

Zur fraktalen Oberflächendimension chromatographisch relevanter Kieselgele

H. Frank, H. Zwanziger und T. Welsch

Analytisches Zentrum der Sektion Chemie,
Karl-Marx-Universität, Talstr. 35, DDR-7010 Leipzig,
Deutsche Demokratische Republik

On the fractal surface dimension of silica used in liquid chromatography

Die von Pfeifer (vgl. [1] und dort zitierte Literatur) umfassend dargelegte Theorie der fraktalen Dimensionen führt zu einer völlig neuen Betrachtungsweise von Porenstruktur und Porenverteilung mikroporöser Adsorbentien. Da diese Texturparameter die Eigenschaften und die Anwendung solcher Adsorbentien in der Flüssigkeits-Chromatographie wesentlich mitbestimmen [2], sollten von uns im Zusammenhang mit Silylierungsexperimenten untersuchte Kieselgele durch Berechnung der fraktalen Oberflächendimension näher charakterisiert und Argumente für den möglichen Mechanismus der Hochtemperatur-Silylierung [3, 4] gewonnen werden.

Während bisher überwiegend Materialproben unterschiedlichen Partikeldurchmessers mit einer Molekulart oder einheitlich klassierte Partikel mit einer Palette von Probemolekülen untersucht wurden [1, 5], soll hier ein Weg zur Bestimmung der fraktalen Dimension D der Oberfläche von einheitlich klassierten Kieselgelproben allein aus Stickstoff-Sorptionsmessungen vorgestellt werden. Die Meßwerte dabei sind das kumulative Porenvolumen V_p und der zugehörige Druck p . Mittels der Kelvin- und der de Boer-Gleichung kann der zum Druck korrespondierende Durchmesser der Porenöffnung $d_p(p)$ berechnet werden [2, 3]. Die Umrechnung des Porenvolumens $V_p(p)$ (p kennzeichnet das durch die Meßpunkte jeweils vorgegebene Druckintervall) in die zugehörige Porenoberfläche $s_p(p)$ ist im allgemeinen problematisch, weil ein schwer verifizierbares Modell der Porenform zugrunde gelegt werden muß. Die Annahme von Zylinderporen lieferte für die untersuchten Kieselgele eine Gesamtporenoberfläche $\sum s_p(p)$, die größer als die durch N_2 -Sorptionsmessungen gefundene Oberfläche s_{BET} ist. Diese Diskrepanz wurde durch Definition eines Porenkorrekturkoeffizienten PK behoben [3, 4].

Die grundlegende Beziehung der fraktalen Oberflächendimension ist nach [1]

$$n \sim \sigma^{-D/2} \quad (1)$$

Dabei ist n die Anzahl der die Monoschicht bildenden Probemoleküle, σ die Querschnittsfläche der Probemoleküle und D die fraktale Oberflächendimension mit $2 \leq D < 3$. Für die nachfolgenden Berechnungen verwendeten wir anstelle des Probemolekül-Querschnitts die aus den Porenöffnungen $d_p(p)$ ermittelten Flächen. Das daraus berechnete n korrespondiert somit mit einer Teiloberfläche $s_p(p)$, die einem hypothetischen Probemolekül mit $\sigma \geq \frac{\pi d_p^2(p)}{4}$ zugänglich wäre. Unter der Annahme

geometrisch selbstähnlicher Poren ist PK konstant und geht multiplikativ in alle Teilflächen $s_p(p)$ ein. Nach Logarithmierung von (1) hat der Faktor PK und somit die unbekannte, aber notwendigerweise selbstähnliche Porenform keinen Einfluß auf D .

Zwei Chargen Kieselgel Typ Si 100 (Merck, Darmstadt) (s_{BET} $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Partikeldurchmesser $10 \mu\text{m}$, nomineller Porendurchmesser 10 nm) wurden mit Disilazanen bei verschiedenen Temperaturen wie in [3, 4] beschrieben chemisch modifiziert. Die nach dem oben geschilderten Verfahren aus N_2 -Sorptionsexperimenten berechneten Ergebnisse sind in Abb. 1 darge-

stellt. Zur Berechnung der Anzahl n der Moleküle in der Monoschicht wurde angenommen, daß die Oberfläche außerhalb der größten Poren ($d_p > 80 \text{ nm}$) $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ beträgt. Die fraktale Oberflächendimension wurde jeweils aus den Werten im Bereich von $2,5$ – 12 nm Porendurchmesser berechnet und beträgt für die beiden Ausgangskieselgele $2,36 \pm 0,10$ bzw. $2,38 \pm 0,12$. Dieser Wert gilt in guter Näherung auch für den Porenbereich mit $d_p > 35 \text{ nm}$. Im Porenbereich $14 \text{ nm} \leq d_p \leq 28 \text{ nm}$ besitzen diese Kieselgele eine nichtkonstante Dimension D [5], was sich auf die zur Erzeugung eines bevorzugten Porenbereiches eingestellten Herstellungsbedingungen [2] zurückführen läßt. Durch chemische Modifizierung bei 139°C (Abb. 1a) wird die Textur des Ausgangsmaterials nicht verändert, wie die identischen Kurven in Abb. 1a zeigen (D $2,42 \pm 0,09$). Demgegenüber ist in Abb. 1b zu sehen, daß durch Hochtemperatur-Silylierung bei 300°C die fraktale Oberflächendimension im Bereich kleiner Poren sinkt (Absinken der entsprechenden Kurve). Diese „Glättung“ der Oberfläche ist ein Indiz für die Abnahme der Anzahl der Mikroporen. Dadurch wird der in [4] diskutierte Mechanismus der Hochtemperatur-Silylierung gestützt, nach dem Oberflächenbereiche des Kieselgels während der Silylierung durch den gleichzeitigen Angriff von siloxanbrückenöffnendem Ammoniak geometrisch unproportional verändert werden.

Die Ergebnisse zeigen, wie aus klassischen Sorptionsdaten auf einfache Art ohne ein zusätzliches Porenmodell wichtige Aussagen zur Textur abgeleitet werden können.

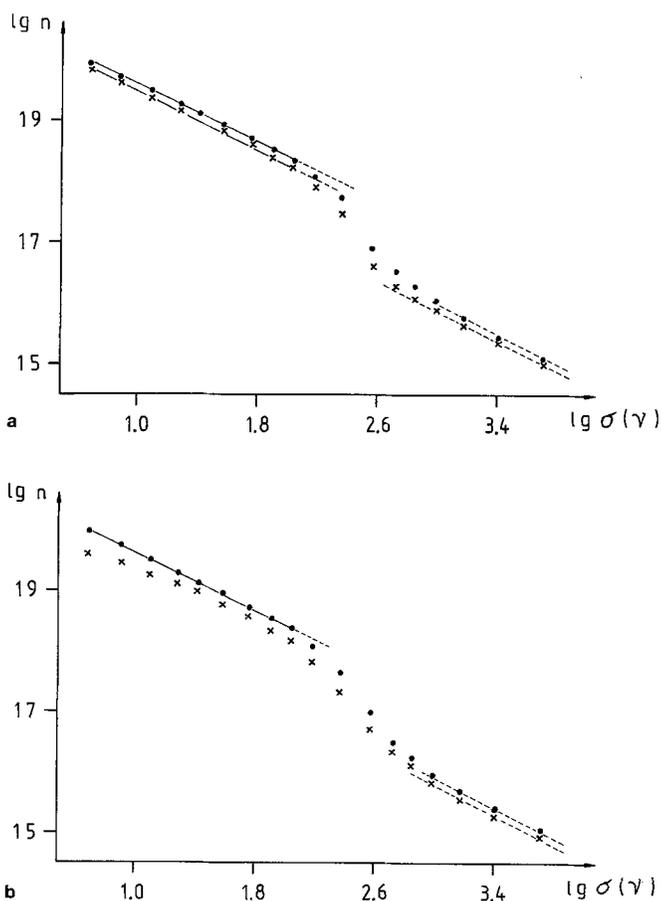


Abb. 1 a, b. Graphische Ermittlung der fraktalen Oberflächendimension D nach Logarithmieren von Gl. (1). ● nicht modifiziertes Kieselgel; × chemisch modifiziertes Kieselgel; Silylierung bei 139°C (a) bzw. 300°C (b)

Literatur

1. Pfeifer P (1985) *Chimia* 39:120–134
 2. Iler RK (1979) *The surface chemistry of silica*. Wiley, New York
 3. Frank H (1985) *Dissertation Leipzig*

4. Welsch T, Frank H (1985) *J High Res Chromatogr, Chromatogr Comm* 8:709–714
 5. Pfeifer P (1984) *Appl Surface Sci* 18:146–164

Eingegangen am 18. Juni 1986

Fresenius Z Anal Chem (1987) 326:153–154
 © Springer-Verlag 1987

An EOX method for the detection of halogenated hydrocarbons in soil samples

Henning Friege^{1*}, Urban Jörissen², Rolf Darskus³, and Hendrik Schlesing³

¹ Anstalt für Hygiene der Umweltbehörde, Gazellenkamp 38, D-2000 Hamburg 54;
² Labor Dr. Wiertz-Eggert – Dr. Jörissen, Stenzelring 14b, D-2102 Hamburg 93, Federal Republic of Germany
³ BIOCONTROL, Postfach 1630, D-6500 Mainz, Federal Republic of Germany

EOX-Verfahren zum Nachweis von halogenierten Kohlenwasserstoffen in Bodenproben

For the investigation and clean-up of hazardous waste sites and contaminated industry grounds, very often screening methods are needed to analyze certain classes of compounds. Detailed analytical investigations may be started after the execution of these simple tests [1, 2]. As to waste water analysis, several important methods for the evaluation of different classes of compounds are available (e.g. COD, EOX, AOX, mineral oil). Because of the high number of sites contaminated with halogenated hydrocarbons, an adaption of the EOX method for the analysis of soil samples is considered to be very useful. The method described below has been developed to analyze the total content of non-volatile halogenated organic compounds (e.g. hexachlorocyclohexanes, chlorobenzenes, chlorophenols) in contaminated soil at the 10 ppm level or above.

After some preliminary experiments, toluene was chosen for the extraction of the chlorinated compounds. It is a good solvent for the contaminants under question due to its slight polarity. It may be purified easily. Moreover, toluene has turned out to be a good solvent for the Wickbold combustion chamber. Recovery experiments were executed by spiking an uncontaminated soil sample with 10 ppm each of α -HCH, 1,2,4-trichlorobenzene and 2,4,5-trichlorophenol in methanol. The solvent was allowed to evaporate overnight. After extraction with boiling toluene, the recovery of HCH and trichlorobenzene was about 90% (96% and 89%, respectively), whereas only 14% of the trichlorophenol were found. The result for trichlorophenol was improved by adding H_3PO_4 to the soil sample. Using a Soxhlet apparatus instead of a simple extraction under reflux, the recovery could be improved to about 90% generally.

The results of the recovery experiments should not be overestimated because of the strong adsorption of organic molecules at soil particles which cannot be simulated satisfactorily by spiking experiments as described above. Therefore, a typical soil sample from a former pesticide manufacturing facility (about 30 ppm hexachlorocyclohexane, about 45 ppm tri- and tetrachlorobenzene, about 2 ppm chlorophenol) was extracted using different methods, i.e.: 1. cold toluene (magnetic stirrer); 2. cold toluene and water (sealed tube); 3. boiling toluene under reflux; 4. boiling toluene in a Soxhlet apparatus.

The yields were best for method 4 as compared to the other ones. The recovery was about 25% using cold toluene, increasing to more than 90% by Soxhlet extraction. As to method 4, longer extraction periods did not yield higher values for EOX (2 h: 74 ppm; 4 h: 67 ppm; 6 h: 63 ppm). Therefore, method 4

Table 1. Interlaboratory EOX comparison test for four soil samples, all values in ppm. \bar{x} = mean value within each laboratory, $\bar{\bar{x}}$ = mean value for all laboratories

	Lab. A	$\bar{x} \pm \sigma$		Lab. B	$\bar{x} \pm \sigma$		Lab. C	$\bar{x} \pm \sigma$	$\bar{\bar{x}} \pm \bar{\sigma}$
1.	11897 12905 12230 11849	12220 ± 487 (4.0%)		8120 8300 9530 7990	8485 ± 708 (8.3%)		9433 13244 12271 9742	11173 ± 1877 (16.8%)	10626 ± 1927 (18.1%)
2.	3531 3341 2619 2724	3054 ± 450 (14.7%)		2550 2940 2660 3040	2797 ± 230 (8.2%)		2134 2870 3480 3287	2943 ± 596 (20.3%)	2931 ± 129 (4.4%)
3.	3 4 2 2	3.3 ± 0.89 (27.3%)		3 6 4 4	4.3 ± 1.3 (29.6%)		<5 <5 <5 <5	<5	
4.	2564 2391 2393 2639	2497 ± 125 (5.0%)		2470 2950 3160 2670	2812 ± 304 (10.8%)		3384 3130 3116 2832	3116 ± 226 (7.2%)	2808 ± 310 (11.0%)

Offprint requests to: H. Friege
 * New address: Landesamt für Wasser und Abfall NW,
 Postfach 5227, D-4000 Düsseldorf 1,
 Federal Republic of Germany