

CHROM. 6468

CHROMAFOL® — EIN NEUES MATERIAL FÜR DIE CHROMATOGRAPHIE IN FLÄCHENANORDNUNG

OLDŘICH DUFKA UND JAROSLAV MALINSKÝ

Forschungsinstitut für synthetische Harze und Lache, Pardubice (Tschechoslowakei)

JAROSLAV JANÁK

Institut für instrumentale analytische Chemie, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Brno (Tschechoslowakei)

UND

STANISLAV KACAFÍREK

Institut für Rationalisierung der Papierherzeugung, Štětí (Tschechoslowakei)

SUMMARY

Chromafol® — a new material for flat-bed chromatography

The material consists of an organic porous polymer fixed in a fibrous carrier having the function of a binding agent. Chromatographic properties have been studied on a series of sheets (thin layers) of a macroporous styrene-ethylvinylbenzene-divinylbenzene terpolymer (70% by weight) with cellulose as a fibrous binding agent.

EINLEITUNG

Im Jahre 1966 hat HOLLIS¹ die Verwendung des makroporösen Äthylvinylbenzol-Divinylbenzol-Perlkopolymeren als Sorptionsmittel für die Gaschromatographie beschrieben. Seit dieser Zeit ist von zahlreichen Firmen ein ganzes Sortiment verschiedener makroporöser Kopolymeren entwickelt worden, deren Verwendung heutzutage in der Gaschromatographie üblich ist. In der Methodik der Dünnschichtchromatographie hat zum erstenmal JANÁK² die Verwendung des makroporösen Äthylvinylbenzol-Divinylbenzol-Kopolymeren Porapak Q als lipophiles Sorptionsmittel, das besonders für die Trennung von kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen geeignet ist, beschrieben. In einer weiteren Arbeit haben JANÁK UND KUBECOVÁ³ einige Eigenschaften des Porapaks Q, P und N für die Trennung von polyaromatischen und heterozyklischen Kohlenwasserstoffen beschrieben. Aufgrund des tschechoslowakischen Patents⁴ ist ein makroporöser Perl-Terpolymer auf Styrol-Äthylvinylbenzol-Divinylbenzobasis unter der Bezeichnung Synachrom® entwickelt worden, das als Sorptionsmittel für die Gaschromatographie^{5,6} geeignet war und das ebenfalls mit gutem Erfolg für die Dünnschichttrennung von polyaromatischen und heterozyklischen Kohlenwasserstoffen verwendet wurde⁷. Die Herstellung von dünnen Schichten organischer poröser Polymerstoffe ist jedoch verhältnismässig schwierig. Angesichts dessen, dass sich das Sorptionsmaterial vom genannten Typ

leicht elektrostatisch ladet, sind nur Giessschichten herzustellen, z.B. aus einer Iso-propanol-Suspension. Man kann jedoch die üblichen Bindemittel nicht anwenden, da sie die Sorptionsmitteleigenschaften wesentlich beeinflussen. Bindemittellose Giessschichten sind jedoch nach dem Abdampfen der Flüssigkeit sehr empfindlich.

Diese Schwierigkeiten haben wir durch Verwendung von faserigen Bindemitteln gelöst; diese ermöglichen es, eine feste Schicht von beliebiger Dicke zu bilden. Die Sorptionsmittelpartikel sind unter den Bindemittelfasern fixiert.

EXPERIMENTELLES UND ERGEBNISSE

Das Material besteht⁶ aus einer Mischung von 10–80 Gew. % sorptionsaktivem Pulverstoff, Partikelgrösse 0.1–30 μ , und 20–90 Gew. % Fasern mit einer Länge von 1–15 mm. Dieses Gemisch ist in einer flächenförmigen Sorptionsschicht geformt. Als sorptionsaktive Stoffe können synthetische Polymere und Kopolymere mit entsprechenden Eigenschaften eingesetzt werden: Diese kann man durch unterschiedlichen Vernetzungsgrad, verschiedene Grösse der spezifischen Oberfläche und ebenfalls durch ihre Modifizierung mit polaren Gruppen durch Einbauen von Monomeren mit diesen Gruppen ins Skelett des eigentlichen Sorbenten erzielen. Als Fasern kann man verschiedene faserige verfilzbare Materialien aus einer wässrigen oder anderen entsprechenden Dispersion einsetzen, unter Bildung einer Schicht, deren Struktur insofern offen ist, dass man darin das Adsorptionsmittel als Füllstoff aufnehmen und die Saugfähigkeit erhalten kann. Zu diesem Zweck ist eine hochveredelte Zellulose mit einem Gehalt von 95–99 Gew. % α -Zellulose am besten geeignet. Es eignen sich chemisch modifizierte Zellulose mit blockierten Hydroxylgruppen, z.B. Azethylzellulose, ätherifizierte Zellulose u.ä. Weiter können auch verschiedene verfaserte synthetische organische Stoffe verwendet werden, z.B. Polyolefine, Polyamid und andere, oder auch anorganische verfaserte Stoffe, z.B. Glasfasern. Die Vorbereitung ist verhältnismässig einfach. Das faserige Bindematerial wird nach der Verkürzung auf die nötige Länge mit dem Sorptionsmittel im Wasser oder in einem anderen Medium homogenisiert. Aus dem Gemisch werden entweder einzelne Blätter mit Hilfe der sog. Ansaugetechnik oder Streifen auf der Papiermaschine hergestellt. Die auf solche Weise hergestellte Schicht ist in ihrer ganzen Dicke homogen. Der Vorteil dieses Materials besteht in leichter Herstellung und Distribution, einfacher Behandlung und Lagerung und in der Möglichkeit, das Material durch Schneiden in gewünschte Form zu formen. Es ermöglicht die Anwendung der Entwicklungstechnik der Papierchromatographie unter Erhaltung von Grundeigenschaften der dünnen Schicht des eigenen Sorbenten.

Die Arbeitseigenschaften kann man am Beispiel eines Types einer solchen Sorptionsschicht demonstrieren. Die Schicht wurde hergestellt aus dem makroporösen Terpolymer Styrol-Äthylvinylbenzol-Divinylbenzol mit hohem Vernetzungsgrad (50 % Divinylbenzol), mit einer Partikelgrösse von 0.2–5 μ , einer spezifischen Oberfläche von 400 m²/g und einem mittleren Radius der Poren von 45 Å. Als Faserbindemittel wurde hochveredelte Zellulose eingesetzt. Das Sorptionsmittelgehalt in der Schicht war 70 Gew. %. Die Blätter wurden mit Hilfe der Ansaugetechnik hergestellt. Die eigentlichen Sorptionsmittelpartikel sind aus Fig. 1 ersichtlich, die Schichtstruktur aus Fig. 2.

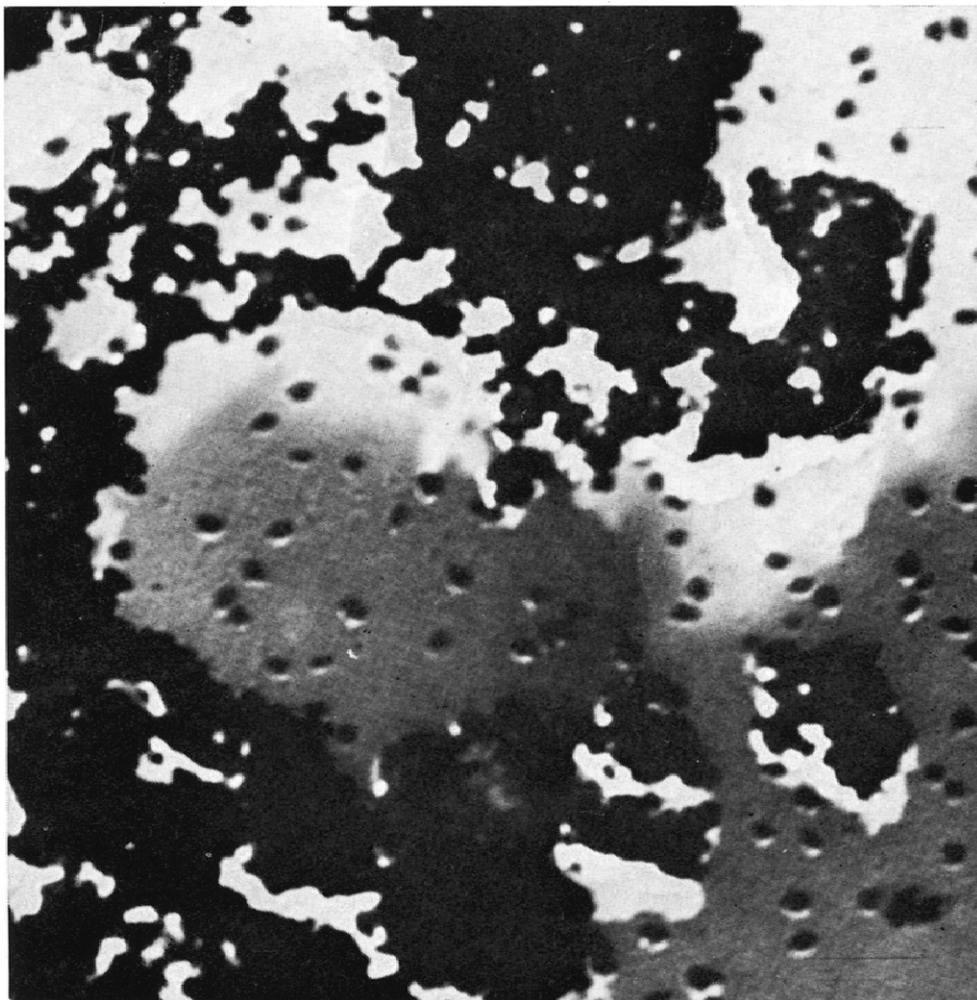


Fig. 1. Mikroaufnahme der Sorptionsmittelpartikel. Vergrößerung 3500 \times .

In Tabelle I sind einige Eigenschaften der auf solche Weise hergestellten Schicht angeführt. Die Saugfähigkeit wurde bei 22° und aufsteigender Folge festgestellt. Bei absteigender Folge fließt die mobile Phase über die Zellulosefasern. Die Tauchtiefe der Schicht in die Phase war 8 mm. Die Reproduzierbarkeit der Fließgeschwindigkeit ist gut, unter der Voraussetzung, dass die Schicht gut ausgetrocknet ist, so dass die mobile Phase, resp. Feuchtigkeit aus den Sorbentporen entfernt sei. Die Schicht wurde vor weiterer Verwendung immer zuerst frei an der Luft und dann 2 Std. bei 110° getrocknet. Die Werte für die wiederholte Messung der Saugfähigkeit sind in Tabelle II angegeben.

Die Reproduzierbarkeit der R_F Werte wurde durch die Verwendung von 2,4-Dinitrobenzylestern der Fettsäuren⁰ C₈, C₉, C₁₀, C₁₂ und C₁₄ in der mobilen Phase

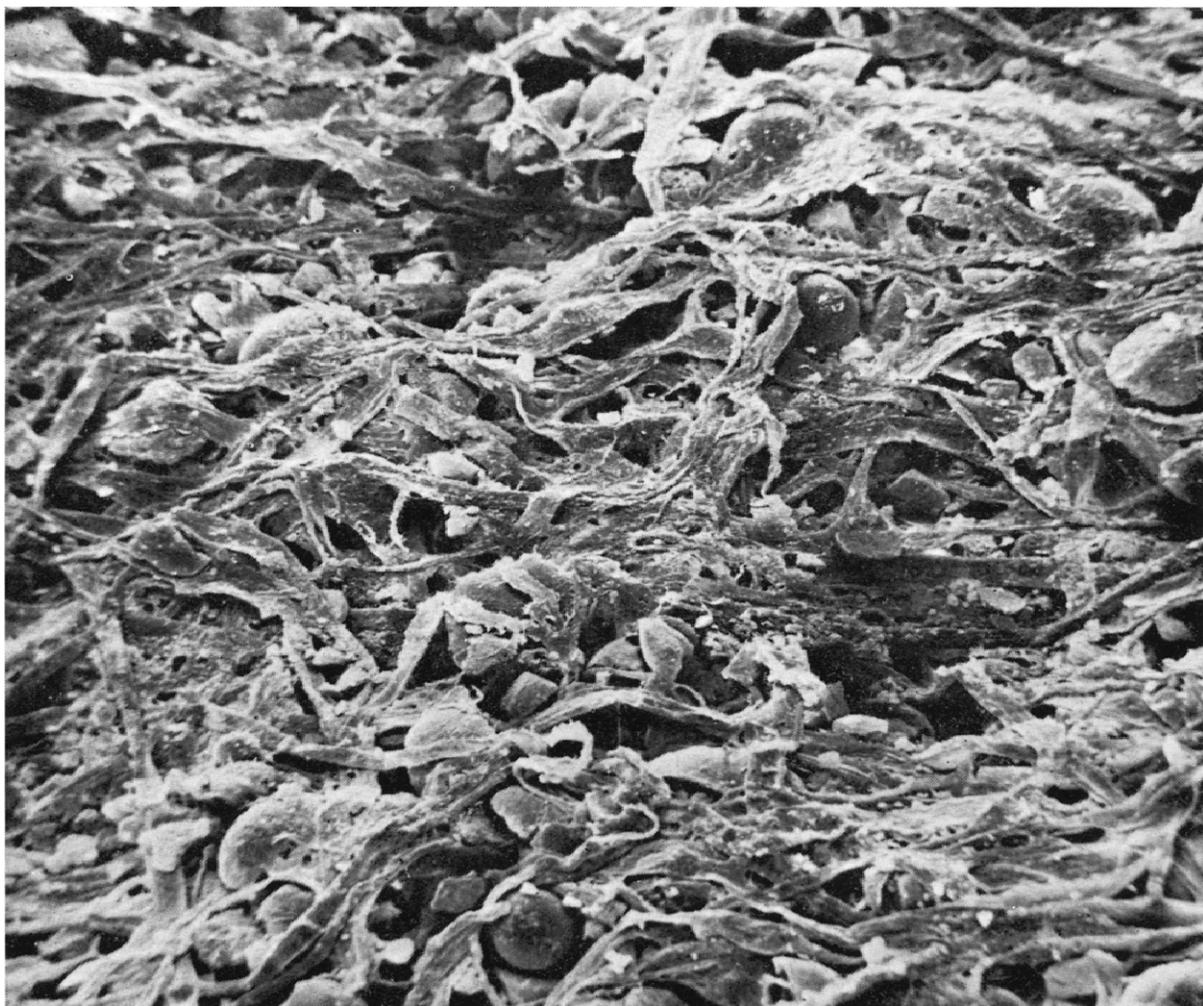


Fig. 2. Stereomikroaufnahme der Sorptionsschicht E 5/72. Vergrößerung 215 \times .

TABELLE I

SAUGFÄHIGKEIT UND MANCHE ANDEREN WERTE DER SCHICHT E 5/72

Laufstrecke, 120 mm; Schichttauchtiefe, 8 mm; Start, 15 mm; Temperatur, 22°.

Systeme: 1 = Wasser, 2 = *n*-Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:5, Oberschicht), 3 = *n*-Propanol, 4 = Essigsäure, 5 = *n*-Heptan.

Schicht	Dicke (mm)	Gewicht (g/m ²)	Gehalt von N (%)	Saugfähigkeit (Min.)				
				1	2	3	4	5
E 5/72	0.65-0.70	204	0.02	276	120	88	74	19

TABELLE II

WIEDERHOLTE MESSUNG DER SAUGFÄHIGKEIT

System, *n*-Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:5, Oberschicht); Laufstrecke, 120 mm; Schichttauchtiefe, 8 mm; Start, 15 mm; Temperatur, 22°.

Schicht	Saugfähigkeit (Min.)			
	1	2	3	4
E 5/72	125	123	122	123

Essigsäure-Wasser (9:1) geprüft. Die Trennung der Fettsäurederivate zeigt Fig. 3, wobei die Flecken A und B dem Rest des Reagenten entsprechen. Die R_F Werte sind in Tabelle III angeführt; sie sind gut reproduzierbar. Aus den R_F Werten wird deutlich, dass sich dieser Kopolymertyp wie lipophile Phase benimmt.

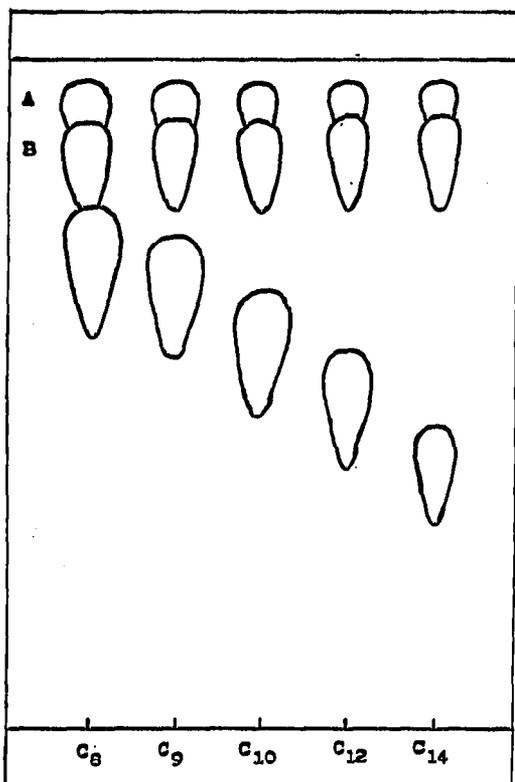


Fig. 3. Trennung der 2,4-Dinitrobenzylester der gesättigten Fettsäuren C_8 , C_9 , C_{10} , C_{12} und C_{14} . Trennungsbedingungen sind der Tabelle III zugefügt.

TABELLE III

R_F-WERTE DER 2,4-DINITROBENZYLESTER DER FETTSÄURENSystem, Essigsäure-Wasser (9:1); Laufstrecke, 190 mm; Schichttauchtiefe, 8 mm; Start, 15 mm; Temperatur, 22°. Detektion: Besprühung mit der Lösung SnCl₂ und Ehrlich-Reagens.

Säure (C _n)	<i>R_F</i>			
	1	2	3	4
8	0.67	0.65	0.64	0.65
9	0.63	0.61	0.62	0.61
10	0.56	0.58	0.58	0.58
12	0.48	0.50	0.48	0.50
14	0.38	0.37	0.40	0.40

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Auf die obenbeschriebene Weise kann man neue Typen von lipophilen und anderen Schichten herstellen, die bei der Lagerung, Behandlung und Anwendung genügend mechanisch fest sind. Es können Schichten von einstellbarer Dicke hergestellt werden. Die Schichten erlauben es, bei einem lipophilen (und anderen) Typ der stationären Phase einen lipophilen (und anderen) Typ der mobilen Phase einzusetzen, ohne eine Verlustgefahr infolge der Ausspülung der stationären Phase. Auf gleiche Weise kann man auch die Gele fixieren.

Die Diffusionsspülung der Flecken ist höher als bei den dünnen, aus klassischen Adsorptionsmitteln hergestellten Schichten. Dies hängt mit dem Fließmechanismus der Flüssigkeit durch das organische poröse Polymer mit schmalen Bereich der Linearität der Sorptionsisotherme zusammen. Die Synthese der Polymere ist noch nicht insofern bewältigt, dass das Endmaterial stets ganz gleiche Eigenschaften wie Vernetzung, Porosität und spezifische Oberfläche habe¹⁰.

ZUSAMMENFASSUNG

Dieses Material besteht aus einem organischen porösen Polymer, das in einem faserigen, als Bindemittel dienenden Träger fixiert ist. Seine chromatographischen Eigenschaften wurden an einer Serie von Blättern (Platten) aus makroporösem Styrol-Äthylvinylbenzol-Divinylbenzol Terpolymer (70 Gew.%) mit Zellulose als ein faseriges Bindemittel untersucht.

LITERATUR

- 1 O. L. HOLLIS, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 309.
- 2 J. JANÁK, *Chem. Ind. (London)*, (1967) 1137.
- 3 J. JANÁK UND V. KUBECOVÁ, *J. Chromatogr.*, 33 (1968) 132.
- 4 J. SEIDL UND J. MALINSKÝ, *Tszech. Pat.*, 102 (1962) 478.
- 5 O. DUFKA, J. MALINSKÝ, J. CHURÁČEK UND K. KOMÁREK, *J. Chromatogr.*, 51 (1970) 111.
- 6 O. DUFKA, J. MALINSKÝ UND J. VLADYKA, *Chem. Prům.*, 21 (1971) 459.
- 7 J. JANÁK, V. KUBECOVÁ, J. MALINSKÝ UND O. DUFKA, *Chem. Prům.* 19 (1969) 74.
- 8 O. DUFKA, J. MALINSKÝ, J. JANÁK UND S. KACAFÍREK, *Tszech. PV*, 6305-71.
- 9 J. CHURÁČEK, *Microchim. Acta*, (1966) 196.
- 10 M. DRESSLER, O. K. GUHA UND J. JANÁK, *J. Chromatogr.*, 65 (1972) 261

DISCUSSION

Hais: Do you think that the somewhat disappointing resolution has been mainly due to interference from the matted fibrous cellulose material, which has sorption properties that differ from those of the resin, or to the distinctly non-linear sorption isotherm of the resin itself? In your conclusions you mention two factors, namely the mechanism of flow on the one hand and the limited linearity range of the sorption isotherm on the other. The latter should affect resolution even in the case of conventionally spread thin layers and could be due to the simultaneous presence of a limited number of easily accessible adsorption centres on the surface of the beads and a higher absorption (partition) capacity of their interior, and the situation might be aggravated by slow diffusion inside the beads of finite dimensions. One wonders whether by limiting the solvent- and solute-permeable resin to a coating of small molecular dimensions on an impermeable solid carrier (possibly the same resin, of higher cross-linkage) the resolution could be improved? The difference between sorptive centres on the surface and inside of this coating might still remain (if there is any such difference in the presence of the solvent system used). (There is, of course, also the possibility that the resolution is adversely affected by the extremely wide size range of resin particles and pores, as demonstrated in Fig. 1.)

JANÁK: Band broadening is caused by both the flow mechanism beyond the grains (through the cellulose layer) and diffusion inside the grains (of the porous material). The effects of the individual components, however, are not identical.

The change in R_F values, which we measured on layers with different ratios of polymer, always corresponded only to the organic polymer within the layer and not to the cellulose. The shape of the spots (tailing) did not change, after all. We can assume that, in our case, the cellulose does not substantially affect the longitudinal deformation of the spots. In fact, the longitudinal spot deformation (tailing) was observed also with layers consisting only of pure polymer. On the other hand, the non-linearity of sorption, which affects tailing, cannot be attributed to the sorption on adsorption centres of different quality but mainly due to non-equilibrium transport phenomena inside pores of different length and radius, particularly at the flow-rates that exist in thin layers of polymer in the presence of cellulose.

A remarkable improvement in the resolution can be achieved by reducing the distance between individual grains of the polymer beads, by diminishing their size and by a higher homogeneity of their radius. This condition, however, induces a substantial lowering of the flow-rate through the layer, *i.e.*, it causes a phenomenon which was to be prevented by applying the cellulose. Only after fulfilment of this condition is it appropriate to take into consideration an improvement in the resolving power of the layer using materials that have a very thin porous layer (about 3–5 μ) on a solid non-porous support (glass beads). The present synthesis of organic porous polymers is not fully capable of the preparation of such materials. However, I do not consider this obstacle to be serious.

It is also possible to ask the question: What is the point of TLC on porous polymers if the resolving power achieved is not sufficiently satisfactory? The point is, above all, the fact that the synthesis of organic polymers permits the preparation of porous materials that have very different chemical functionality (polarity) and possess simultaneously an insolubility in solvents of related polarity. Under these circum-

stances polar stationary phase-polar mobile phase systems can easily be formed, *i.e.*, a combination which cannot be realized at all in liquid-liquid systems and only to a limited degree in liquid-solid systems. It should be noted that, before standardization of silica gel preparations, experiments in TLC and classical liquid chromatography were equally dubious and the resolving power achieved was not substantially better than that now achieved with organic polymers.