

## **Ionenchromatographie (IC)**

### **Bestimmung von Anionen in Wasser**

Assistent: Martin Tanner G 141, Tel. 63 345 37,  
Professor: Detlef Günther, G 113, Tel. 63 246 87,

[tanner@inorg.chem.ethz.ch](mailto:tanner@inorg.chem.ethz.ch)  
[guenther@inorg.chem.ethz.ch](mailto:guenther@inorg.chem.ethz.ch)

---

### **Einführung**

Chromatographie ist die allgemeine Bezeichnung für eine Vielzahl von physikalisch-chemischen Trennverfahren, die auf der Verteilung eines Stoffes zwischen einer mobilen und einer stationären Phase beruhen. Chromatographische Techniken werden nach dem Aggregatzustand der beiden beteiligten Phasen eingeteilt. Bei der Ionenchromatographie verwendet man eine flüssige mobile Phase und eine feste stationäre Phase.

Ionenchromatographie als analytische Methode ist 1975 von Small, Stevens und Baumann eingeführt worden.

Die Ionenchromatographie beruht auf drei verschiedenen Trennungsmechanismen

- Ionenaustausch
- Ionenpaarbildung
- Ionenausschluss

Die Benennung chromatographischer Methoden beruht auf dem überwiegend vorliegenden Trennmeechanismus. Heute bezeichnet man Ionenaustauschchromatographie vereinfacht als Ionenchromatographie (IC), als speziellere Anwendungen gelten die Ionenpaarchromatographie (IPC) und die Ionenausschlusschromatographie (IEC, Ion Exclusion Chromatography).

Die wichtigsten Vorteile der Ionenchromatographie sind:

- Schnelligkeit
- Empfindlichkeit
- Selektivität
- Simultanität

### **Der Ionenaustausch Prozess:**

In der Ionenchromatographie werden in der Trennsäule überwiegend organische Polymere als Trägermaterial verwendet, der Grund hierfür liegt in der relativ hohen pH-Stabilität des Materials. Das verwendete Harz trägt eine funktionelle Gruppe mit einer fixierten Ladung. In der Nähe der funktionellen Gruppe befindet sich das entsprechende Gegen-Ion aus dem Laufmittel, somit ist die Gruppe nach aussen elektrisch neutral. In der Anionenaustausch-Chromatographie wird eine quartäre Ammoniumgruppe als Austauschfunktion verwendet.

Wird eine Probe, welche die Anionen  $A^-$  und  $B^-$  enthält auf die Säule gebracht, so verdrängen diese Anionen kurzzeitig die Eluent-Ionen  $E^-$  und werden an den fixierten Ladungen zurückgehalten, bevor sie ihrerseits wieder durch Eluent-Ionen  $E^-$  ausgetauscht werden.

Es ergeben sich folgende reversible Gleichgewichtsprozesse:



Durch unterschiedliche Affinität der Anionen zur stationären Phase kommt eine Trennung zu Stande. Die den Gleichgewichtsprozess charakterisierende Konstante wird als Selektivitäts-Koeffizient  $K$  bezeichnet.  $K_A$  berechnet sich für das Anion  $A^-$  wie folgt.

$$K_A = \frac{[\text{Harz-N}^+\text{R}_3 A^-] \cdot [E^-]}{[\text{Harz-N}^+\text{R}_3 E^-] \cdot [A^-]} = \frac{[A^-]_s \cdot [E^-]_m}{[E^-]_s \cdot [A^-]_m}$$

Unter der Annahme, dass die Konzentration der Eluent-Ionen  $E^-$  normalerweise um einige Größenordnungen höher ist als die Konzentration der Analyt-Ionen  $A^-$ ,  $B^-$  kann  $[E^-]$  in mobiler und stationärer Phase als konstant angenommen werden.

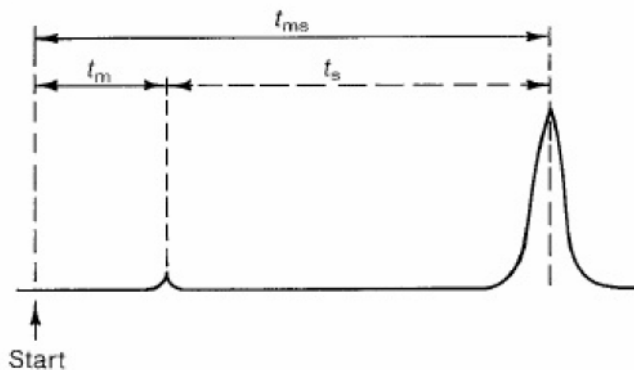
Daraus lässt sich der Gleichgewichtsverteilungs-Koeffizient  $D$  berechnen.  $D$  ist definiert als das Verhältnis der Konzentration eines Stoffes  $A$  in der stationären und der mobilen Phase.

$$D_A = \frac{[A]_s}{[A]_m}$$

Daher werden Stoffe mit einem hohen Verteilungskoeffizient  $D$  stärker zurückgehalten als solche mit einem kleinen  $D$ .

Die chromatographische Trennung wird in Form eines Chromatogrammes dargestellt. Dieses zeigt die Aufzeichnung eines Detektorsignales als Funktion der Zeit. Das Detektorsignal sollte proportional zur Konzentration eines Analyten nach der Trennsäule sein.

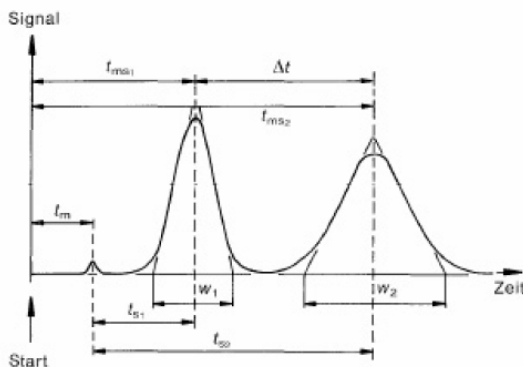
Da Unregelmässigkeiten und Diffusionsprozesse in der Säule auftreten, können einige Teilchen die stationäre Phase langsamer oder schneller passieren, als zu erwarten wäre. Das Chromatogramm besteht deshalb aus Gaussförmigen Peaks und nicht aus unendlich schmalen Signalen.



Unter der **Retentionszeit**  $t_s$  versteht man die Zeit, welche eine Substanz länger auf der Säule bleibt als eine nicht wechselwirkende Substanz. Als **Totzeit**  $t_m$  definiert man die Zeit, die eine nicht mit der Säule wechselwirkende Verbindung zum Durchlaufen der Trennsäule sowie sämtlicher Schläuche zwischen Injektionsventil und Detektor benötigt. Die Totzeit hängt direkt von der Fließgeschwindigkeit durch die Säule ab. Die Verweilzeit einer Substanz in der Säule wird **Bruttoretentionszeit**  $t_{ms}$  genannt und berechnet sich aus der Totzeit und der Retentionszeit:

$$t_{ms} = t_m + t_s$$

**Parameter zur Bestimmung der Güte einer Trennung:**



Die **Auflösung R** (engl. resolution) ist ein Mass für die Trennung der Probenkomponenten in einzelne Signale. Die Auflösung zwischen zwei benachbarten Peaks ist als Quotient aus dem Abstand der beiden Peakmaxima und dem arithmetischen Mittel aus den beiden zugehörigen Basisbreiten  $w$  definiert.

$$R = \frac{t_{ms1} - t_{ms2}}{\frac{w_1 + w_2}{2}} = \frac{2\Delta t_{ms}}{w_1 + w_2}$$

Der **Selektivitätskoeffizient  $\alpha$**  gilt als Mass für die Trennung zweier Substanzen, da Substanzen nur ausreichend getrennt werden wenn sich auch ihre Nettoretentionszeiten hinreichend unterscheiden.  $\alpha$  ist wie folgt definiert.

$$\alpha = \frac{t_{s2}}{t_{s1}} = \frac{t_{ms2} - t_m}{t_{ms1} - t_m}$$

Die Selektivität wird durch die Eigenschaften der stationären Phase beeinflusst. Ist  $\alpha = 1$ , so werden die Komponenten nicht getrennt.

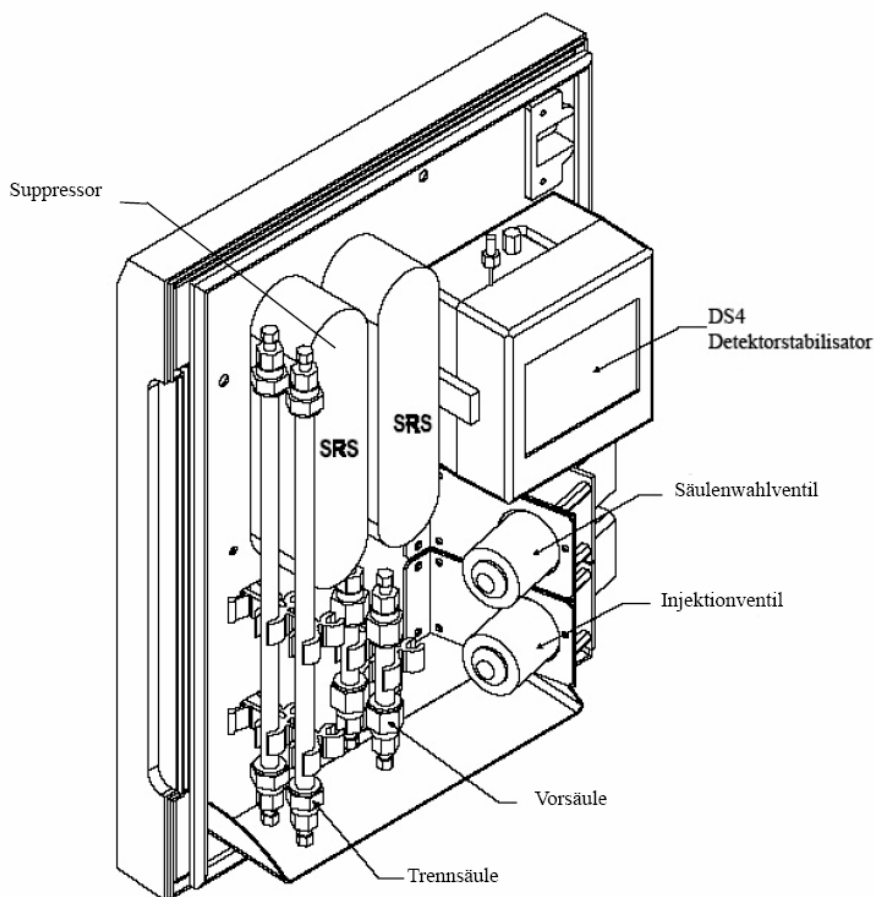
Als **Kapazitätsfaktor  $k'$**  wird das Produkt aus dem Volumenverhältnis von stationärer und mobiler Phase in der Trennsäule und dem Nernstschen Verteilungskoeffizienten  $K$  bezeichnet.

$$k' = K \cdot \frac{V_s}{V_m} = \frac{t_s}{t_m}$$

Grosse Werte für  $k'$  sind gleichbedeutend mit langen Analysezeiten und starker Bandenverbreiterung, was zu geringer Nachweisempfindlichkeit führt. Kleine Werte für  $k'$  deuten auf schlechte Trennung hin, da die entsprechenden Verbindungen in der Nähe des Totvolumens eluieren. Der Kapazitätsfaktor sollte im Bereich von 2 und 5 liegen.

### Ionenchromatograph Dionex DX-120

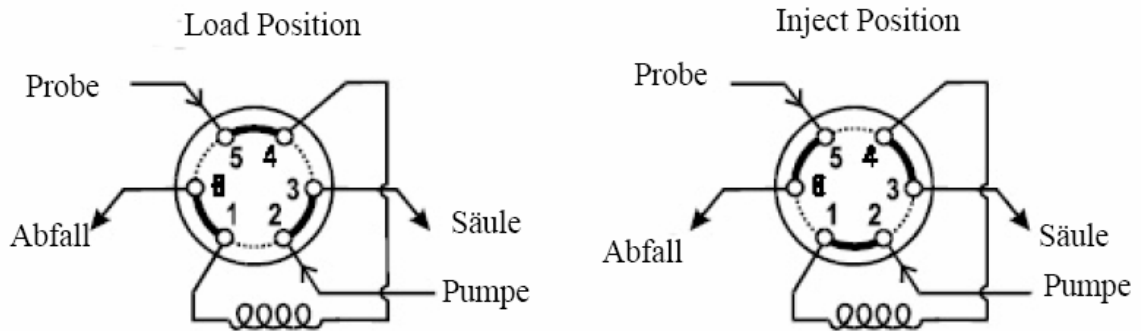
Der Ionenchromatograph besteht aus einer Pumpe, welche die mobile Phase durch das gesamte chromatographische System befördert. Die zu analysierende Probe wird mit einem Schleifen-Injektor aufgebracht. Die analytische Trennsäule ist der wichtigste Bestandteil eines Chromatographen. Ein Suppressorsystem verringert chemisch die Grundleitfähigkeit des Eluenten. Ein Leitfähigkeitsdetektor detektiert die einzelnen Substanzen. Die Chromatogramme können am PC mit Hilfe der Peak-Net Software nach Peakfläche und Peakhöhe ausgewertet werden.



#### **Pumpe:**

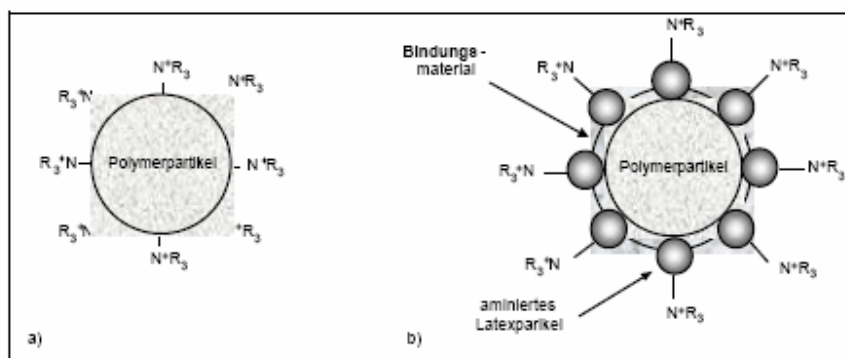
In der Regel werden Ein- oder Zweikolbenpumpen eingesetzt. Die für den Detektor notwendige Pulsfreiheit wird bei der Einkolbenpumpe durch mechanische Pulsdämpfer und bei der Zweikolbenpumpe durch eine aufwendige elektronische Steuerung gewährleistet.

**Schleifen-Injektor:** Es handelt sich um ein Dreiwege-Ventil, zwei Ausgänge sind über eine Probenschleife miteinander verbunden. Die Probenschleife wird bei atmosphärischem Druck gefüllt (Load Position). Nach dem Umschalten des Ventils wird die Probe in der Schleife durch die mobile Phase zum Trennsystem transportiert (Inject Position).



**Vorsäule:** Die Vorsäule schützt die eigentliche Trennsäule vor Kontaminationen durch die Probe, es ist einfacher, eine Vorsäule zu ersetzen oder zu reinigen als die Trennsäule. Der Nachteil besteht darin, dass sich die Retentionszeiten um ca. 20% erhöhen.

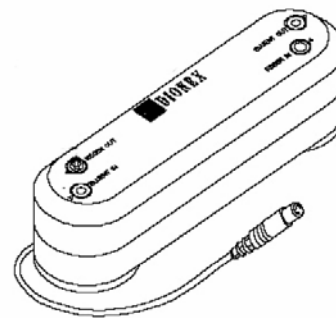
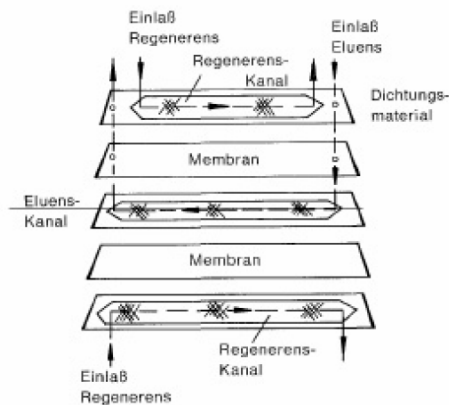
**Trennsäule:** Die Wahl der geeigneten stationären Phase ist für die Qualität der Analyse von entscheidender Bedeutung. In unserem Fall zur Analyse von Nitrat und anderen Anionen wird ein Anionenaustauscher verwendet. (Säulenbez.: AS14, 4mm)



In der Ionenchromatographie werden heute zwei prinzipiell unterschiedlich aufgebaute Arten von stationären Phasen verwendet. Die oberflächenfunktionalisierten (a) und die pellicularen (b) Ionenaustauscher. Bei der ersten Art sind die funktionellen Gruppen direkt an der Oberfläche oder in

den Poren des Polymerpartikels lokalisiert. Im Gegensatz dazu sind bei pellicularen Packungsmaterialien oberflächenfunktionalisierte Partikel die an grössere Kernteilchen gebunden sind. Es werden sphärische Teilchen geringer Grösse verwendet. Der Partikeldurchmesser liegt im Bereich von 2 bis 25µm. Das Packungsmaterial soll im Weiteren eine möglichst schnelle Kinetik des Ionenaustausches zeigen, dies bestimmt neben der Teilchengrösse die Leistungsfähigkeit des Ionenauschers.

**Suppressor:** Der Suppressor dient der Reduktion der Grundleitfähigkeit auf einen minimalen Wert und einer Erhöhung des Signal / Untergrund Verhältnisses



SRS ASRS-ULTRA 4mm

Die Abbildung zeigt den schematischen Aufbau eines Mikromembransuppressors. Er besteht aus einem zweiteiligen flachen Gehäuse, in welchem stark sulfonierte Ionenaustausch-Gaze und hauchdünne Ionenaustausch-Membranen in abwechselnder Reihenfolge übereinander liegend angeordnet sind. Die beiden Gehäuseteile halten das Ganze zusammen. Die Ionenaustausch-Gaze fungiert als Eluens- und Regenerens-Kanal. Die Ionenaustausch-Gaze ist nur im Zentrum durchlässig. Das Elutionsmittel

fließt

durch den sich in der Mitte befindenden Eluens-Kanal, während des Regeneriermittels im Gegenstromprinzip durch die beiden anliegenden Regenerens-Kanäle geleitet wird. Die Ionenaustausch-Kapazität der Gaze ist direkt proportional zur Kapazität des Suppressors. Die Kapazität entspricht der austauschbaren Kationen Konzentration pro Zeiteinheit.

**Detektor:** In der Ionenchromatographie finden Leitfähigkeitsdetektoren Anwendung, daneben werden auch UV/VIS, amperometrische- und Fluoreszenz-Detektoren verwendet.

Der Ionenchromatograph DX-120 besitzt ein Durchflussleitfähigkeitszelle, mit einem Temperatursensor, das aktive Volumen beträgt 1µL. Die Temperatur beeinflusst direkt die Leitfähigkeit eine Lösung. Um eine höhere Stabilität der Basislinie und eine bessere Reproduzierbarkeit der Analyse zu

erreichen wird daher ein Detektorstabilisator eingesetzt. Dieser ist mit einer Heizung ausgerüstet.

### **Aufgabe**

Der Nitrat Gehalt in Mineralwasser sowie in Leitungswasser soll mit Hilfe der Ionenchromatographie bestimmt werden. Dafür soll Ihr Leitungswasser in einer gereinigten PET-Flasche von zuhause mitbringen.

Als Eluent dient eine Lösung 3.5mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 1mM NaHCO<sub>3</sub> in milli Q Wasser.

Die Kalibrationsgerade wird mit Lithiumnitrat in milli Q Wasser hergestellt. Es ist darauf zu achten einen sinnvollen Kalibrationsbereich zu wählen.

Sämtliche Geräteparameter (Fluss, Druck etc.) müssen dokumentiert werden. Jede Probe sollte dreimal gemessen werden. Die Resultate werden mit der Peak-Net Software ausgewertet.

### **Bericht**

Der Bericht sollte eine kurze theoretische Einführung zur Ionenchromatographie enthalten. Der experimentelle Teil sollte alle experimentellen Angaben enthalten, (Herstellung der Kalibrationsstandards, Geräteparameter, Kalibration, Messwerte etc.) Die Resultate müssen übersichtlich dargestellt werden. Eine kurze Diskussion der Resultate ist erwünscht.

Der Bericht muss am Ende der auf das Praktikum folgenden Woche dem Assistenten vorliegen. Die Berichte werden innerhalb einer Woche korrigiert und mit einer provisorischen Note bewertet. Die (eventuell) verbesserten Berichte erhalten die für das Testat notwendige definitive Benotung und Unterschrift des Assistenten und können im HCI G141 abgeholt werden.

(Hinweise auf den Nitratgehalt in Eurer Wohngemeinde findet Ihr unter <http://www.nitrat.ch> oder unter <http://www.wasserqualitaet.ch>)

### **Anforderungen**

- Theorie vor Praktikumsbeginn repetieren
- Pünktliches Erscheinen
- Einhalten der Laborordnung
- Bericht fristgerecht abgeben und falls notwendig korrigieren