

CHROM. 8963

DIE DICKE DER MOBILEN PHASE BEI DER DÜNNFILMCHROMATOGRAPHIE

E. CREMER, F. DEUTSCHER, P. FILL und R. KRAMER

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Innsbruck, Innrain 52a, A-6020 Innsbruck (Österreich)

(Eingegangen am 5. November 1975; geänderte Fassung eingegangen am 12. Dezember 1975)

SUMMARY

Thickness of the mobile phase in thin-film chromatography

The thickness of a mobile phase spreading over a rough thin layer of about 2 to 15 μm roughness was found to range from 1.3 to 15 μm . The thickness increases from the front into the direction of the level of the fluid as well as with the velocity of spreading.

EINLEITUNG

Bei der hier behandelten "Dünnschichtchromatographie" ist die mobile Phase ein dünner Flüssigkeitsfilm, der über eine im Mikrobereich rauhe Unterlage spreitet. Die Herstellung eines Mikrochromatogramms (10^{-9} bis 10^{-14} g Substanz) dauert etwa 100 sec, weshalb die Methode auch als "ultraschnelle Dünnschichtchromatographie" bezeichnet wird. In den ersten Veröffentlichungen¹⁻⁴ wurde die Dicke des Filmes zu etwa 1-2 μm abgeschätzt. Der Film darf nicht zu dünn sein, da dann der Transport von Substanz zu gering wäre, er darf aber auch nicht zu dick sein, da eine relativ dicke flüssige Phase den Verteilungskoeffizienten verschlechtert und da ausserdem die Diffusion ausreichen muss, um in einer gegen die Entwicklungszeit kurzen Zeitspanne, bzw. innerhalb einer gegen die gesamte Wanderungsstrecke kurzen Wegstrecke, den Ausgleich mit der festen Phase durch Diffusion zu erzielen. Diese Bedingungen sind jedenfalls für Schichtdicken zwischen 1 und 10 μm gegeben.

Bikerman⁵ konnte zeigen, dass Metallplatten, die durch Rillen von der Tiefe r aufgeraut waren, bei senkrechter Stellung eine Ölschicht festhalten konnten, deren Dicke d etwa gleich r ist (Messbereich 0.1-4 μm). Diesem Bikermanschen Befund entsprechen auch Messungen von Seidl⁶, wobei die Filmdicke von Methanol und Nitrobenzol auf 2 μm dicken Indiumoxidschichten bei horizontaler Spreitung eines Flüssigkeitstropfens gemessen wurden. Der Quotient aus dem aufgegebenen Volumen und der Grösse der benetzten Fläche ergab ebenfalls 2 μm .

EXPERIMENTELLES

Deutscher⁷ untersuchte erstmalig die Spreitung von Lösungsmitteln auf

Aluminiumoxidschichten und die Dicke der darauf aufgezogenen Flüssigkeitsfilme. Nur in der Anfangsphase gilt das aus der Dünnschichtchromatographie bekannte Zeitgesetz⁴

$$z_f = \kappa \sqrt{t} \quad (1)$$

wobei z_f der Abstand zwischen Flüssigkeitsoberfläche und aufsteigender Front ist und κ der Steigfähigkeitskoeffizient. Die Steiggeschwindigkeit fiel dann ab und z_f näherte sich einem Grenzwert, was wahrscheinlich durch die bei sehr dünnen Filmen besonders ins Gewicht fallende Verdunstung des Lösungsmittels verursacht wird.

In Fig. 1 sind Werte, die mit Benzol an elektrolytisch oxidierten Aluminiumschichten erhalten wurden, aufgetragen. Sie lassen sich in guter Näherung durch Geraden der Form

$$\frac{1}{z_f} = \frac{1}{\kappa \sqrt{t}} + C \quad (2)$$

wiedergeben. Die Abbildung zeigt ferner, dass das auf der Oberfläche abgeschiedene Kupfer die Steiggeschwindigkeit wesentlich erhöht. Zur Bestimmung der Dicke des Flüssigkeitsfilmes benützte Deutscher ein Wägeverfahren. Auf der einen Seite des Waagebalkens wurde die oxidierte Aluminiumplatte frei aufgehängt und darunter ein Gefäß mit Laufmittel gestellt, in das die Platte eingetaucht werden konnte, ohne dass die Wägung dadurch gestört wurde. Der Auftrieb des in die Flüssigkeit eintauchenden Stückes wurde berechnet oder durch Austarieren kompensiert. Es seien hier nur die Ergebnisse an Aluminiumoxidschichten mit Cu-Kristallen⁷ angeführt: die Messung begann bei Steighöhen von 9, 15 und 10 mm und endete bei 12, 16 und 20 mm. Die Wägung ergab für Benzol: $d = 15, 7$ und $10 \mu\text{m}$. Nach lichtmikroskopischen Ausmessungen⁷ liegt die Grösse der abgeschiedenen Kupferkristalle im Mittel bei $15 \mu\text{m}$. Wenn man diese Kristallaufgabe als die Rauigkeit der Platte auffasst, so entspricht die Filmdicke auch hier dem Bikermanschen Ergebnis.

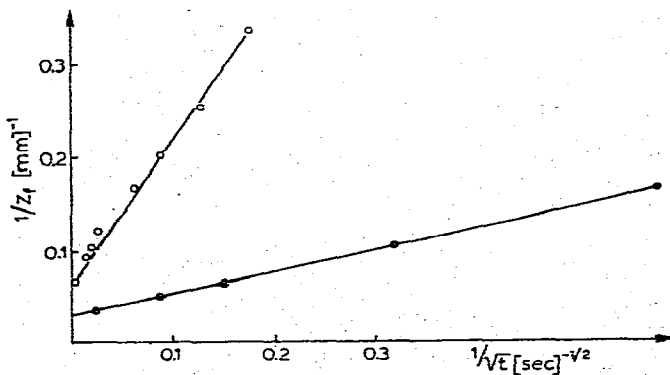


Fig. 1. Auftragung nach Gleichung 2 zur Ermittlung der κ -Werte nach Messungen von Deutscher⁷ an Aluminiumoxidschichten mit (●) und ohne (○) Abscheidung von Kupfer. ●, $\kappa = 4.0$; ○, $\kappa = 0.65$ (mm/sec^{1/2}). Fließmittel, Benzol.

Für die Indiumoxidschichten liess sich lediglich eine obere Grenze, $d < 27 \mu\text{m}$, feststellen.

Bei einer früheren Abschätzung⁸ wurde angenommen, dass der Flüssigkeitsfilm auf Indiumoxidschichten ein gleichmässig dickes Mittelstück von etwa $2 \mu\text{m}$ aufweist, aber auch darauf hingewiesen, dass die horizontale Oberfläche der Flüssigkeit beim Eintauchen der Platte deutlich sichtbar hochgezogen wird. Der Flüssigkeitsfilm verläuft also mit einer Art "Schleppe" in die Flüssigkeit hinein.

Zur genauen Vermessung des Profils des Filmes wurde als spreitende Flüssigkeit Paraffin verwendet, das bei 67° etwa mit der gleichen Geschwindigkeit steigt, wie leichtere Kohlenwasserstoffe bei Zimmertemperatur⁹. War eine bestimmte Steighöhe (10–15 mm) erreicht, so wurde die Schicht herausgenommen und in einem Eisbad zum Erstarren gebracht. Die Platten waren vorher im Abstand von 3–13 mm von der Oberfläche der Flüssigkeit mit einem Glasschneider angeritzt, so dass der untere Teil abgebrochen werden konnte. Der obere Teil wurde zur Messung verwendet. Der Abstand h zwischen der Abbruchstelle und der oberen Front des Paraffins wurde abgemessen. Das Plattenstück wurde zunächst mit der Paraffinschicht und nach Abwaschen derselben mit Benzol und Tempern bei 500° leer gewogen. Aus der Gewichts-differenz und den geometrischen Abmessungen der Paraffinschicht liess sich die mittlere Dicke des Filmes ermitteln.

RESULTATE

Messungen von Fill⁹ ergaben an $3.5 \mu\text{m}$ dicken Indiumoxidschichten bei einer Variation des Abstandes h von 2–12 mm ein deutliches Ansteigen der Filmdicke von 4 auf $10 \mu\text{m}$. Es ergab sich aber auch eine Abhängigkeit der Dicke d vom Steigfähigkeitskoeffizienten κ . Diese für das chromatographische Verhalten wichtige Grösse ist sehr empfindlich gegen jede Veränderung des Systems. Der Spreitungsdruck ist sowohl von der Rauigkeit als von den energetischen Verhältnissen auf der Oberfläche abhängig²⁻⁴. κ variiert aber auch mit der Zusammensetzung des Fließmittels, die sich bei Paraffin durch längeres Erhitzen ändert. Bei konstanten Messhöhen fand Fill⁹ an $2 \mu\text{m}$ dicken Indiumoxidschichten mit Paraffin:

$$\begin{array}{cccc} \text{für } h = 7 \text{ mm und } \kappa \text{ (mm/sec}^2\text{)} = & 0.33 & 0.35 & 0.48 & 0.58 \\ & d \text{ (}\mu\text{m)} & = & 1.3 & 1.9 & 2.3 & 3.1 \end{array}$$

und

$$\begin{array}{cccccccc} \text{für } h = 10 \text{ mm und } \kappa \text{ (mm/sec}^2\text{)} = & 0.45 & 0.49 & 0.50 & 0.53 & 0.68 & 0.75 & 1.29 \\ & d \text{ (}\mu\text{m)} & = & 3.1 & 2.9 & 4.5 & 3.0 & 5.4 & 5.9 & 11.0 \end{array}$$

Die Beziehungen zwischen $d \text{ (}\mu\text{m)}$ und $\kappa \text{ (mm/sec}^2\text{)}$ lässt sich durch folgende Geraden darstellen:

$$\text{für } h = 7 \text{ mm } d_7 = 6.2\kappa - 0.5 \quad \text{Standardabweichung: } \pm 0.21 \mu\text{m} \quad (3)$$

und

$$\text{für } h = 10 \text{ mm } d_{10} = 9.5\kappa - 1.3 \quad \text{Standardabweichung: } \pm 0.56 \mu\text{m} \quad (4)$$

Aus diesen Geraden lässt sich nun für jeden κ -Wert die mittlere Filmdicke für den jeweiligen Abstand ablesen und somit das Profil bestimmen. Für die Strecke von 0 bis 7 mm, also für einen mittleren Abstand von der Front $\bar{h} = 3.5$ mm gilt der für $h = 7$ gemessene Wert. Die Zunahme der mittleren Filmdicke, die sich aus der Differenz $d_{10} - d_7$ ergibt, muss dann auf $10 - 7 = 3$ mm verteilt werden. Bedeuten a und b die zu d_a und d_b gehörenden Zahlenwerte für h , so errechnet sich der zu $h = (a + b)/2$ gehörende Mittelwert für d als

$$d_h = (d_b \cdot b - d_a \cdot a) / (b - a) \quad (5)$$

Für $\kappa = 0.45$ mm/sec[±] liessen sich aus den nach Gleichung 3 und 4 berechneten Geraden und aus Einzelmessungen, die beim gleichen κ -Wert durchgeführt wurden, die folgenden d -Werte ermitteln:

für h (mm) =	2.5	4.0	6.5	7	9.3	10		
\bar{h} (mm) =	1.25	2.0	3.25	3.5	4.7	5.0	5.9	8.5
d (μ m) =	1.9	2.2	2.3	2.3	3.1	3.0	3.5	4.8
Zahl der Messpunkte:	1	1	1	4	1	7	1+1*	4+7*

Die Ausmessung der Filmdicke in einem Abstand bis zu 10 mm von der Front ergibt für Paraffin, das mit $\kappa = 0.45$ über eine etwa 2 μ m dicke Indiumoxidschicht bis zu einer Höhe von ca. 12 mm spreitet, folgendes Profil: Bis zu $h = 7$ mm ist die durchschnittliche Filmdicke etwa 2 μ m, was früheren Abschätzungen und auch den Bikermanschen Ergebnissen beim Haften von Öl an Stahlplatten entspricht. Aber schon bei $h = 8$ ($\bar{h} = 4$) mm erfolgt ein deutliches Ansteigen von d mit h , also ein allmählicher Übergang zu der in der Nähe des Eintauchspiegels auftretenden "Schleppe".

DANK

Es sei hier der Firma Balzers A.G., Liechtenstein, besonders Herrn Dr. E. Ritter, für die Herstellung und Überlassung der Indiumoxidschichten herzlich gedankt.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Dicke eines Flüssigkeitsfilmes, der über eine mikrorauhe Unterlage spreitet (Rauhigkeit 2–15 μ m), variierte zwischen 1.3 und 15 μ m und nahm von der aufsteigenden Front zur Flüssigkeitsoberfläche hin zu. Mit Erhöhung der Spreitungsgeschwindigkeit ging bei Paraffin ein Ansteigen der Filmdicke parallel.

* Unter Benützung der Werte $a = 2.5$, $b = 9.3$, bzw. $a = 7$, $b = 10$ nach Gleichung 5 berechnet.

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 H. Nau, *Dissertation*, Innsbruck, 1969.
- 5 J. J. Bikerinan, *J. Colloid. Sci.*, 11 (1956) 299.
- 6 E. Seidl, *Dissertation*, Innsbruck, 1971.
- 7 F. Deutscher, *Dissertation*, Innsbruck, 1970, unpublizierte Messdaten.
- 8 E. Cremer, R. Kramer and E. Seidl, *J. Chromatogr.*, 69 (1972) 135.
- 9 P. Fill, *Dissertation*, Innsbruck, 1971, unpublizierte Messdaten.