

CHROM. 8314

## ANZEIGEEMPFINDLICHKEIT DES FLAMMENIONISATIONSDETEKTORS FÜR ALIPHATISCHE UND AROMATISCHE AMINE

W. LINDNER

*Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Graz, A 8010 Graz (Österreich)*

(Eingegangen am 31. Dezember 1974; geänderte Fassung eingegangen am 26. März 1975)

### SUMMARY

#### *Response of the flame ionization detector for aliphatic and aromatic amines*

It can be shown experimentally that the relative molar response (*RM*R) of low-molecular-weight aliphatic and aromatic amines is composed additively by group increments. The same is known of oxygenated aliphatic compounds. The *RM*R of these increments and by this way the contribution of N to the response in the flame ionization detector can be calculated.

### EINLEITUNG

Fundamentale Arbeiten von Ackman<sup>1</sup> über die Detektion sauerstoffhaltiger aliphatischer Kohlenwasserstoffe im Flammenionisationsdetektor (FID) ermöglichen eine recht gute Vorausberechnung deren FID-Anzeigefaktoren.

Grundlage für die theoretische Behandlung dieser Probleme ist der Begriff der Relativen Molaren Anzeigempfindlichkeit (*RM*R), welche sich additiv aus Gruppeninkrementen zusammensetzt. Definitionsgemäss hat das Gruppeninkrement  $-\text{CH}_2-$  in *n*-Heptan den Wert 100, wodurch sich somit für *n*-Heptan ein Gesamt-*RM*R von 700 ergibt. Die einem Kohlenwasserstoff entsprechende sauerstoffhaltige Verbindung hat nun einen verminderten *RM*R, so ergibt sich für das Inkrement  $-\text{CH}_2-\text{OH}$  der Wert 55, was einem Anzeigeverlust des  $-\text{CH}_2-$ Inkrementes von 45 entspricht.

Die Übertragung dieser Erkenntnisse auf stickstoffhaltige Verbindungen ist von Anderson<sup>2,3</sup> versucht worden, doch fällt hierbei auf, dass das Inkrement  $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  einen grösseren Anzeigeverlust im FID bewirken soll als das Inkrement  $-\text{CH}_2-\text{OH}$ . Zur Erweiterung der Arbeiten über die Anzeigempfindlichkeit des FIDs für leicht zersetzliche Verbindungen<sup>4-6</sup> werden nun zahlreiche aliphatische und aromatische Amine (Tabelle I) und die Abhängigkeit des *RM*R von deren sterischem Aufbau untersucht.

### EXPERIMENTELLES

Für die quantitativen gaschromatographischen Analysen haben die Fraktometer F 21 sowie Modell 900 und ein elektronischer Integrator der Firma Perkin-

Elmer gedient. Folgende Trennsäulen fanden für die Bestimmung der *RMR* Verwendung: (a) Glassäule 180 cm lang, Innendurchmesser 0.25 cm, Säulenfüllung 28% Pennwalt 223 + 4% KOH auf Gas-Chrom R, 80–100 mesh. (b) Stahlsäule 200 cm lang, Innendurchmesser 0.3 cm, Säulenfüllung 15% Polypropylenglykol (Ucon LB-550 X) + 4% KOH auf Chromosorb G AW DMCS, 80–100 mesh. (c) Glassäule 180 cm lang, Innendurchmesser 0.2 cm, Säulenfüllung 3% Dexil 200 auf Chromosorb G AW DMCS, 80–100 mesh.

Die untersuchten Amine, sowie die als Innerer Standard verwendeten Kohlenwasserstoffe, waren sämtlich p.a. Qualität der Firmen Fluka (Buchs, Schweiz) bzw. Merck (Darmstadt, B.R.D.) und vor der Vermessung redestilliert.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Da es sich bei den meisten nicht derivatisierten Aminen um leicht zersetzliche und überdies sehr polare Verbindungen handelt, kann deren chromatographisches Verhalten (Zersetzung, Adsorption) stark vom verwendeten Trennsystem abhängen und die dadurch verminderte Anzeige der Substanzen im FID zu einer Fehlinterpretation der daraus berechneten *RMR* führen. Um diese Fehlerquelle weitgehend auszuschliessen, wurden die Faktorbestimmungen der einzelnen Amine auf verschiedenen Säulen (siehe Experimentelles) durchgeführt, und für die Berechnung bzw. Interpretation des *RMR* kamen nur die niedrigsten Anzeigefaktoren zur Anwendung, da diese ja ein Mass für die günstigsten chromatographischen Bedingungen sind. Es war keine Einheitlichkeit zwischen den drei verwendeten Säulen (a, b, c) festzustellen; die besten Ergebnisse wurden meist mit Säule a erreicht.

Anderson findet in seinen Arbeiten<sup>2,3</sup>, dass der FID Anzeigeverlust primärer Amine generell *ca.* 1 C Atom beträgt und damit dem Inkrement  $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  der Wert 0 zukommen müsste. Sternberg *et al.*<sup>7</sup> sowie Perkins *et al.*<sup>8</sup> geben hingegen an, dass das Atom N in Aminen etwa die gleiche Verminderung der Anzeigeempfindlichkeit bewirkt wie das Sauerstoffatom in den korrespondierenden Alkoholen.

Wie nun aus Tabelle I zu entnehmen ist, steigt der Anzeigeverlust für das  $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ -Inkrement mit der Kohlenwasserstoffkettenlänge, welche sich am  $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ -Inkrement anschliesst. Für Methylamin ergibt sich ein *RMR* Verlust von 10 (entspricht 0.1 C Atom), während für *n*-Hexylamin eine Anzeigeerminderung von 64 *RMR* Einheiten festzustellen ist; dieses Ergebnis wird in Fig. 1 graphisch dargestellt.

Verfolgt man in Fig. 2 den Verlauf der Kurve, welche sich aus den *RMR* Werten aller untersuchten aliphatischen Monoamine bilden lässt, so erkennt man, dass mit Zunahme der Kohlenstoffatome der Anzeigeverlust anfangs zunimmt, um dann etwa ab  $\text{C}_8$  konstant zu bleiben. Der *RMR* von Triäthylamin und den Isomeren Di-*n*-propylamin und *n*-Hexylamin ist gleich gross, woraus sich nun ableiten lässt, dass die Anzeigeerminderung einer Amingruppe durch die Gesamtzahl der geradkettig verknüpften  $-\text{CH}_2$ -Gruppen, welche an den Aminstickstoff gebunden sind, bestimmt wird, gleichgültig ob es sich nun um ein primäres, sekundäres oder tertiäres aliphatisches Amin handelt. Dies dürfte nicht für verzweigte Kohlenwasserstoffreste gelten, denn die vier Isomeren von Butylamin zeigen recht unterschiedliche *RMR*-Werte. So hat *tert.*-Butylamin einen Anzeigeverlust von 10 *RMR* Einheiten, gleich dem des Methylamin, während *n*-Butylamin um 34 *RMR* Einheiten schlechter als der vergleichbare Kohlenwasserstoff angezeigt wird.

TABELLE I

RMR DER AMINE MIT BASIS HEPTAN ( $RMR_{\text{Heptan}} = 700$ )

Amin	Kp. (°C)	Molekular gewicht	RMR*	RMR (Exptl.)	Anzeigeverlust	
					Exptl.	Lit. <sup>4,5</sup>
Methylamin	-8	31.06	89	78	11	
Dimethylamin	-6	45.08	191	172	19	
Trimethylamin	-3	59.11	293	262	31	110
Äthylamin	16.6	45.08	191	169	22	
Diäthylamin	56.3	73.14	394	344	50	90
Triäthylamin	89	101.19	598	534	64	
<i>n</i> -Propylamin	47.8	59.11	293	261	32	
Di- <i>n</i> -propylamin	109	101.19	598	535	63	
Tri- <i>n</i> -propylamin	156	143.27	904	814	90	
<i>n</i> -Butylamin	78	73.14	394	353	41	
Di- <i>n</i> -butylamin	159	129.25	802	720	82	120
Tri- <i>n</i> -butylamin	216	185.36	1210			
<i>n</i> -Pentylamin	103	87.17	496	438	58	
<i>n</i> -Hexylamin	129	101.19	598	534	64	
Isopropylamin	33	59.11	293	276	17	
Isobutylamin	68	73.14	394	354	40	
<i>sec.</i> -Butylamin	66	73.14	394	354	40	
<i>tert.</i> -Butylamin	44	73.14	394	384	10	120
1,2-Diaminoäthan	116	60.10	191	154	37	
1,3-Diaminopropan	138	74.13	293	245	48	
1,4-Diaminobutan	160	88.15	394	335	59	
1,5-Diaminopentan	180	102.18	496	430	66	
1,6-Diaminohexan	205	116.21	598	516	82	
N,N'-Dimethyldiaminoäthan	120	88.15	394	288	106	
N,N,N',N'-Tetramethyldiaminoäthan	118	116.21	598	468	130	
Anilin	184	93.13	598	564	34	110
1-Naphthylamin	301	143.19	1006	976	30	
N-Methylanilin	196	107.16	700	655	45	
N,N-Dimethylanilin	194	121.18	802	748	54	
Diphenylamin	302	169.23	1210	1144	66	
Triphenylamin	365	245.33	1823	1713	110	

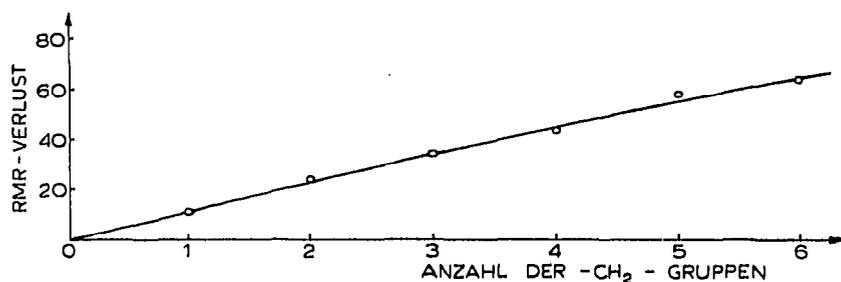
\* RMR = Relativer Molarer Respons des dem Amin entsprechenden *n*-Kohlenwasserstoffes.

Fig. 1. Verlust der Anzeigeempfindlichkeit (RMR) primärer aliphatischer Amine.

Die aliphatischen geradkettigen Diamine zeigen ein sehr ähnliches Bild (Fig. 2), der Anzeigeverlust pro Amin-Gruppe nimmt ebenfalls mit der Zahl der an den Stickstoff gebundenen  $-\text{CH}_2$ -Gruppen zu und nähert sich wahrscheinlich, ähnlich den Monoaminen, einem konstant bleibenden Grenzwert für den Anzeigeverlust.

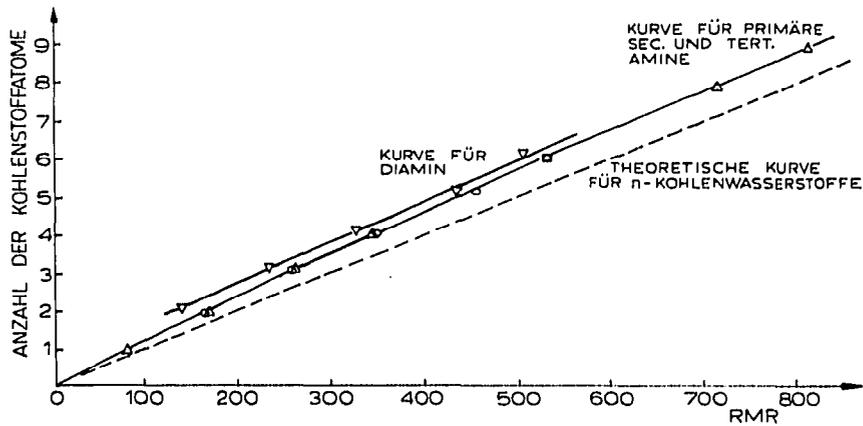


Fig. 2. *RMR* aliphatischer Amine.

Der *RMR*-Verlust aromatischer Amine ist gegenüber aliphatischen Aminen etwas geringer, so beträgt dieser für Anilin 34, für *n*-Hexylamin hingegen 64 *RMR* Einheiten. Der Trend, dass bei Zunahme der Kohlenstoffatome, welche an das Amin gebunden sind, der Anzeigeverlust zunimmt, ist ähnlich wie bei den aliphatischen Aminen. Der generelle Anzeigeverlust von einem C Atom<sup>2,3</sup> bzw. einem halben C Atom<sup>7,8</sup> pro anwesendem Stickstoffatom in Aminen kann somit nicht bestätigt werden, es zeigt sich vielmehr, dass den Amin-Inkrementen (Tabelle II) verschiedene Werte zukommen und eben die Gesamtzahl der an den Stickstoff gebundenen  $-\text{CH}_2$ -Gruppen auf die FID-Anzeigeempfindlichkeit beeinflussend wirkt.

TABELLE II

RELATIVE MOLARE ANZEIGEEMPFINDLICHKEIT EINIGER AMININKREMENTE

Inkrement	<i>RMR</i>	Inkrement	<i>RMR</i>
$-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	88	$(-\text{CH}_2)_2=\text{NH}$	175
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	175	$(-\text{CH}_2)_3\equiv\text{N}$	265
$(-\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$	265		
$(-\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$	350		

Der *RMR* eines symmetrischen tertiären Amins setzt sich somit additiv aus den entsprechenden *RMR* Inkrementen des primären bzw. primären und sekundären Amins zusammen. Ebenso müsste der Gesamt-*RMR* gemischter *sec.*- und *tert.*-Amine additiv aus den Einzelinkrementen zusammensetzbar sein; dies wurde, mangels geeigneter Substanzen, experimentell nicht überprüft.

## DANK

Für die Ermöglichung dieser Arbeit sei Herrn Prof. Dr. G. Zigeuner herzlich gedankt, ebenso Frau Ing. R. Wolf, welche den Grossteil der experimentellen Messungen durchführte.

## ZUSAMMENFASSUNG

Auf Grund experimenteller Daten kann gezeigt werden, dass die relative molare Anzeige (*RMR*) aliphatischer und aromatischer Amine, analog der sauerstoffhaltigen aliphatischen Verbindungen, sich additiv aus Gruppeninkrementen zusammensetzen lässt. Der *RMR* dieser fundamentalen Inkremente und damit der Beitrag von N zur Anzeige wird berechnet.

## LITERATUR

- 1 R. G. Ackman, *J. Gas Chromatogr.*, 2 (1964) 173.
- 2 A. Anderson, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser.*, (1971) 480.
- 3 A. Anderson, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser.*, (1972) 301.
- 4 R. G. Ackman, *J. Gas Chromatogr.*, 6 (1968) 497.
- 5 W. A. Dietz, *J. Gas Chromatogr.*, 5 (1967) 68.
- 6 H. Binder und W. Lindner, *J. Chromatogr.*, 77 (1973) 175.
- 7 J. C. Sternberg, W. S. Gallaway und D. T. L. Jones, in N. Brenner, J. E. Callen und M. D. Weiss (Herausgeber), *Gas Chromatography*, Academic Press, New York, 1962, S. 231.
- 8 G. Perkins, Jr., G. M. Rouayheb, L. D. Lively und W. C. Hamilton, in N. Brenner, J. E. Callen und M. D. Weiss (Herausgeber), *Gas Chromatography*, Academic Press, New York, 1962, S. 269.