

CHROM. 7584

## AUF FLUORESZENZLÖSCHUNG BERUHENDER GASCHROMATOGRAPHISCHER DETEKTOR

### KOPPLUNG EINES GASCHROMATOGRAPHEN MIT EINEM FILTER-FLUORIMETER

PAUL SCHULZ und RADU VILCEANU

*Central de Chimie, Timişoara (Rumänien)*

(Eingegangen am 22. April 1974)

#### SUMMARY

*Gas chromatographic detector based on fluorescence quenching. Coupling of a gas chromatograph with a filter fluorimeter*

Fluorescence quenching, this basic fluorimetric method, can be adapted to continuous-flow measurements in gas chromatography by using a specially designed low-volume photometric cell where fractions are reversibly adsorbed on a fluorescent packing. Based on appropriate fluorescence indicators, an "aromaticity detector" can be achieved, with interesting possibilities of application in hydrocarbon analysis.

#### EINLEITUNG

Zur Analyse komplizierter Substanzgemische werden in der gaschromatographischen Praxis vielfach spezifische Detektoren eingesetzt. Durch sinnvolle Kopplung eines universellen mit einem spezifischen, z.B. elementspezifischen Detektor, kann die zur Interpretation der Chromatogramme erforderliche Zeit oft wesentlich verkürzt werden.

In vielen Fällen erweist sich die Anwendung eines "Aromatizitätsdetektors" als vorteilhaft, d.h. eine Messanordnung, die auf spezifischen, z.B. photometrischen Eigenschaften aromatischer Komponenten beruht, und diese infolgedessen selektiv anzeigt. Bei Kopplung mit einem Universaldetektor ist dann *a priori* eine Zuordnung der Peaks zur aromatischen bzw. aliphatischen Reihe möglich<sup>1</sup>. Die meist sehr ausgeprägte Differenzierung der aliphatischen von der aromatischen Substanzklasse hinsichtlich Lichtabsorption und Fluoreszenz ermöglicht den Bau von "Aromatizitätsdetektoren" prinzipiell einfacher Konstruktion.

Die grosse Mehrzahl der im üblichen Sinne aromatischen Verbindungen besitzt Eigenfluoreszenz und absorbiert ultraviolettes Licht im Spektralbereich um 250 nm, im Gegensatz zu den meisten nichtaromatischen, z.B. aliphatischen Komponenten, deren Absorptionsmaxima bei wesentlich kleineren Wellenlängen liegen<sup>2</sup>. Beide Eigenschaften sind in der Gaschromatographie schon zu Detektionszwecken

eingesetzt worden. Dabei ist grundsätzlich zwischen zwei Detektortypen zu unterscheiden.

#### *Direkt gekoppelte beheizte Gasdurchflusszellen*

Sie sind hauptsächlich zu Absorptionsmessungen an gaschromatographischen Fraktionen im ultravioletten<sup>3,4</sup> und im infraroten<sup>5,6</sup> Spektralbereich verwendet worden. Direkte kontinuierliche Fluoreszenzmessungen an gasförmigen Fraktionen im Trägergasstrom sind ebenfalls möglich<sup>7</sup>. Das in der Gasphase im Vergleich zur Flüssigphase abweichende photometrische Verhalten der Komponenten ist dabei in Betracht zu ziehen. Die Nachweisgrenzen bei Absorptionsmessungen im ultravioletten Licht bzw. bei Fluoreszenzmessungen liegen im Mikrogrammbereich, sind aber im Falle intensiv absorbierender bzw. stark fluoreszierender Fraktionen bedeutend niedriger<sup>2,7</sup>.

#### *Kontinuierlicher Transfer der gaschromatographisch eluierten Fraktionen in ein Lösungsmittel, das anschliessend durch eine Messzelle fliesst*

Das Trägergas fliesst dabei entweder durch eine entsprechend gebaute Mischzelle, worin die eluierten Komponenten in einen Lösungsmittelstrom übergehen<sup>8</sup>, oder es wird dem Trägergasstrom beim Verlassen der Säule Lösungsmittel in Dampfform zugesetzt. In einem anschliessenden Kühler kondensiert das Lösungsmittel zusammen mit den eluierten Komponenten<sup>9</sup>. Zur darauffolgenden photometrischen Auswertung wird das Lösungsmittel durch eine kontinuierliche Messzelle geleitet<sup>8,9</sup>. Kontinuierlich arbeitende Fluoreszenzmesszellen für Flüssigkeiten sind vielfach beschrieben worden<sup>8,10-13</sup>. Eine typische Messanordnung mit Transfereinheit und Flüssigkeitsmesszelle ist z.B. die von Bowman und Beroza<sup>8</sup>. Nachweisgrenzen für Fraktionen mit starker Eigenfluoreszenz liegen im Nanogrammbereich<sup>8,13</sup>, sind aber im Falle strukturell einfacher Aromaten bedeutend höher.

Ausgangspunkt unserer Untersuchungen war eine Diskussion der Kopplungsmöglichkeiten eines "Turner-III" Fluorimeters mit einem Gaschromatographen, die eine selektive Erfassung aromatischer Komponenten gewährleisten. Voruntersuchungen haben ergeben, dass in diesem Falle eine Anwendung der nichtspezifischen, auf Lichtfilterwirkung beruhenden Fluoreszenzlöschung besonders einfache und robuste Messanordnungen ermöglicht. Die Methode der Fluoreszenzlöschung gehört zu den vielverwendeten fluorimetrischen Verfahren<sup>2</sup> und wird in der Dünnschichtchromatographie als bequeme Sichtbarmachungsmethode laufend angewendet<sup>14,15</sup>. Grundsätzlich wäre eine auf Fluoreszenzlöschung beruhende Detektion in der von Bowman und Beroza<sup>8</sup> beschriebenen Messanordnung möglich, wenn man dem Lösungsmittel einen Fluoreszenzindikator zusetzt und Pegelschwankungen der Indikatorfluoreszenz auswertet. Wir haben aber gefunden, dass sich viel einfachere Messanordnungen ergeben, wenn man eine Gasdurchflusszelle von extrem kleinem Volumen verwendet, die eine kleine Menge fluoreszierender Füllung enthält. Diese Füllung muss die eluierten Fraktionen reversibel ad- oder absorbieren. Die thermostatisierte Messzelle wird in das Filterfluorimeter eingebaut und mit Erregerlicht bestrahlt. Dabei wird die Selektivität der Messanordnung durch geeignete Wahl des Fluoreszenzindikators gewährleistet und Monochromatoren sind nicht erforderlich. Zur Anregung eignet sich besonders gut die 253.7 nm Linie einer Quecksilberniederdrucklampe, da sie von Aromaten selektiv absorbiert wird. Der Fluoreszenzindikator

muss auf dieses Erregerlicht selektiv ansprechen. Es ist eine Anzahl anorganischer Fluoreszenzstoffe bekannt, die diese Bedingung erfüllen<sup>14</sup>. Beim Durchgang einer aromatischen Fraktion durch die Messzelle wird das Erregerlicht abgeschwächt und der Fluoreszenzpegel sinkt vorübergehend ab, während aliphatische Fraktionen die Fluoreszenzintensität nicht beeinflussen können.

Die in mehreren Varianten gebaute Messanordnung hat eine einwandfrei selektive Erfassung aromatischer Komponenten in Kohlenwasserstoffgemischen gestattet. Die durchschnittliche Nachweisgrenze unterschreitet die des Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD). In Sonderfällen konnten Spuren im Nanogrammbereich erfasst werden.

## EXPERIMENTELLES

### Apparativer Teil

Ein Gaschromatograph "Carlo Erba GT" mit WLD wurde mit einem Filterfluorimeter "Turner-111" über eine beheizte Stahlkapillare von 1 mm I.D. und 250 mm Länge gekoppelt. Die frontale Fluorimeterwand wurde im Sinne von Fig. 1 abgeändert. Die Oberflächenfluoreszenz der Messzelle wird dem Photomultiplier mittels einer totalbrechenden Lichtbrücke aus Acrylglas zugeleitet. Die fluorimetrischen Messbedingungen waren: Lichtquelle: Niederdrucklampe 110-851 (Lit. 16); Primärfilter: Schwarzglaserfilter 110-810 (Lit. 16); Sekundärfilter: Sperrfilter 110-828 (Lit. 16); Bestrahlungsintensität: Bei voll geöffneter Sekundärblende wird das Erregerlicht so weit abgeblendet, dass der Ausschlag des Fluorimeters im Grundzustand der Messzelle 90% beträgt.

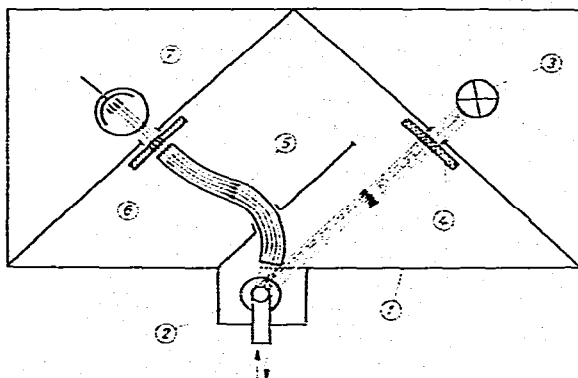


Fig. 1. Schematische Darstellung der Anordnung zur kontinuierlichen Messung der Fluoreszenzlöschung durch aromatische Fraktionen. 1 = Abgeänderte frontale Fluorimeterwand; 2 = Messzelle; 3 = Niederdruck-Quecksilberlampe; 4 = Primärfilter; 5 = optische Brücke aus Acrylglas; 6 = Sekundärfilter; 7 = Photomultiplier.

Fig. 2 veranschaulicht die Messzelle, ein Quarzröhrchen von 2.5 mm I.D. und 50 mm Länge. In der Mitte befindet sich Fluoreszenzfällung in 3 mm Höhe zwischen zwei kurzen Tampons aus Quarzwolle. Die Zelle wird von beiden Enden mit Glasperlen gefüllt und mit Quarzwolle verschlossen. Zuleitung und Austritt des Trägergases findet über Stahlkapillaren statt, die mit der Messzelle über kurze Silikon-

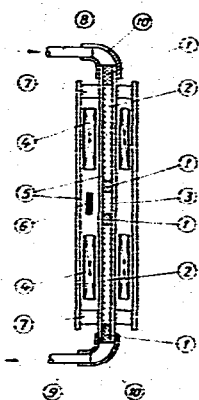


Fig. 2. Vergrösserte Ansicht der Fluoreszenzmesszelle. 1 = Quarzwolle; 2 = Glasperlen; 3 = Fluoreszenzfällung; 4 = Heizelemente; 5 = Quarzröhrchen; 6 = Temperaturfühler; 7 = Silikonscheiben; 8 = Trägergaszuleitung; 9 = Trägergasaustritt; 10 = Silikonschlauch.

schläuche verbunden sind. Zwei durchbohrte Silikonscheiben tragen den Isoliermantel aus Quarz (1 mm Wandstärke, 15 mm I.D.). Der Innenraum wird mit Hilfe einer elektrischen Heizbandage beheizt. Die Temperatur wird über die Heizspannung geregelt und mit Hilfe eines Thermistors gemessen. Die verstärkten Messsignale von WLD und Fluorimeter werden von einem Doppelkanalschreiber aufgezeichnet.

### Gaschromatographie

Die Kohlenwasserstoffgemische wurden an einer Didecylphthalatsäule (15% auf Chromosorb P silanisiert, 80–100 mesh) aus rostfreiem Stahl (5 mm I.D., 2 m Länge) bei 125° getrennt. Trägergas war Wasserstoff, 80 ml in der Minute.

### Reagenzien

Die Fluoreszenzfällung (Adsorptionsfällung) wurde auf folgende Weise hergestellt: Chromosorb W silanisiert, 80–100 mesh, wird mit 10% "Silikagel G für die Dünnschichtchromatographie mit Fluoreszenzindikator und Bindemittel" (Camag, Muttenz, Schweiz) und Wasser durchgeschüttelt und an der Luft getrocknet. Überschüssiges Silikagel wird im Luftstrom entfernt.

Die zur Herstellung der Kohlenwasserstoffgemische erforderlichen Komponenten waren pro analysi.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Das aus fünf aliphatischen und fünf aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehende Gemisch ergab unter den beschriebenen Bedingungen die Chromatogramme von Fig. 3.

Die bei tieferen Messzellentemperaturen stark verzögerte Desorption der Fraktionen von der Fluoreszenzfällung führt zu charakteristischen Integralkurven. Durch Erhöhung der Temperatur in der Messzelle erhält man schliesslich die normale Peakform mit im Vergleich zur WLD-Kurve praktisch unverminderter Trennschärfe.

Bei Untersuchung eines komplizierten Syntheseproduktes konnte die Bildung

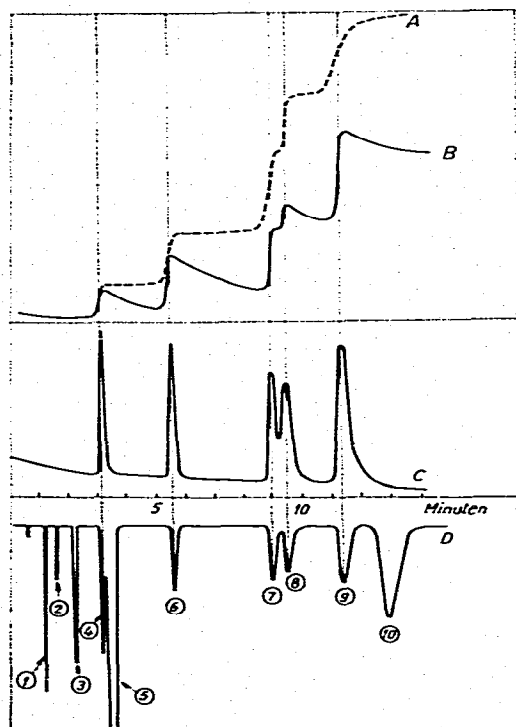


Fig. 3. Chromatogramme eines Testgemisches aus aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen in Methylcyclohexan. Säule: Didecylphthalat 15% auf Chromosorb P, 80–100 mesh, silanisiert, 2 m × 5 mm I.D. rostfreier Stahl; Temperatur, 125° (Injektion Temperatur, 150°; Detektor Temperatur, 150°); 80 ml H<sub>2</sub>/min. A = Integralkurve, bei irreversibler Adsorption der Komponenten an der Fluoreszenzfällung; B = Fluorimeterkurve, bei 18° in der Messzelle; C = Fluorimeterkurve, bei 120° in der Messzelle; D = WLD-Kurve. 1 = *n*-Hexan; 2 = 2-Methyl-*n*-hexan; 3 = *n*-Heptan; 4 = Benzol; 5 = Methylcyclohexan; 6 = Toluol; 7 = Äthylbenzol; 8 = *m*-Xylol; 9 = *o*-Xylol; 10 = *n*-Decan.

kleiner Mengen *o*-Xylol, Äthylbenzol und Styrol festgestellt werden. Diese wurden zunächst als Aromaten erfasst und konnten anschliessend rasch identifiziert werden (siehe Fig. 4). Auffallend ist die hohe Empfindlichkeit der Messanordnung gegenüber Styrol. Sie beruht auf dem hohen Extinktionskoeffizienten dieser Verbindung im untersuchten Wellenlängenbereich.

Die auf Lichtfilterwirkung beruhende Fluoreszenzlöschung an anorganischen Fluoreszenzindikatoren durch Aromaten lässt sich quantitativ mit der Lambert-Beerschen Beziehung beschreiben<sup>2</sup>. Wenn die bei kleinen Komponentenkonzentrationen gültige Proportionalität zwischen Teildruck der Komponenten im Gasstrom und an der Silikagelfüllung adsorbierter Menge berücksichtigt wird, ergibt sich folgende vereinfachte Beziehung zwischen Messsignal und Komponentenkonzentration im Trägergas:

$$S = K I_0 \phi e^{-k \epsilon c}$$

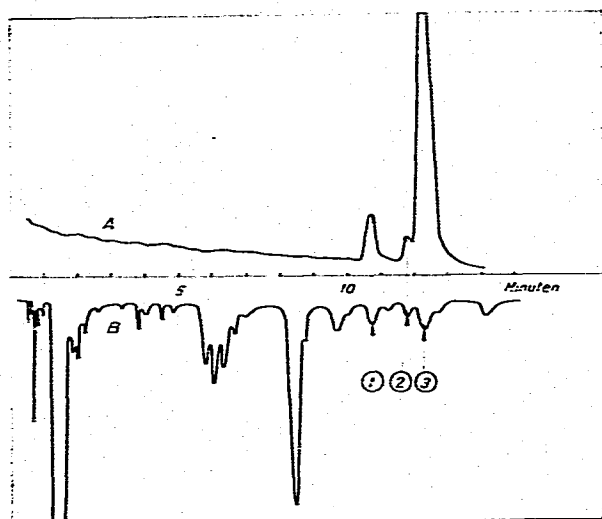


Fig. 4. Chromatogramme eines Reaktionsproduktes mit Spuren aromatischer Kohlenwasserstoffe. A = Fluorimeterkurve; B = WLD-Kurve; 1 = Äthylbenzol; 2 = *o*-Xylol; 3 = Styrol; Gaschromatographie wie Fig. 3.

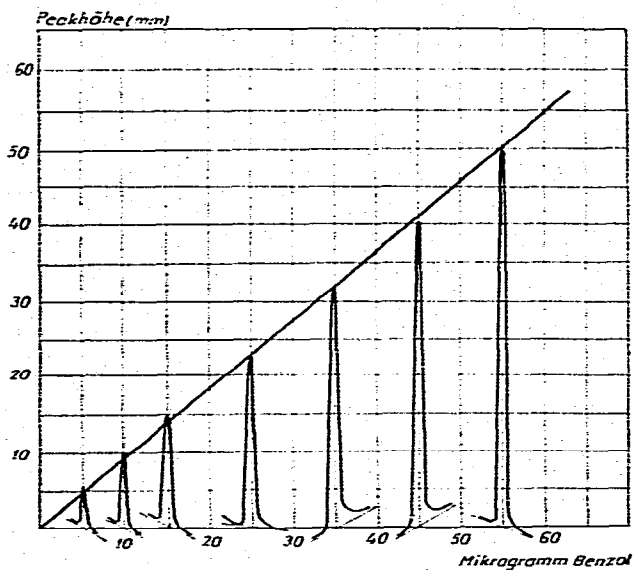


Fig. 5. Eichdiagramm der Fluoreszenzmessanordnung für Benzol. Gaschromatographie wie Fig. 3: es werden steigende Volumina einer 0.5% Lösung von Benzol in *n*-Heptan injiziert.

wobei

$S$  = Messignal des Fluorimeters

$K$  = ein Proportionalitätsfaktor

$I_0$  = Bestrahlungsintensität

$\Phi$  = Fluoreszenzausbeute

$k$  = ein Koeffizient, der von der Sorption der Komponenten an der Fluoreszenzfällung abhängt

$\epsilon$  = Extinktionskoeffizient der Komponente

$c$  = Konzentration der aromatischen Komponente im Trägergasstrom.

Aus dieser Beziehung folgt ein begrenztes Linearitätsverhalten des beschriebenen Detektors. Unmittelbar oberhalb der Nachweisgrenze konnte trotzdem, in einem allerdings engen Bereich, ein lineares Verhalten entsprechend der Eichkurve von Fig. 5 festgestellt werden.

Die spezielle Problematik des beschriebenen Detektionsprinzips besteht in der Neigung bestimmter Verbindungen, an erhitzten Adsorbensflächen und/oder unter kurzwelliger Bestrahlung lichtabsorbierende oder fluoreszierende Spaltprodukte bzw. Polymerisate zu ergeben, die die Nulllinienstabilität mitunter stark beeinträchtigen können. Aus diesem Grunde sind hohe Bestrahlungsintensitäten mit Erregerlicht nicht sinnvoll.

Im Falle anderer Substanzklassen mit höherer Polarität wird man andere Fluoreszenzfüllungen anwenden müssen, z.B. ein adsorptionsinaktives, fluoreszierendes Trägermaterial, das mit einer entsprechenden Flüssigphase imprägniert wird.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Durch Anwendung des Fluoreszenzlöschprinzips bei Kopplung eines Gaschromatographen mit einem Filterfluorimeter ist der Bau eines "Aromatizitätsdetektors" möglich. Die Nachweisgrenze der Messanordnung für aromatische Komponenten liegt im allgemeinen unter der WLD-Nachweisgrenze. Auf dem Gebiet der Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen zeichnen sich für diesen Detektor interessante Anwendungsmöglichkeiten ab.

#### LITERATUR

- 1 L. S. Ettre und W. H. McFadden (Herausgeber), *Ancillary Techniques of Gas Chromatography*, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, 1969, S. 362-366.
- 2 I. Eisenbrand, *Fluorimetrie*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1966, S. 2-8, 11-13.
- 3 W. Kaye, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 287.
- 4 I. Merriitt, F. Comendant, S. Abrams und V. Smith, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 1461.
- 5 P. A. Wilks, Jr. und R. A. Brown, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 1896.
- 6 A. M. Bartz und H. D. Ruhl, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 1892.
- 7 D. J. Freed und L. R. Faulkner, *Anal. Chem.*, 44 (1972) 1194.
- 8 M. Bowman und M. Beroza, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 535.
- 9 T. Tsuda, H. Mori und D. Ishii, *Bunseki Kagaku (Jap. Anal.)*, 18 (1969) 1328.
- 10 D. C. Street, R. C. Denney, I. Mendham und B. Bush, *Chem. Ind. (London)*, (1973) 191.
- 11 L. H. Thacker, *J. Chromatogr.*, 73 (1972) 117.
- 12 S. Katz und W. W. Pitt, Jr., *Anal. Lett.*, 5 (1972) 177.
- 13 R. M. Cassidy und R. W. Frei, *J. Chromatogr.*, 72 (1972) 293.
- 14 E. Stahl (Herausgeber), *Dünnschichtchromatographie*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, II. Aufl., 1967, S. 146-147.
- 15 W. Messerschmidt, *Glas-Instrum.-Techn., Fachz. Lab.*, 15 (1971) 484.
- 16 G. K. Turner Associates, *Operating and Service Manual, Model 111 Fluorometer*, Palo Alto, Calif., S. 31-33.