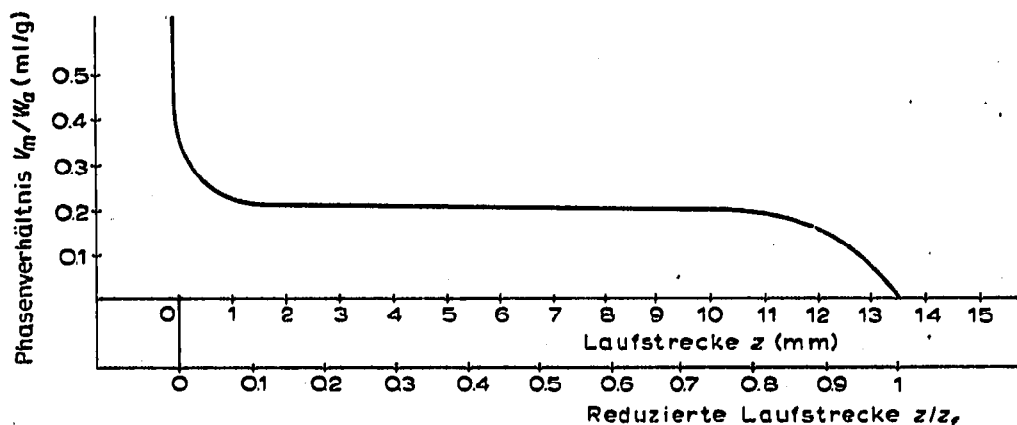


Fig. 2. Modell des Fließmittelprofils in der TFC. Die Zahlenangaben beziehen sich auf die von SEIDL⁶ gefundenen Messwerte.

DER HAMMEREFFEKT

Durch Diffusion in der mobilen Phase und durch einen verzögerten Massenübergang wird ein Substanzfleck während des Chromatographievorganges vergrößert. Der verzögerte Massenübergang bewirkt nur eine Verbreiterung in der Fließrichtung. Durch die Diffusion in der mobilen Phase wird der Fleck in alle Richtungen proportional dem jeweiligen Konzentrationsgradienten verbreitert. Je nach Ausmass des verzögerten Massenüberganges ist der Konzentrationsgradient und damit auch die Diffusion in Fließrichtung geringer als senkrecht dazu. Die Substanzflecken im Chromatogramm sind daher meist rund bis elliptisch, mit der maximalen Ausdehnung in Fließrichtung.

In der TFC, aber auch in der PC und TLC tritt häufig eine Stauchung der Substanzflecken in Fließrichtung auf. Dieser Hammereffekt kann aus einer Ortsabhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit einer Substanz erklärt werden.

Es gilt nach der Martin'schen Beziehung:

$$u = \frac{v}{1 + K(W_a/V_m)} \quad (1)$$

wobei

- u = Wanderungsgeschwindigkeit
- v = Fließgeschwindigkeit des Laufmittels
- K = Adsorptionskoeffizient (ml/g)
- V_m/W_a = Phasenverhältnis (ml/g).

Zur Erklärung des Hammereffektes soll die Ortsabhängigkeit der in Gleichung (1) vorkommenden Variablen K , V_m/W_a und v untersucht werden.

Die Ortsabhängigkeit des Adsorptionskoeffizienten K

Ein mehrkomponentiges Fließmittel kann während des chromatographischen

Vorganges nach Art der Frontanalyse entmischt werden. Es bilden sich mehrere Fronten aus^{10,11}. Der Adsorptionskoeffizient einer Substanz hängt von der Natur des Fließmittels ab. Wenn die Substanz im nachfolgenden Fließmittelgemisch einen geringeren Adsorptionskoeffizienten besitzt als im vorauslaufenden, wird der Fleck zusammengeschoben, da nach Gleichung (1) dann $u_{\text{nach}} > u_{\text{vor}}$.

Wenn die Substanz dagegen aus dem nachfolgenden Fließmittel stärker adsorbiert wird, so wird der Fleck in Laufrichtung auseinandergezogen. Es kann dabei sogar zu einer Auftrennung einer einheitlichen Substanz in zwei Flecken kommen, wie es z.B. bei den in Fig. 3 Eosin a und b genannten Flecken der Fall ist.

Ortsabhängigkeit des Phasenverhältnisses

Der oben beschriebene Mechanismus kann den Hammereffekt nur bei Verwendung von Fließmitteln mit mehreren Komponenten erklären. Bei einkomponentigen Fließmitteln ist die Ortsabhängigkeit des Phasenverhältnisses oder der Fließgeschwindigkeit zu berücksichtigen. Nach Fig. 1 und 2 ist das Phasenverhältnis im Plateau konstant und konvergiert im Frontbereich gegen Null. Daraus ergibt sich ein Wanderungsgeschwindigkeitsgradient.

$$\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right) = \frac{K \cdot v}{[K + (V_m/W_a)_z]^2} \cdot \frac{\partial (V_m/W_a)}{\partial z} \quad (2)$$

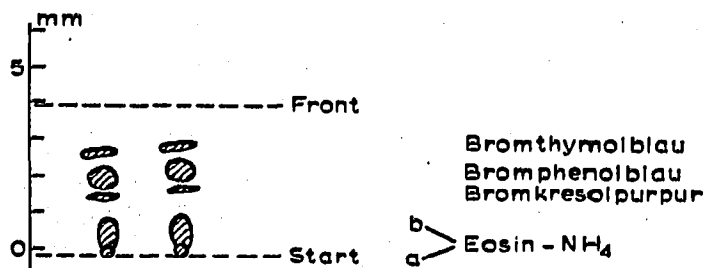


Fig. 3. Trennung eines Farbstoffgemisches mit TFC nach NAU¹². Stationäre Phase: Indiumoxid, 3,5 μ . Fließmittel: Acetonitril-Methanol-NH₃ (10:10:0,2).

Durch die Abnahme des Volumens der flüssigen Phase V_m in der Nähe der Front wird dort die Wanderungsgeschwindigkeit der vorseilenden Substanz geringer sein als jene der nachfolgenden. Das bewirkt eine Stauchung der Flecken in Laufrichtung. Fig. 3 zeigt die Trennung von vier Substanzen mit einem mehrkomponentigen Laufmittel. Während der gestauchte Fleck in Frontnähe auf Grund des Gradienten im Phasenverhältnis zu erklären ist, wird der Hammereffekt im startnahen Fleck durch einen Konzentrationsgradienten im Laufmittel hervorgerufen.

Ortsabhängigkeit der Fließmittelgeschwindigkeit v

Wenn ohne Kammersättigung gearbeitet wird, tritt der Hammereffekt bei der TFC schon bei niedrigeren R_F -Werten auf. Dieser zusätzliche Effekt kann durch einen Gradienten der Fließmittelgeschwindigkeit v erklärt werden. Durch den Abdampfvorgang von der benetzten Platte ergibt sich folgende Fließmittelgeschwindigkeitsverteilung:

$$v_z = v_f + k \cdot (z_f - z) = v_0 - k \cdot z \quad (3)$$

wobei v_f = Frontgeschwindigkeit,

v_0 = Fließmittelgeschwindigkeit am Start,

und wo k das pro Zeiteinheit und Volumeneinheit verdampfende Volumen der flüssigen Phase bedeutet:

$$k = \frac{I}{V_m} \cdot \left(\frac{\partial V_m}{\partial t} \right)_{\text{verd}} \quad (4)$$

Da der Einfluss der Verdampfung umgekehrt proportional zu V_m ist, kann dieser Effekt besonders bei der Chromatographie mit sehr dünnen Flüssigkeitsfilmen, wie die TFC sie darstellt, beobachtet werden.

$$u_z = R_F \cdot v = R_F \cdot v_0 - R_F \cdot k \cdot z \quad (5)$$

Auch in diesem Falle wirkt der Wanderungsgeschwindigkeitsgradient einer Fleckverbreiterung in Fließrichtung entgegen. Fig. 4a zeigt das Chromatogramm einer Substanz bei Kammer sättigung, Fig. 4b zeigt das Ergebnis, wenn ohne Kammer sättigung gearbeitet wird.

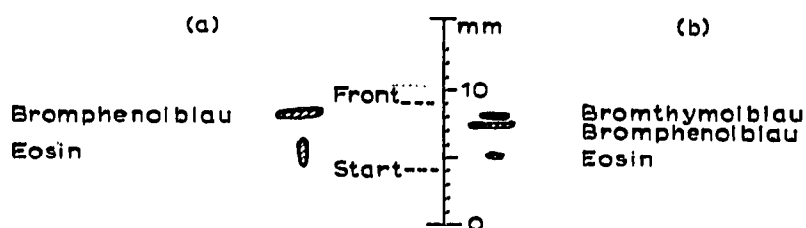


Fig. 4. Trennung eines Farbstoffgemisches mit TFC. Stationäre Phase: Indiumoxid 3.5μ . Fließmittel: Methanol. (a) Mit Kammer sättigung. (b) Ohne Kammer sättigung.

Seitliche Verbreiterung der Flecken

Durch die Stauchung der Flecken in der Fließrichtung wird die gesamte Substanzmenge auf einen schmalen Streifen der Dünnschichtplatte konzentriert. Dadurch wird dauernd ein hoher Konzentrationsgradient nicht nur in Fließrichtung, sondern auch senkrecht dazu aufrechterhalten. Während in Fließrichtung die oben beschriebenen Effekte der Diffusion entgegenwirken, kann in seitlicher Richtung durch den erhöhten Konzentrationsgradienten verstärkt Diffusion eintreten. Die durch den Hammereffekt gestauchten Flecken erscheinen daher bei Auftreten einer Stauchung gleichzeitig verbreitert.

ZUSAMMENFASSUNG

Nach der Methode der Dünnschichtchromatographie erhaltene Chromatogramme zeigen häufig den Effekt, dass die Flecken in Frontnähe in Fließrichtung schmaler werden, während sie sich senkrecht dazu verbreitern. Bei sichtbaren Flecken ähnelt das Bild der Chromatogramme dann dem eines Hammers, daher die Bezeichnung "Hammereffekt". Es werden Versuche mitgeteilt zur Ermittlung des Fließmittelprofils in der TFC. Der Hammereffekt lässt sich aus der Ortsabhängigkeit der Zusammensetzung des Fließmittels, des Phasenverhältnisses und der Fließmittelschwindigkeit erklären.

LITERATUR

- 1 E. CREMER UND H. NAU, *Naturwissenschaften*, 12 (1968) 651.
- 2 E. CREMER, TH. KRAUS UND H. NAU, *Z. Anal. Chem.*, 245 (1969) 37.
- 3 E. CREMER, F. DEUTSCHER, P. FILL UND H. NAU, *J. Chromatogr.*, 48 (1970) 132.
- 4 E. CREMER, *Chromatographia*, 3 (1970) 534.
- 5 J. C. GIDDINGS, G. M. STEWARD UND A. L. RAOFF, *J. Chromatogr.*, 3 (1960) 239.
- 6 E. SEIDL, *Dissertation*, Innsbruck, 1971.
- 7 K. L. WOLF, *Physik und Chemie der Grenzflächen*, 2. Band, Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1959, S. 44.
- 8 R. FILL, *Dissertation*, Innsbruck, 1971.
- 9 F. DEUTSCHER, *Dissertation*, Innsbruck, 1970.
- 10 M. BRENNER, A. NIEDERWIESER UND G. PATAKI, in E. STAHL (Herausgeber), *Dünnschicht-Chromatographie*, Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1962, S. 121.
- 11 F. GEISS UND G. SANDRONI, *J. Chromatogr.*, 33 (1968) 210.
- 12 H. NAU, *Dissertation*, Innsbruck, 1969.

J. Chromatogr., 69 (1972) 135-140