

CHROM. 18 473

Note

Anwendung der indirekten photometrischen Detektion mit Gradientenelution

Charakterisierung technischer Alkansulfonate

GÜNTER EPPERT* und GERT LIEBSCHER*

VEB Leuna-Werke "Walter Ulbricht", 4220 Leuna (D.D.R.)

(Eingegangen am 1. August 1985; geänderte Fassung eingegangen am 7. Januar 1986)

Insbesondere Small und Miller¹ zeigten die Leistungsfähigkeit der indirekten photometrischen Detektion (IPD) zur Visualisierung von an Ionentauschern getrennten anorganischen Anionen und Kationen. Zunehmend breitere Anwendung findet das Prinzip der IPD auch in der Umkehrphasenchromatographie UV-transparenter ionogener und nichtionogener Verbindungen²⁻³. Alle diese Arbeiten bedienen sich der isokratischen Arbeitsweise, die im allgemeinen aber nur auf einfache Gemische angewendet werden kann. Für die chromatographische Trennung kompliziert (komplex) zusammengesetzter Gemische ist zur Erzielung einer maximalen Information in der Mehrzahl der Fälle Gradientenelution notwendig.

Anliegen der vorliegenden Arbeit ist es deshalb zu zeigen, daß sich die IPD unter geeigneten Bedingungen mit der Gradientenelution kombinieren lässt, wodurch man ein allgemein anwendbares Detektionsprinzip erhält. Elutionssysteme und Visualisierungsreagens (VR) müssen allerdings stoffklassenspezifisch auf weitgehend empirischer Grundlage ausgewählt werden.

Die Anwendung der IPD mit Gradientenentwicklung auf komplexe Gemische wird von uns nachfolgend am Beispiel der Charakterisierung technischer Alkanmonosulfonate dargestellt.

Über die flüssigchromatographische Trennung technischer Alkanmonosulfonate mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) berichteten zuerst Ullner *et al.*²⁴. Sie wendeten die Umkehrphasen-Ionenpaarchromatographie isokratisch in einem System Methanol-Wasser-Tetrabutylammoniumhydrogensulfat an. Trennungen vergleichbarer Qualität und kürzerer Analysenzeit gelangen in einem ähnlichen System mit Lithiumacetat²⁵. Die Detektion musste in beiden Fällen aufgrund der UV-Transparenz der Alkansulfonate mit dem Differentialrefraktometer erfolgen.

Smedes *et al.*²⁶ untersuchten technische Alkansulfonate auch durch Gradientenelution. Um allerdings unter diesen Bedingungen eine Detektion zu erreichen,

* Vorgetragen zum "4. Diskusstreffen HPLC" der Chemischen Gesellschaft der D.D.R., Arbeitsgemeinschaft Chromatographie, am 20.9.1984 in Halle/Saale, D.D.R.

nutzten sie die Ionenpaarbildung via post-Säulen UV-Detektion und umgingen so die Kombination der Gradientenelution mit der Ionenpaarchromatographie.

EXPERIMENTELLER TEIL

Für die experimentellen Untersuchungen stand ein Flüssigchromatograph des Typs 1084 B (Hewlett-Packard) mit Detektor variabler Wellenlänge Typ 79875 A zur Verfügung.

Die chromatographischen Trennungen erfolgten an 200×4.6 mm I.D. Säulen mit LiChrosorb RP-8, $10 \mu\text{m}$ (Merck). Methanol, rein, (VEB Leuna-Werke, Leuna, D.D.R.) und frisch destilliertes Wasser wurden vor der Chromatographie über G4-Fritten filtriert.

Die Herstellung der verwendeten N-Alkylpyridiniumsalze erfolgte aus Pyridin und den entsprechenden Alkylhalogeniden²⁷.

Zur Untersuchung gelangten endständige Alkanmonosulfonate verschiedener Hersteller sowie C-Zahl-reine Sulfonatgemische, die durch Laborsulfochlorierung präpariert wurden. Als technische Aniontenside wurden Emulgator E 30 (VEB Leuna-Werke), K 30 (Bayer, Leverkusen, B.R.D.) und Hostapur SAS (Hoechst, Frankfurt/Main, B.R.D.) eingesetzt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Voraussetzungen zur Gradientenelution

Im Mittelpunkt der jüngeren Arbeiten zur Trennung UV-transparenter ionogener Spezies an Umkehrphasen und IPD stehen die Untersuchung systemspezifischer Effekte und das Responseverhalten⁸⁻¹². Diese Arbeiten beschäftigen sich mit der Lage des durch das VR induzierten Systempeaks im Chromatogramm mit dem Ziel, eine maximale Nachweisempfindlichkeit zu erreichen.

Wir versuchten hingegen, experimentelle Bedingungen zu finden, unter denen der Systempeak das chromatographische System möglichst nicht beeinflusst und die Voraussetzungen für eine störungsfreie Chromatogrammauswertung mit einfachem Responseverhalten gegeben sind. Dafür sollten besonders günstige Voraussetzungen bestehen, wenn der Systempeak zur Totzeit t_M eluiert wird und seine Lage weitestgehend unabhängig von der Zusammensetzung der fluiden Phase ist. Deshalb orientierten wir uns von vornherein auf ein stark hydrophiles Reagens, das nach unserer Auffassung die entscheidende Voraussetzung zur Anwendbarkeit der indirekten photometrischen Detektion mit programmierter Elution in einem wässrigen Umkehrphasensystem darstellt.

Um ein solches Reagens zu finden, untersuchten wir zunächst das chromatographische Verhalten verschiedener N-Alkylpyridiniumsalze unter Standardbedingungen an RP-8 in Abhängigkeit vom Methanolgehalt in der fluiden Phase. Wie in Fig. 1 zu sehen ist, steigt die Retention des Systempeaks mit zunehmender Länge der Alkylkette stark an. Das erwünschte Verhalten zeigt nur N-Methylpyridiniumchlorid (MPC), das zudem einfach aus Pyridin mit Methyljodid und anschließendem Ionenaustausch herstellbar ist.

Weitere Versuche galten der Ermittlung der günstigsten MPC-Konzentration und Detektionswellenlänge. Bewertungskriterien waren hierbei Peakschärfe und

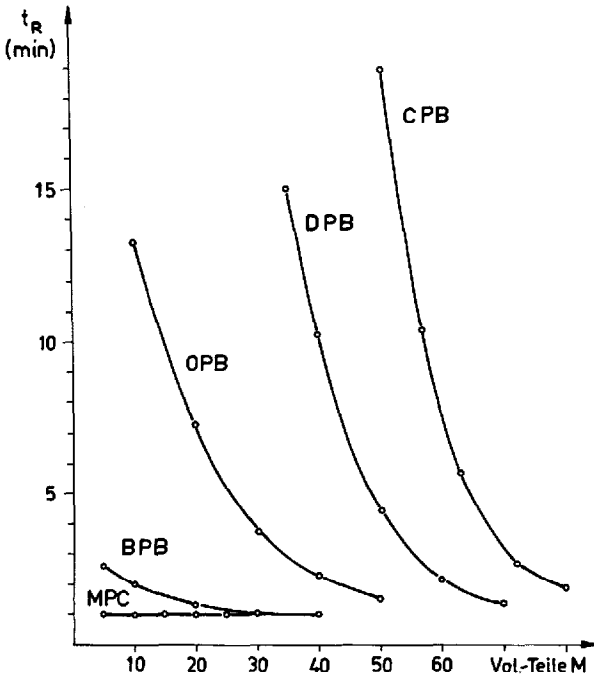


Fig. 1. Bruttoretentionszeit t_R des Systempeaks in Abhängigkeit vom Methanolanteil in der fluiden Phase. MPC = N-Methylpyridiniumchlorid, BPB = N-Butylpyridiniumbromid, OPB = N-Octylpyridiniumbromid, DPB = N-Dodecylpyridiniumbromid, CPB = N-Cetylpyridiniumbromid.

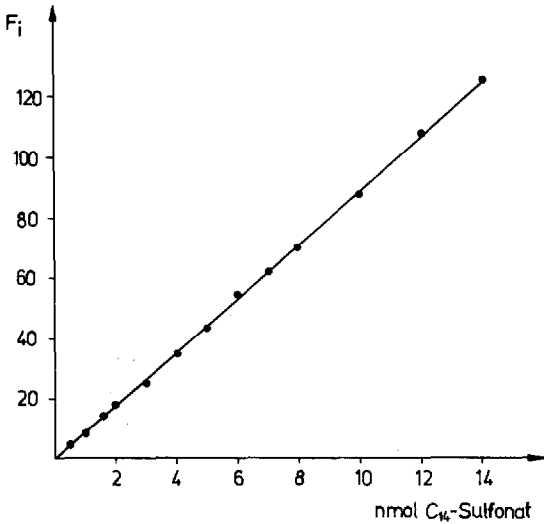


Fig. 2. Zusammenhang zwischen der Peakfläche F_i und der Menge an Tetradecan-1-sulfonat. Isokratische Arbeitsweise mit 50% Methanol. Übrige Bedingungen siehe Tabelle I.

TABELLE I
CHROMATOGRAPHISCHE BEDINGUNGEN

Probelösungen	1%ige Lösungen in Methanol-Wasser oder Eluens
Dosiervolumen	5 oder 10 μ l
Fluide Phase A	30% Methanol (v/v) + 0.25 mmol MPC/l
Fluide Phase B	80% Methanol (v/v) + 0.25 mmol MPC/l
Fluss	2 ml/min
Säulenraumtemperatur	313 K
Wellenlänge	260 nm
Papiergeschwindigkeit	0.5 cm/min
Signalabschwächung	2 ⁷ (2 ⁶)
Gradient	25–95% B/20 min (42.5–77.5% Methanol/20 min)

Peakfläche eines definierten Alkanmonosulfonates im System Methanol-Wasser-VR. Im Ergebnis dieser Versuche wurde eine Messwellenlänge von 260 nm (das entspricht etwa dem Absorptionsmaximum von Pyridin²⁸) und eine VR-Konzentration von 0.25 mmol/l Eluens festgelegt. Linearität zwischen Signal und Konzentration besteht bis 15 nmol Alkansulfonat (Fig. 2) und darüber hinaus. Die untere Detektionsgrenze lag für die untersuchten Alkansulfonate bei 0.2 nmol. Unter den Bedingungen der Gradientenelution (Tabelle I) traten keine Schwierigkeiten auf. Blindgradienten zeigten für den in Frage kommenden Bereich (siehe Tabelle I) keine Drift.

Ermittlung von Responsefaktoren

Die quantitative Chromatogrammauswertung erwies sich als überraschend einfach, denn die molaren Responsefaktoren wurden (anhand endständiger Alkansulfonate) im Bereich C₁₀–C₁₈ als weitgehend konstant ermittelt (Tabelle II).

Zur Prüfung auf eventuelle Abhängigkeit des Responseverhaltens vom organischen Anteil in der fluiden Phase dienten Elutionsmittel unterschiedlichen Methanolgehaltes im Bereich von 30–75% Methanol. Der Nachweis konstanter Peakflächen erfolgte in 5%-Intervallen mit Decan-1-sulfonat (30–45% Methanol), Tetra-

TABELLE II
RESPONSEVERHALTEN DEFINIERTER ENDSTÄNDIGER ALKANMONOSULFONATE

C-Zahl	Hersteller	% Methanol*	F _i (cm ²)**	s _w (% rel.)***
10	Schuchardt	38	1.629	0.3
12	Schuchardt	43	1.620	1.0
12	Leuna	43	1.562	0.8
13	Schuchardt	50	1.466	1.3
14	Schuchardt	52	1.446	1.2
14	Merck	52	1.665	0.5
15	Leuna	54	1.588	1.1
16	Schuchardt	58	1.658	1.0
18	Merck	64	1.652	1.0

* Methanolgehalt bei isokratischer Arbeitsweise (vgl. Text).

** Peakflächen F_i für jeweils gleiche molare Sulfonatmengen. Die niedrigeren Responsefaktoren sind auf ungenügende Reinheit der Produkte zurückzuführen.

*** Standardabweichung der Einzelbestimmungen.

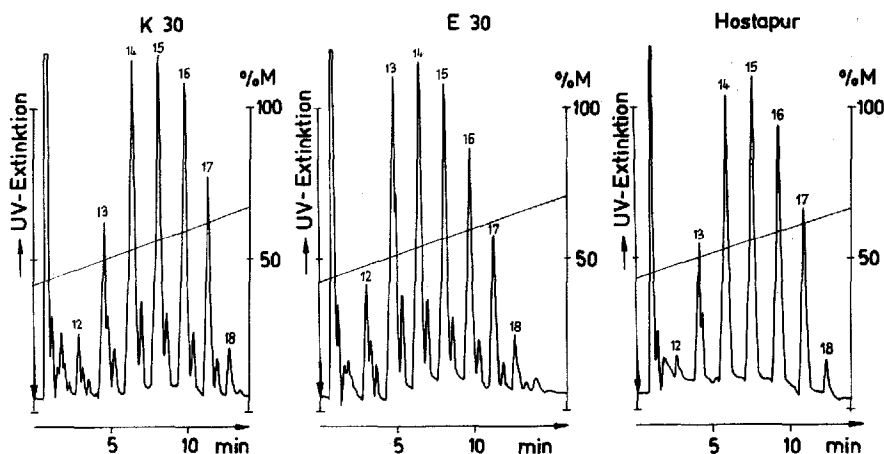


Fig. 3. Untersuchung technischer Alkansulfonate. Bedingungen siehe Tabelle I; je 5 μ l 1%iger Lösungen. K 30, Bayer; E 30, Leuna-Werke; Hostapur SAS, Hoechst. Die Zahlen kennzeichnen die C-Zahl der betreffenden Peakgruppe.

TABELLE III

ERGEBNISSE DER UNTERSUCHUNGEN AN EMULGATOR E 30

Bedingungen siehe Tabelle I, M_i = relative Molekülmasse der Komponente(n), F_i = Peakfläche der Komponente(n) in elektronischen Flächeneinheiten $\times 10^{-3}$, $Ma(\%)$ = Masseprozent der Komponente(n), bezogen auf die Summe aller Alkanmonosulfonate.

C-Zahl	M_i	Alkansulfonate	F_i	s_w (% rel.)	$Ma(\%)$
11	258	Gesamt	27.2	7.3	1.68
		Nicht endständig			1.43
		Endständig			0.25
12	272	Gesamt	112.6	3.0	6.62
		Nicht endständig			5.04
		Endständig			1.58
13	286	Gesamt	488.8	0.8	27.33
		Nicht endständig			23.14
		Endständig			4.19
14	300	Gesamt	476.4	1.1	25.39
		Nicht endständig			21.77
		Endständig			3.62
15	314	Gesamt	378.8	1.9	19.28
		Nicht endständig			16.71
		Endständig			2.57
16	328	Gesamt	244.2	2.2	11.90
		Nicht endständig			10.53
		Endständig			1.37
17	342	Gesamt	117.2	1.9	5.47
		Nicht endständig			4.97
		Endständig			0.50
18	356	Gesamt	39.2	3.6	1.76
		Nicht endständig			1.53
		Endständig			0.23
19	370	Gesamt	13.2	8.9	0.56

decan-1-sulfonat (45–60% Methanol) und Octadecan-1-sulfonat (60–75% Methanol). Die Werte der einzelnen Messreihen wurden einer Varianzanalyse unterworfen. Dabei ergaben sich zwischen den Mittelwerten der Messreihen keine signifikanten Unterschiede, so dass unter den gewählten Bedingungen ein vom Methanolgehalt und damit vom Gradienten unabhängiges Responseverhalten der einzelnen Sulfonate angenommen werden kann.

Untersuchungen an technischen Alkansulfonaten

Fig. 3 zeigt die Anwendung der IPD mit Gradientenelution auf verschiedene technische Alkansulfonate. Aus den Chromatogrammen lassen sich Informationen über C-Zahl-Verteilung und mittlere C-Zahl der Produkte einzelner Hersteller sowie die Anteile an endständigen Monosulfonaten ermitteln.

Der letzte Peak jeder Peakgruppe entspricht dem endständigen Monosulfonat, der erste Peak enthält das Gemisch aller nichtendständigen Monosulfonate, die im vorderen C-Zahlbereich (C_{11} – C_{13}) weiter aufgelöst werden. Die Produkte K 30 und E 30 sind durch Sulfochlorierung hergestellt, Hostapur SAS hingegen über Sulfoxidation. Bei letzterem Produkt treten endständige Monosulfonate nur in geringen Mengen auf. Di- und Polysulfonate erscheinen in allen Chromatogrammen im ersten Peak. Eine detaillierte Auswertung enthält Tabelle III am Beispiel des Emulgators E 30, wobei Di- und Polysulfonate nicht berücksichtigt worden sind.

Die Zuordnung der Peaks erfolgte mit Hilfe definierter Alkanmonosulfonate und C-Zahl-reiner Sulfonatgemische.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die IPD erwies sich als ein mit der Gradientenelution kompatibles Untersuchungs- und Detektionsprinzip. Um das zu erreichen, müssen für einzelne Stoffklassen spezifische Bedingungen und geeignete Visualisierungsreagenzien ermittelt werden, insbesondere so, dass der Systempeak mit der Totzeit erscheint. Am Beispiel der bekannten Methoden zur Untersuchung von technischen Alkansulfonaten ergibt die neue Methode eine Reihe von Vorteilen, die vor allem in der hohen Empfindlichkeit, der kurzen Analysenzeit sowie einer schnellen Regenerierbarkeit und einem vorteilhaften Responseverhalten des chromatographischen Systems zu sehen sind.

Die Anwendung der Methode auf andere Stoffklassen und weitere Tenside ist Gegenstand von Untersuchungen, über die an anderer Stelle berichtet wird.

LITERATUR

- 1 H. Small und T. E. Miller, Jr., *Anal. Chem.*, 54 (1982) 462.
- 2 B. A. Bidlingmeyer, *J. Chromatogr. Sci.*, 18 (1980) 525.
- 3 N. A. Parriss, *J. Liq. Chromatogr.*, 3 (1980) 1743.
- 4 T. Gnanasambandan und H. Freiser, *Anal. Chem.*, 53 (1981) 909.
- 5 T. Gnanasambandan und H. Freiser, *Anal. Chem.*, 54 (1982) 2379.
- 6 T. Gnanasambandan und H. Freiser, *Anal. Chem.*, 54 (1982) 1282.
- 7 M. Dreux, M. Lafosse und M. Pequignot, *Chromatographia*, 15 (1982) 653.
- 8 L. Hackzell und G. Schill, *Chromatographia*, 15 (1982) 437.
- 9 J. J. Stranahan und S. N. Deming, *Anal. Chem.*, 54 (1982) 1540.
- 10 B. A. Bidlingmeyer und F. V. Warren, Jr., *Anal. Chem.*, 54 (1982) 2351.
- 11 B. Sachok, S. N. Deming und B. A. Bidlingmeyer, *J. Liq. Chromatogr.*, 5 (1982) 389.

- 12 L. Hackzell, T. Rydberg und G. Schill, *J. Chromatogr.*, 282 (1983) 179.
- 13 P. Helboe, *J. Chromatogr.*, 261 (1983) 117.
- 14 W. E. Barber und P. W. Carr, *J. Chromatogr.*, 260 (1983) 89.
- 15 W. E. Barber und P. W. Carr, *J. Chromatogr.*, 301 (1984) 25.
- 16 M. Dreux, M. Lafosse und P. Agbo-Hazoume, *Chromatographia*, 18 (1984) 15.
- 17 P. R. Haddad und A. L. Heckenberg, *J. Chromatogr.*, 300 (1984) 357.
- 18 J. Andrasko, *J. Chromatogr.*, 314 (1984) 429.
- 19 A. Trujillo, T. Gnanasambandan und H. Freiser, *Anal. Chim. Acta*, 162 (1984) 333.
- 20 G. Vigh und A. Leitold, *J. Chromatogr.*, 312 (1984) 345.
- 21 J. E. Parkin, *J. Chromatogr.*, 287 (1984) 457.
- 22 J. E. Parkin, *J. Chromatogr.*, 303 (1984) 436.
- 23 J. E. Parkin und H. T. Lau, *J. Chromatogr.*, 314 (1984) 488.
- 24 H. Ullner, I. König, C. Sander und U. Schwenk, *Tenside*, 17 (1980) 169.
- 25 G. Eppert und G. Liebscher, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 26 F. Smedes, J. C. Kraak, C. F. Werkhoven-Goewie, U. A. Th. Brinkman und R. W. Frei, *J. Chromatogr.*, 247 (1982) 123.
- 27 F. Korte, *Methodicum Chemicum*, Band 6, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1974, S. 637.
- 28 R. A. Friedel und M. Orchin, *UV-Spectra of Aromatic Compounds*, Wiley, New York, Chapman and Hall, London, 1951.