

Der Einfluß chemischer und physikalischer Meßdaten auf die Gebrauchseigenschaften von Vaseline, 2. Mitteilung: Gel- und gaschromatographische Trennung*

Von R. Rincker und H. Sucker**

Durch Gelchromatographie mit dem Polystyrolgel BIO-BEADS SX-1 und Toluol als Elutionsmittel kann die Molekulargewichtsverteilung der Kohlenwasserstoffe in Vaselinen und daraus bereiteten Fraktionen untersucht werden. Da Molekularsiebe bei Zimmertemperatur betrieben werden und die Fraktionierung im höhermolekularen Bereich möglich ist, kann die Gelchromatographie die Gaschromatographie hervorragend ergänzen. Die experimentellen Bedingungen für Vaseline werden beschrieben.

Impact of Chemical and Physical Data on the Practical Properties of Vaseline 2: Gel and Gas Chromatographic Separation

Molecular weight distribution of hydrocarbons in vaselines and vaseline fractions can be investigated by gel chromatography on polystyrene gel BIO-BEADS SX-1 using toluene as eluting solvent. Since the molecular sieves can be employed at room temperature and as they enable fractionation in the higher molecular region, gel chromatography can serve as an excellent complementary technique to gas chromatography. Experimental conditions for the analysis of vaseline are described.

2. Gel- und gaschromatographische Trennung

2.1. Trennung von gesättigten Kohlenwasserstoffen an Molekularsieben

Organische Molekularsiebe sind zur Trennung auch höhermolekularer Kohlenwasserstoffe verschiedentlich herangezogen worden¹⁻⁴. Vaseline und seine Fraktionen wurden bislang nicht untersucht. Von den vielfältigen geprüften Möglichkeiten bewährte sich das folgende Verfahren mit dem Polystyrolgel BIO-BEADS SX-1.

2.1.1. Versuchsbedingungen

Säule: SR 25/100 der PHARMACIA $\phi = 2.5$ cm, Länge = 100 cm

Gelmatrix: BIO-BEADS SX-1 der BIO-RAD Laboratories, Chargen Nr. 5824; 200—400 mesh

Säulengeometrie: $h = 80-90$ cm, $r = 1.25$ cm, Bettvolumen (V_t) = 400 ml

Lösungsmittel: Toluol, frisch destilliert und entlüftet

Verbindungsschläuche: Teflonschläuche $\phi = 1.5$ mm

Schlauchpumpe: LKB 4912 A, Peristaltic-Pump; Viton B-Schlauch $\phi = 1.5$ mm (LKB 3095—01)

Dämpfer: Reagenzgläser 10×100 mm mit ungleich hoch eingeführten Metallkapillaren

Durchflußgeschwindigkeit: $v = 20-25$ ml/Std.

Probenaufgabe: 2—5 ml einer 1—5%igen Lösung in Toluol durch eine 5 ml Injektionsspritze; LKB-Vierwegehahn 4911 B

* 1. Mitteilung: Fette · Seifen · Anstrichmittel 74, 21 [1972].

** Anschrift der Verfasser: Dr. R. Rincker und Prof. Dr. H. Sucker, Institut für Pharmazeutische Chemie, Abt. für Pharmazeutische Technologie, 2 Hamburg 13, Laufgraben 28.

¹ B. J. Mair, T. R. Hwang u. R. G. Ruberto, Analytic. Chem. 39, 838 [1967].

² J. G. Hendrickson, Analytic. Chem. 40, 49 [1968].

³ B. S. Cooper, J. Chromatogr. [Amsterdam] 46, 112 [1970].

⁴ H. H. Oelert, Z. analyt. Chem. 244, 91 [1969]; Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie 22, 19 [1969], 23, 484 [1970].

Influence des données de mesure chimiques et physiques sur les propriétés d'emploi des vaselines 2: Séparation par chromatographie sur gel et en phase gazeuse

La chromatographie sur gel de polystyrène BIO-BEADS SX-1, et du toluène comme éluant permet d'étudier la répartition de poids moléculaire des hydrocarbures dans les vaselines et des fractions préparées à partir de celles-ci. Les tamis moléculaires fonctionnant à la température de la pièce et la possibilité de fractionnement dans le domaine moléculaire supérieure font que la chromatographie sur gel est susceptible de compléter remarquablement la chromatographie en phase gazeuse. On décrit les conditions expérimentales pour vaselines.

Влияние химических и физических данных измерения на эксплуатационные свойства вазелина. Сообщение 2: гелевой- и газохроматографическое разделение.

Гелевой хроматографией с применением полистирольного геля BIO-BEADS SX-1 и толуола в качестве элюирующего средства можно исследовать распределение молекулярных весов углеводородов вазелина и изучать полученные из него фракции. Так как молекулярные сита работают при комнатной температуре и возможно фракционирование в более высокомолекулярной области, гелевая хроматография очень эффективно может дополнять газохроматографию. Описываются экспериментальные условия для вазелинов.

Temperatur der Luft (T_L): 22—25° C

Siphon: 1.7 ml

Probensammler: Radi Rac-System LKB

Differentialrefraktometer: Waters Differentialrefraktometer R 4, Empfindlichkeit 4x — 8x — (16x)

Thermostat: Lauda-Thermostat NBD 8/17 mit Relais Box R 10, Thermostatentemperatur (T_D): ca. 30° C, genau gemessen, z. B. 29.3° C

Schreiber: Servogor (METRAWATT) Re 511, 1 mV Ausgangsspannung, Papiervorschub 30 mm/Std., mit Markierungseinrichtung, die vom Radi Rac bei Fraktionswechsel Signale erhält (Zeitmarkierung Zb 273 k/6 V GS), Rückstellmechanismus für die Empfindlichkeit des Detektors bei Überschreiten des Maximalausschlages (Grenzwertkontakt Zb 301).

Den Aufbau zeigt Abb. 1.

2.1.2. Trennleistung und äußeres Volumen

Zur Charakterisierung der Trennleistung wird die Zahl der theoretischen Böden der Säule N nach P. Flodin⁵ oder die Höhe eines theoretischen Bodens EHTP aus der Bandbreite β und der Peakhöhe α bestimmt (Tab. 1).

2.1.3. Eichung der Säule

Für die Eichung der Säule² ist es notwendig, Substanzen zu verwenden, die in ihrer Raumstruktur möglichst weitgehend den in der Vaseline zu erwartenden Kohlenwasserstoffen entsprechen. Extreme Unterschiede in der Raumstruktur ergeben deutlich unterschiedliche Elutionsvolumina.

In sehr umfangreichen Messungen an KW in BIO-BEADS SX-8 fand J. G. Hendrickson² folgende Gleichung für das Elutionsvolumen eines KW:

$$V_e = 94.5 - 35.8 \log (\text{Anzahl der C-Atome})$$

⁵ P. Flodin, Dissertation Uppsala 1962, Meijels Bokindustri, Halmstad.

und weist damit auf die relative Unabhängigkeit des Elutionsvolumens von der Molekülstruktur hin. Entsprechend der Ableitung lassen sich derartige Gleichungen natürlich nicht auf extreme Abweichungen von der zur Eichung verwendeten Struktur anwenden.

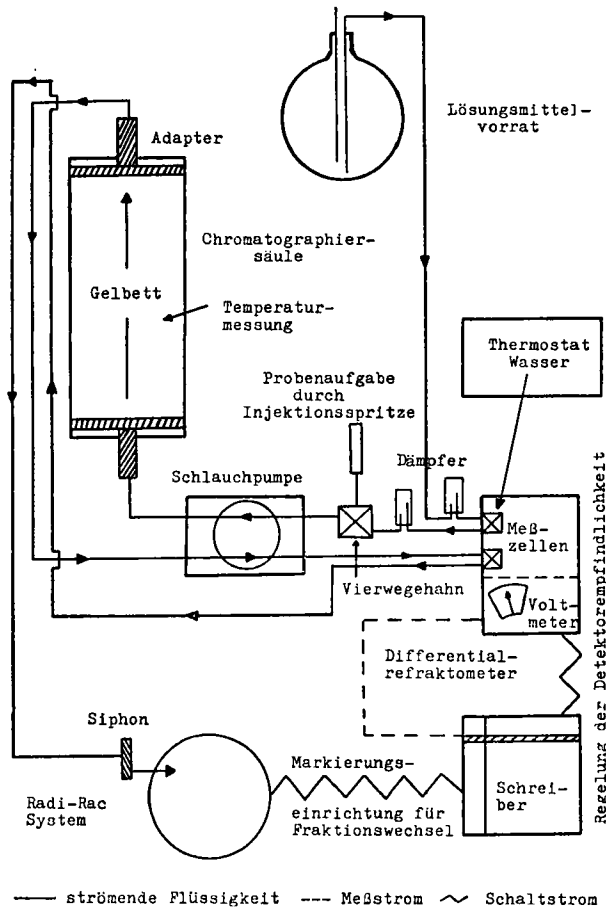


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Gelchromatographie

Tabelle 1

Bestimmung von EHTP und äußerem Volumen an BIO-BEADS SX Gelen

Probe	V_t ml	h cm	V_e ml	β ml	N	EHTP cm	verwendeter Geltyp
Oppanol B 10	425	86.5	163	13.2	1215	0.070	SX-1
$n_{C_{36}}$	422	85.8	266	15.4	2395	0.035	SX-1
$n_{C_{17}}$	422	85.8	317	18.6	2325	0.037	SX-1
Oppanol B 10	378	77.2	160	5.5	6740	0.010	SX-2
$n_{C_{36}}$	378	77.2	222	15.5	1640	0.045	SX-2
$n_{C_{17}}$	378	77.2	272	17.5	1935	0.040	SX-2

Es bedeuten: V_t = Gesamtvolumen der Säule
 h = Länge der Säule
 V_e = Elutionsvolumen
 β = Bandbreite des Peaks bei $\alpha/2.72$
 α = Peakhöhe
 N = $8 \cdot [V_e/\beta]^2$
 EHTP = h/N

Aus der Strukturgruppenanalyse (siehe 3. Mitt.) ergibt sich, daß Vaseline zu 80% und mehr aus langkettigen Methylengruppenbauteilen besteht. Demnach erscheint es berechtigt, die Eichung der Säulen mit n-Paraffinen vorzunehmen, ohne einen allzu großen Fehler zu machen.

Es muß aber damit gerechnet werden, daß das Molekulargewicht bzw. die hier meist verwendete Kohlenstoffzahl (C-Zahl) etwas zu tief gefunden wird.

Bei der Analyse der Molekulargewichtsverteilung von KW-Gemischen tritt ein weiterer Effekt auf, der wiederum das Ergebnis vom tatsächlichen Wert des Molekulargewichtes zu niedrigeren Werten verschiebt. Die Elutionskurve eines Testkohlenwasserstoffs besitzt keine Normalverteilung, sondern fällt nach einem steilen Anstieg mit einer geringen Schwanzbildung ab. Bei der Überlagerung von Einzelkurven entsteht ein Gesamtbild, das eine zu kleineren Molekulargewichtseinheiten verschobene Elutionskurve liefert.

Als Eichsubstanzen dienen folgende in Toluol gelöste KW:

Lösung 1 = je 10 mg Oppanol B 10, $n_{C_{36}}$, $n_{C_{23}}$ und $n_{C_{17}}$ werden in insgesamt 4 ml Toluol gelöst.

Lösung 2 = je 10 mg Oppanol B 10, $n_{C_{22}}$ und $n_{C_{18}}$ werden in insgesamt 4 ml Toluol gelöst.

Zur Beschreibung der Ergebnisse wird nach T. C. Laurent und J. Killander⁶ der sogenannte K_{av} -Wert herangezogen, da hier die Bestimmung des nur schwer meßbaren inneren Volumens V_i umgangen wird:

$$K_{av} = \frac{V_e - V_0}{V_t - V_0}$$

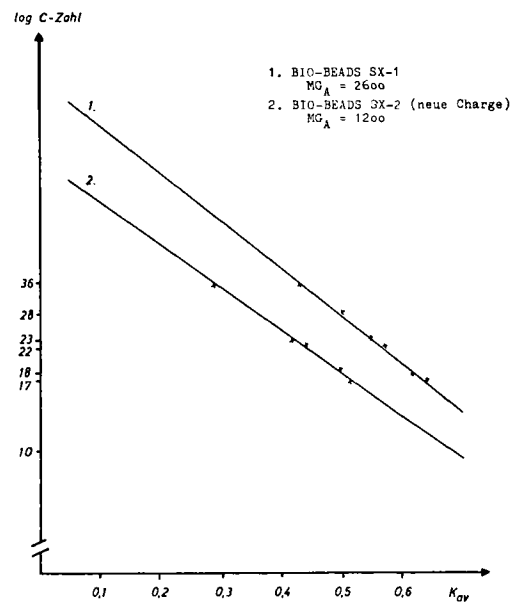


Abb. 2. Trenncharakteristik der verwendeten Polystyrolgele (in Toluol)

Die Ergebnisse zeigt Abb. 2.

Für die quantitative Auswertung der Ergebnisse wurde angenommen, daß die Anzeige des Differentialrefraktometers der Konzentration der KW im Eluat direkt proportional ist. Diese Annahme ist nicht ganz korrekt, da Naphthene und verzweigte KW einen von den n-Paraffinen unterschiedlichen Brechungsindex besitzen. Jedoch ist dieser Fehler relativ gering, da es sich bei der Vaseline zum überwiegenden Teil um langkettige Methylengruppenbauteile handelt, wie sich aus der Strukturgruppenanalyse ergibt.

⁶ T. C. Laurent u. J. Killander, J. Chromatogr. [Amsterdam] 14, 317 [1964].

2.1.4. Analyse der Verteilung der C-Zahlen in Kohlenwasserstoffgemischen

Die erhaltenen Verteilungskurven der KW von Vaselinen lassen sich nicht mit einfachen mathematischen Funktionen beschreiben. Es war daher erforderlich, einige Parameter herauszugreifen, um so Zahlen für die geplante Korrelationsrechnung zu erhalten.

Dem Elutionsdiagramm lassen sich aus der Eichgeraden die zugehörigen C-Zahlen zuordnen. Damit kann das Elutionsdiagramm, in dem der Unterschied im Brechungsindex (ΔI) gegen das Volumen der durchgeflossenen Menge Elutionsflüssigkeit (V_e [ml]) aufgezeichnet wurde, in eine Verteilungskurve der C-Zahlen umgezeichnet werden. Dieses Diagramm wird entsprechend Abb. 3 ausgewertet. Die Angaben werden in C-Zahlen gemacht und es lassen sich ermitteln:

- \bar{a}_0 = C-Zahl im Maximum des Elutionsdiagramms
- a_{\min} = C-Zahl bei $\Delta I_{\max}/10$ der Verteilungskurve der C-Zahlen auf der niedermolekularen Seite der Verteilung
- a_{\max} = C-Zahl bei $\Delta I_{\max}/10$ der Verteilungskurve der C-Zahlen auf der hochmolekularen Seite der Verteilung
- b = Bandbreite von a_{\min} bis a_{\max} .

Zusätzlich werden auf einem elektronischen Tischrechner folgende Größen der C-Zahlen-Verteilung bestimmt.

- \bar{a} = Rechnerischer Mittelwert der C-Zahlen-Verteilung
- P_f = Anteil der niedermolekularen ($\leq C_{30}$) an der Gesamtverteilung der C-Zahlen
- a_f = Mittlere C-Zahl der niedermolekularen KW bis C_{30}
- a_s = Mittlere C-Zahl des hochmolekularen Anteils der Teilkurve über C_{30}

Nach diesem Schema wurden alle 28 Vaselinen sowie die daraus gewonnenen Fraktionen der Iso-Paraffine und der n-Paraffine untersucht. Die Ergebnisse von 5 Vaselinen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

2.1.5. Ergebnisse der Gelchromatographie der Vaselinen

Beim Vergleich der Elutionsbilder der Originalvaselinen fällt auf, daß zwei verschiedene Typen der MG-Verteilung bei den untersuchten Vaselinen existieren. Eine recht einheitliche Verteilung um einen Mittelwert,

die fast dem Bild einer Normalverteilung entsprechen könnte (in Abb. 3 Vaseline A), stellt den einen Typ der MG-Verteilung dar. Im zweiten Typ wird eine Auftrennung der Vaselinen in zwei Fraktionen erreicht, entsprechend Vaseline 05 n. Ein Unterschied zwischen weißer und gelber Vaseline läßt sich im gelchromatographischen Bild nicht feststellen.

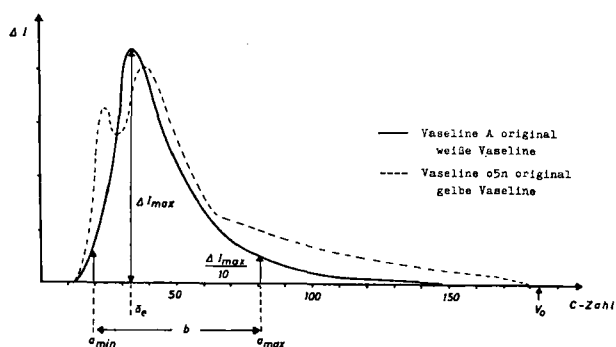


Abb. 3. Auswertung der Gelchromatographie von Vaselinen an BIO-BEADS SX-1 in Toluol

Die Iso-Fraktion unterscheidet sich nur unwesentlich von der ihr entsprechenden Originalvaseline, während die n-Paraffine meist als gleichmäßige Verteilung im MG um die Iso-Fraktion gruppiert sind. Recht unterschiedlich ist auch die Ausdehnung und Intensität des hochmolekularen Ausläufers der Originalvaselinen bzw. der entsprechenden Iso-Fraktionen. Er geht bei einigen Vaselinen bis zur Ausschlußgrenze (C-Zahl = 183). Hier werden Molekulargewichte von etwa 2600 bis 2700 erreicht. Vaselinen minderer Qualität liegen im MG wesentlich tiefer, wie es sich auch beim Vergleich der numerischen Daten zeigt.

Bei der Durchsicht der Analysenergebnisse (z. B. Tab. 2) fällt auf, daß auf der einen Seite die Extremwerte in der MG-Verteilung bei Vaseline 01 und 02 n festgestellt werden können, das sind Vaselinen mit einem recht hohen mittleren MG und einer breiten MG-Verteilung. Im Gegensatz hierzu stehen die Vaselinen 24, R und Muster F, die durch ein recht niedriges mittleres MG und eine enge MG-Verteilung charakterisiert sind.

Tabelle 2

Ergebnisse aus der Gelchromatographie der Vaselinen

Vaseline	F	\bar{a}_e	a_{\max}	a_{\min}	b	\bar{a}	P_f	a_f	a_s^*
01	o	28.0	123.5	16.0	107.5	60.0	0.09	25.0	69.5
	i	29.5	114.0	16.0	98.0	55.0	0.10	24.5	64.0
	n	36.0	74.5	22.5	52.0	48.5	0.09	28.0	52.5
05 n	o	28.5	119.0	17.0	102.0	58.0	0.10	25.5	67.0
	i	29.5	103.0	16.0	87.0	51.5	0.12	25.0	60.0
	n	35.0	74.0	21.5	52.5	52.5	0.10	28.0	58.5
24	o	27.0	44.5	14.5	27.0	36.0	0.46	26.0	53.5
	i	25.0	41.0	16.0	25.0	31.5	0.58	25.0	50.0
	n	26.0	35.5	19.5	16.0	27.0	0.86	26.0	37.0
A	o	34.0	81.5	19.5	62.0	47.5	0.13	27.5	53.0
	i	33.5	81.0	19.0	62.0	45.5	0.15	27.5	51.0
	n	37.0	70.0	20.0	50.0	42.0	0.15	27.5	46.0
Z	o	35.0	73.5	14.5	59.0	41.0	0.20	25.5	48.0
	i	34.5	71.5	13.5	58.0	40.0	0.20	25.5	46.5
	n	34.5	63.0	17.0	46.0	38.0	0.26	26.5	44.5

* Die Angaben erfolgen in C-Zahlen

F: Es bedeuten: o = Originalvaseline

i = Iso-Fraktion

n = n-Paraffine

Als Durchschnittswert für die MG-Verteilung einer Vaseline kann, abgesehen von den Extremwerten, eine mittlere C-Zahl von C₃₀ bis C₅₀ angegeben werden, was einem mittleren MG von 400 bis 700 entsprechen würde.

Die in Deutschland hergestellten Vaselinen liegen im mittleren MG meist unter den aus den USA importierten Vaselinen.

2.2. Gaschromatographie von gesättigten n-Paraffinen

Die Gaschromatographie ist in der Erdölanalyse eine Standardmethode⁷. Für die Trennung von Vaselinefraktionen bewährte sich das folgende Vorgehen.

2.2.1. Versuchsbedingungen

Gaschromatograph: HEWLETT-PACKARD 5750 b

Detektor: Flammenionisationsdetektor; betrieben mit Wasserstoff und synthetischer Luft

Trärgas: Stickstoff

Trärgasgeschwindigkeit: 30 ml/Min.

Detektortemperatur: 320° ± 10° C

Temperatur des Einspritzblocks: 310° ± 10° C (mit Kühleinheit für Septa hp 5 790—70 004)

Die hohe Temperatur des Einspritzblocks erfordert den Einschub einer durchbohrten Metallplatte in den Einspritzblock, um die mechanische Stabilität des Septums (hp 5080—672¹/₂ oder HAMILTON 76 006) zu verbessern.

Temperaturprogramme

Temperaturprogramm	Temperatur der Säule [°C]		Steigerung der Temperatur
	Start	Ende	
A	100	300	4° C/Min.
B	125	300	4° C/Min.
C	180	300	2° C/Min.
D	100	320	8° C/Min.
E	150	300	10° C/Min.
F	150	290	10° C/Min.

Trennsäulen

Säule 1: Silicongummi SE 30, 3% auf Chromosorb G AW-DMCS, 2 ft, 1/8", 80—100 mesh

Säule 2: Silicongummi UCC-W-982, 10% auf Chromosorb W, 6 ft, 1/8", 80—100 mesh

Säule 3: Silicongummi OV 17, 2% auf Chromosorb G AW-DMCS, 6 ft, 1/8", 80—100 mesh.

Registrierung

1 mV Kompensationsschreiber (hp 7127 A) mit Einschub (hp 17 503 A), Registriergeschwindigkeit: 0.25 oder 0.5 inch/Min., Registrierbereich: meist 10² oder 10³.

Einspritzmenge: 3 µl einer Lösung von 10 mg KW in 0.5 bis 1 ml Cyclohexan.

Für eine erste Analyse sind folgende Einstelldaten empfehlenswert: Temperaturprogramm C und Säule 1. Entsprechend den im Vorversuch gefundenen Retentionszeiten wird dann die Retentionszeit mittels Säulen und Temperaturprogramm so verändert, daß alle n-Paraffine aufgetrennt werden und die einzelnen Peaks der n-Paraffine quantitativ ausgewertet werden können. Diese Anpassung ist notwendig, da in Vaselinen recht unterschiedliche Verteilungen der n-Paraffine gefunden werden, die von C₁₀ bis zu C₆₀ reichen können.

Die Eichung erfolgt mit Testkohlenwasserstoffen. In Abhängigkeit vom eingesetzten Temperaturprogramm sind die Peakabstände bis etwa C₃₈ bis C₄₂ linear, dann, da nun kein linearer Temperaturanstieg erfolgt, nehmen die Peakabstände exponentiell zu.

⁷ S. H. Kägler, Neue Mineralölanalyse, A. Hüthig Verlag, Heidelberg 1969.

Das Produkt aus Halbwertsbreite mal Höhe wird der Signalfäche des Peaks gleichgesetzt und die Gesamtfäche aller registrierten Peaks durch Addition der Einzelflächen ermittelt.

Zur weiteren Charakterisierung der Verteilung werden auf einem elektronischen Tischrechner folgende Parameter bestimmt.

- \bar{a}_g = Rechnerischer Mittelwert der C-Zahlenverteilung
- $a_{g, \max}$ = C-Zahl bei $p_{x, \max}/10$ der Verteilungskurve der C-Zahlen auf der hochmolekularen Seite der Verteilung
- $a_{g, \min}$ = C-Zahl bei $p_{x, \max}/10$ der Verteilungskurve der C-Zahlen auf der niedermolekularen Seite der Verteilung
- b_g = Bandbreite von $a_{g, \min}$ bis $a_{g, \max}$
- $P_{x, \max}$ = Größter Anteil eines einzelnen n-Paraffins.

2.2.2. Ergebnisse

Die n-Paraffinfraktionen aller 28 Vaselinen wurden gaschromatographisch untersucht. Die Ergebnisse von 5 Vaselinen sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Gaschromatographische Analyse der n-Paraffin-Fractionen
(Die Angaben erfolgen in C-Zahlen)

Vaseline	\bar{a}_g	$a_{g, \max}$	$a_{g, \min}$	b_g
01	34.0	48.0	26.0	22.0
05 n	32.5	46.0	22.0	24.0
24	28.0	39.0	21.0	18.0
A	33.0	48.0	22.0	26.0
Z	30.5	49.0	20.0	29.0

In den aufgenommenen Gaschromatogrammen lassen sich bis C₅₅ alle n-Paraffine sicher nachweisen. In einer Verteilung sind immer alle aufeinanderfolgenden C-Zahlen nachweisbar.

Im Diagramm der MG-Verteilung fällt auf, daß in den meisten n-Paraffin-Fractionen die ungeradzahlig n-Paraffine auf der hochmolekularen Seite der MG-Verteilung gegenüber den entsprechenden geradzahlig n-Paraffinen in geringeren Anteilen vorhanden sind. Es wird somit ein wellenförmiger Abfall der MG-Verteilung nach der hochmolekularen Seite erhalten, während auf der niedermolekularen Seite diese Erscheinung nicht festgestellt werden konnte.

Ein Vergleich der Ergebnisse von Tab. 2 und 3 zeigt, daß die rechnerischen Mittelwerte der n-Paraffin-Fractionen aus den Werten der Gaschromatographie unter den rechnerischen Mittelwerten aus der Gelchromatographie liegen. Die hochmolekularen Anteile werden durch das in der Gelchromatographie angewandte Auswertungsverfahren überbewertet:

In der Gaschromatographie mit Temperaturprogramm sind die Retentionszeiten und C-Zahlen linear, bei der Gelchromatographie ist 1/Elutionsvolumen und C-Zahl logarithmisch miteinander verknüpft.

Eine versuchte analoge gaschromatographische Analyse der Isofraktion erscheint zur Zeit aussichtslos, da die Methode durch die Überlagerung vieler homologer Reihen überfordert wird. Bei der Gaschromatographie der n-Paraffin-Fractionen wurden stets nur n-Paraffine nachgewiesen, was eine saubere Trennung auf der Harnstoffsäule (1. Mitt.) beweist.