

# Ionenchromatographie (IC) - Bestimmung von Anionen in Wasser

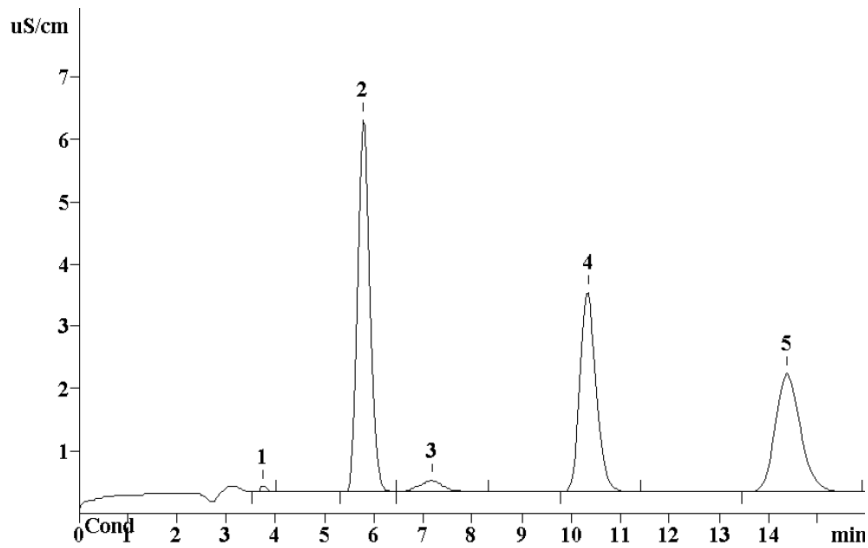


Abb. 1: Chromatogramm einer Trinkwasserprobe aus der Schweiz

## Inhaltsverzeichnis:

**1 Einführung**

**2 Der Ionenaustauschprozess**

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

**4 Das Gerät: Ionenchromatograph Dionex DX-120**

**5 Aufgabe**

**6 Bericht**

---

Assistent: Nataliya Fedotova G 141 Tel. 044 63 34537,

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

Professor: Detlef Günther G 113 Tel. 044 632 46 87, [guenther@inorg.chem.ethz.ch](mailto:guenther@inorg.chem.ethz.ch)

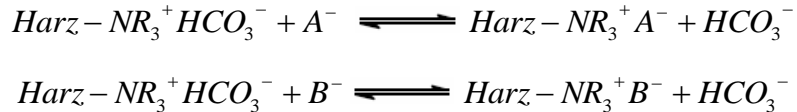
## 1 Einführung

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: der Ionenaustausch, die Ionenpaarbildung und der Ionenausschluss. Benennung chromatographischer Methoden beruht auf dem überwiegend vorliegenden Trennmechanismus. Heute bezeichnet man Ionenaustauschchromatographie vereinfacht als Ionenchromatographie (IC), als speziellere Anwendungen gelten die Ionenpaar-chromatographie (IPC) und die Ionenausschlusschromatographie (IEC, Ion Exclusion Chromatography). Die wichtigsten Vorteile der Ionenchromatographie sind Schnelligkeit, Empfindlichkeit, Selektivität und Simultanität.

## 2 Der Ionenaustauschprozess:

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 Gegenion 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 die unterschiedliche Affinität der Anionen zur stationären Phase kommt eine Trennung zu Stande (HSAB theory). Die den Gleichgewichtsprozess charakterisierende Konstante wird als **Verteilungskoeffizient K** bezeichnet. Der **Verteilungskoeffizient K** ist definiert als das Verhältnis der Konzentration eines Stoffes A in der stationären und der mobilen Phase.

$$K = \frac{[A^-]_s}{[A^-]_m}$$

Daher werden Stoffe mit einem hohen Verteilungskoeffizienten K stärker zurückgehalten als solche mit einem kleinen K. Der Verteilungskoeffizient K ist einerseits proportional zur Ionenladung (also für eine Anion  $A^{x-}$ :  $K(A^{3-}) > K(A^{2-}) > K(A^-)$ ) und andererseits proportional zu  $1 / \text{Ionengröße}$  (im solvatisierten Zustand).

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 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. Diese Verbreiterung wird durch die **Van-Deemter-Gleichung** beschrieben, die von verschiedenen Fluss- und kinetischen Parametern abhängt. Entscheidend sind hierbei die **Eddy-Diffusion** (auch Streu- oder Wirbeldiffusion) und die longitudinale Diffusion. Die Eddy-Diffusion entsteht aufgrund der unterschiedlichen Wege einzelner Partikel durch die Säule, da die Teilchen des Trägermaterials wechselnde Form und Grösse besitzen. Die **longitudinale Diffusion** ist eine zufällige Diffusion in oder gegen die Strömungsrichtung und hängt von der Viskosität und Temperatur der mobilen Phase ab und ist zudem umgekehrt proportional zur Strömungsgeschwindigkeit.

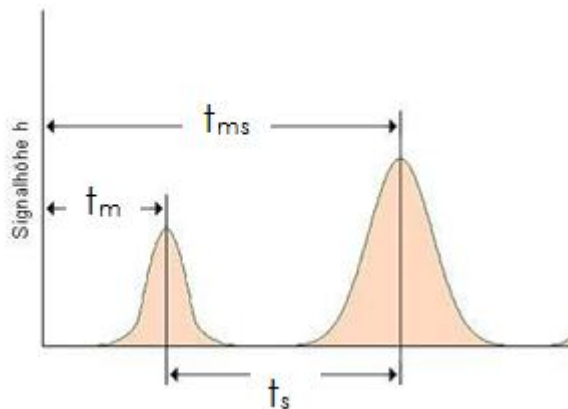


Abb.2 Elutionschromatogramm einer ionenchromatographischen Trennung

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:

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

### 3 Parameter zur Bestimmung der Güte einer Trennung:

Die **Auflösung**  $R$  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 dazugehörenden Basispeakbreiten  $w$  definiert:

$$R = \frac{|t_{ms_1} - t_{ms_2}|}{\frac{w_1 + w_2}{2}} = \frac{2\Delta t_{ms}}{w_1 + w_2}$$

$R = 1$ , entspricht einer Überlappung von etwa 2% der Peakflächen. Ein  $R$  von besser als 1,5 (Überlappung  $\sim 0.1\%$ ) ist für eine quantitative Analyse mehr als akzeptabel.

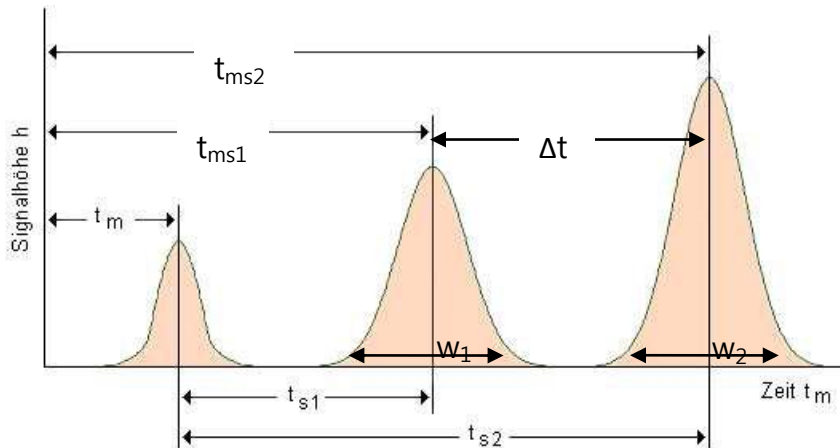


Abb. 3: Chromatogramm mit den wichtigsten Kenngrößen.

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

$$k' = K \cdot \frac{V_s}{V_m} = \frac{t_s}{t_m} \quad \left\{ \begin{array}{l} k' \ll 1: \text{rasche Elution} \\ k' > 20: \text{sehr lange Elutionszeiten} \\ 1 < k' < 5: \text{optimale Trennung} \end{array} \right.$$

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 1 und 5 liegen.

Der **Selektivitätskoeffizient α** (auch Trennfaktor) gilt als Mass für die Trennung zweier Substanzen, da Substanzen nur ausreichend getrennt werden, wenn sich auch ihre Netto-retentionszeiten hinreichend unterscheiden.

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

Die Selektivität wird durch die Eigenschaften der stationären Phase beeinflusst. Ist α = 1, so werden die Komponenten nicht getrennt ist α = 1,5 ist die Trennung für eine quantitative Bestimmungen ausreichend.

#### 4 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 in das System eingeführt. 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.

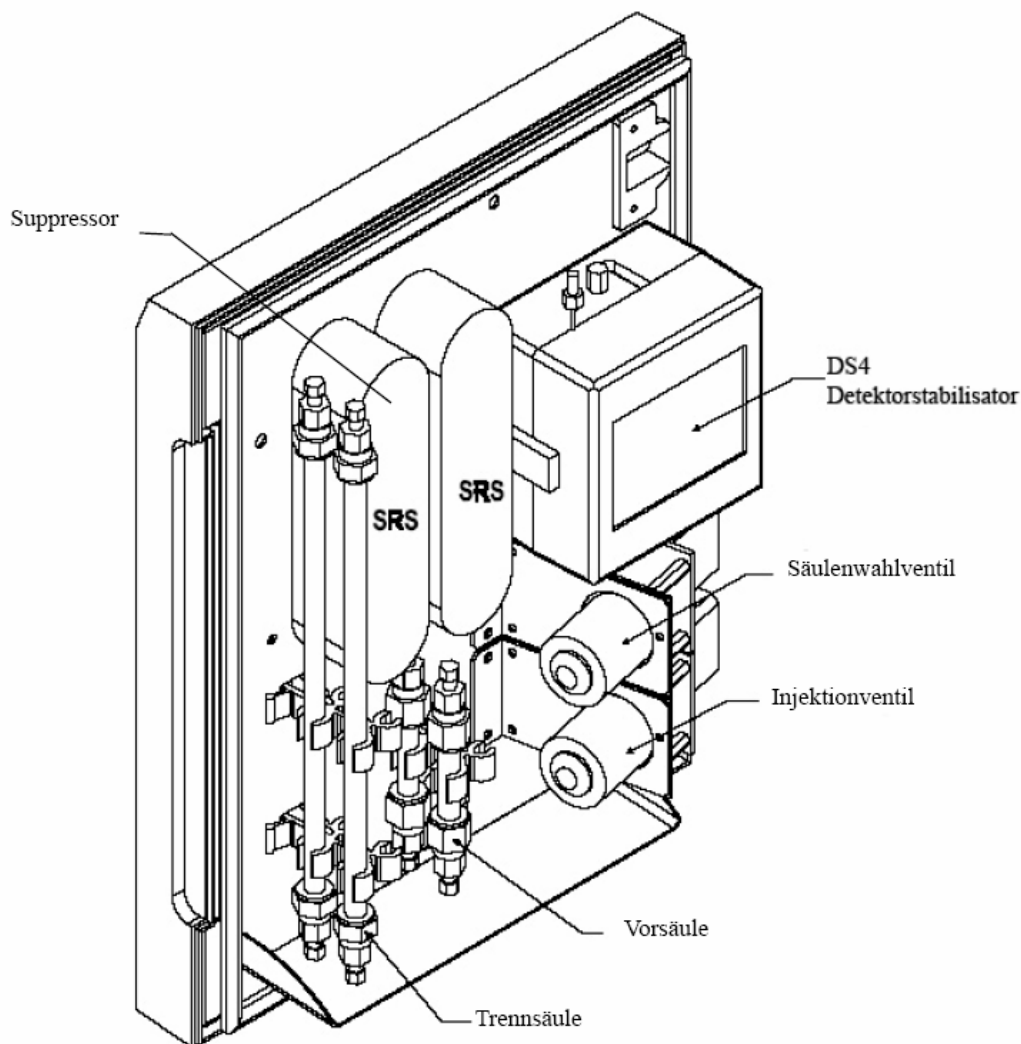


Abb. 4: Schematischer Aufbau des Ionenchromatograph Dionex DX-120

**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).

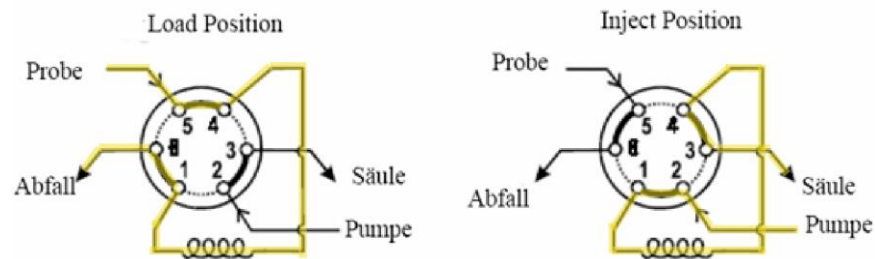


Abb. 5: Darstellung der beiden Positionen des Schleifen-Injektors

**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 (Säulen-bezeichnung: AS14, 4mm).



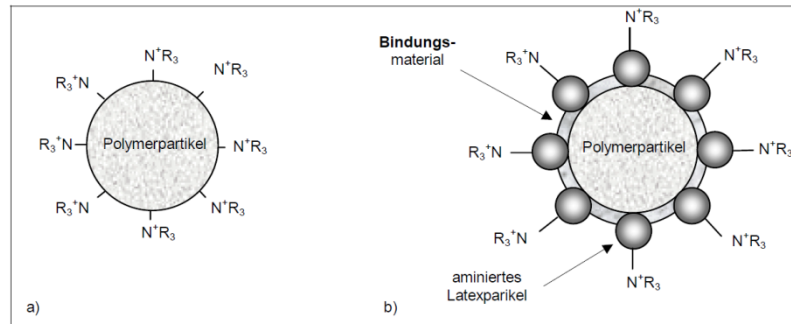


Abb. 6: Darstellung der zwei verwendeten Arten stationärer Phasen.

In der Ionenchromatographie werden heute zwei prinzipiell unterschiedlich aufgebaute Arten von stationären Phasen verwendet. Die oberflächenfunktionalisierten (a) und die pellikularen (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 pellikularen Packungsmaterialien oberflächenfunktionalisierte Partikel an grössere Kernteilchen gebunden. Es werden sphärische Teilchen geringer Grösse verwendet. Der Partikeldurchmesser liegt im Bereich von 2 bis  $25\mu\text{m}$ . Das Packungsmaterial soll im Weiteren eine möglichst schnelle Kinetik des Ionenaustausches zeigen, dies bestimmt neben der Teilchengrösse die Leistungsfähigkeit des Ionenaustauschers.

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

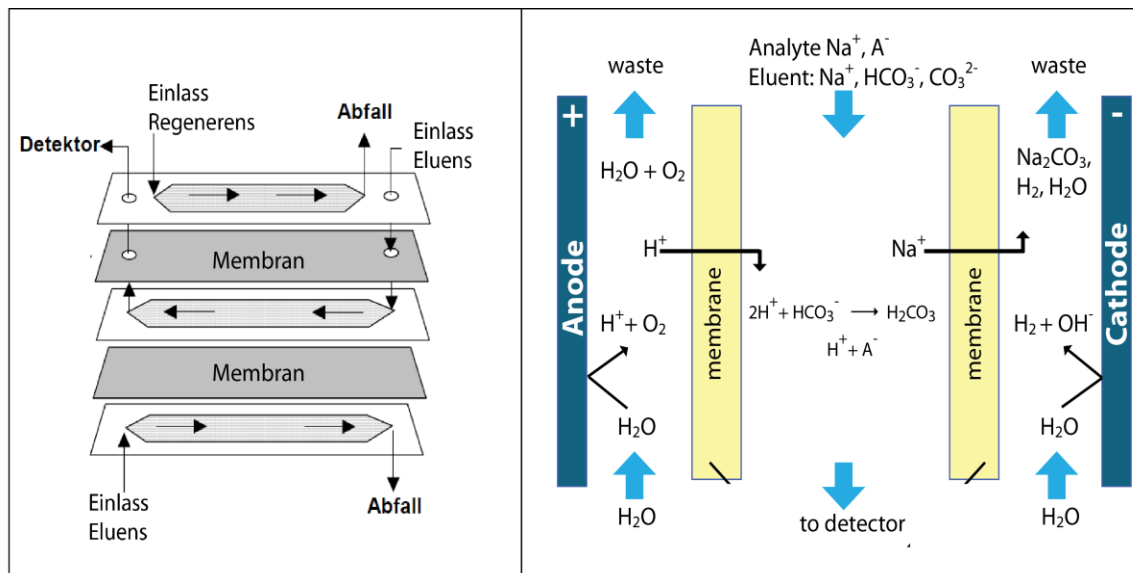
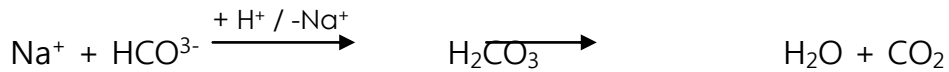


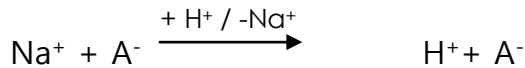
Abbildung 7: Schematischer Aufbau und Funktionsweise eines Suppressors

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 Regeneriermittel 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. Analyt-Anionen eluieren von der Säule mit Natrium als Gegenion. Zwei Elektroden, jede neben einer Membran auf der andern Seite des Regenerens-Kanals angebracht, hydrolysieren Wasser zu  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen.  $\text{H}^+$ -Ionen diffundieren von der Anode durch die Membran, wobei sie Eluent-

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> zu Wasser und CO<sub>2</sub> neutralisieren. Na<sup>+</sup> kann durch die andere Membran diffundieren und dient als Gegenion des gebildeten OH<sup>-</sup>.



Da auch die Gegenionen der zu bestimmenden Anionen A<sup>-</sup> im Suppressor gegen H<sup>+</sup> ausgetauscht werden lässt sich folgende Gleichung formulieren:



Statt des ursprünglich in der Probe vorhandenen Na<sup>+</sup> und A<sup>-</sup> wird nun die wesentlich höhere Äquivalentleitfähigkeit von H<sup>+</sup> und A<sup>-</sup> gemessen und dies zusätzlich noch auf einer geringen Hintergrundleitfähigkeit.

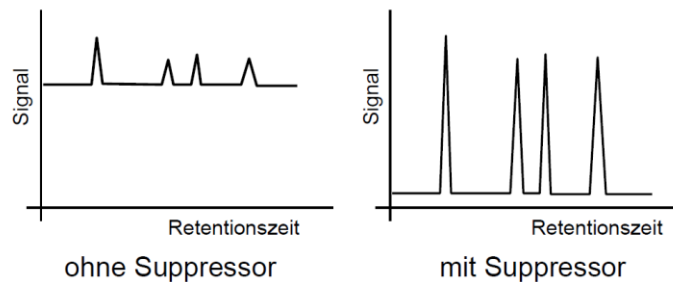
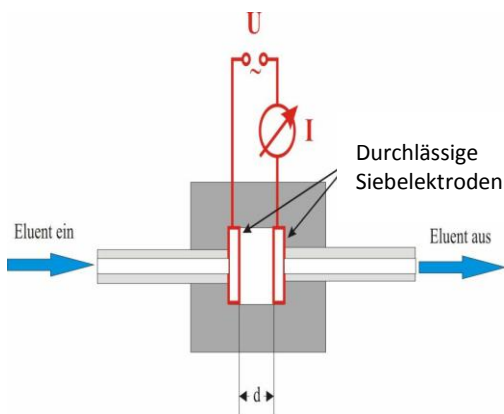


Abbildung 8: Signal im Detektor mit und ohne Suppressor

**Detektor:** In der Ionenchromatographie finden häufig 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 einer 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.

**Eluent:** Ein Gemisch aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat in einem bestimmten Verhältnis eignet sich für die Trennung der geläufigen anorganischen Anionen. Wichtig ist, dass die Affinität des Eluentsalzes zur stationären Phase mit der der Analytanionen vergleichbar ist. Die Ionenstärke bestimmt die Elutionskraft des Eluenten, also das Ausmass der Verdrängung der Analytionen. Sie hängt einerseits vom pH-Wert ab, der sich durch das Mischungsverhältnis einstellen lässt, andererseits von der Ionenkonzentration.

Änderungen in der **Selektivität** und **Effizienz** einer Anionentrennsäule erreicht man durch Variation der stationären Phase (funktionale Gruppe, Vernetzungsgrad und Partikelgrösse) oder durch unterschiedliche Eluentzusammensetzungen und -konzentrationen. Die **Nachweisgrenzen** für anorganische Anionen und Kationen betragen in der Ionenchromatographie mit Leitfähigkeitsdetektion etwa 100 ppb.

## 5 Aufgabe

In diesem Praktikumsversuch soll mit Hilfe der Ionenchromatographie der Nitratgehalt von Trink- oder Mineralwasser bestimmt werden. **Dafür ist Leitungswasser in einer gereinigten PET-Flasche von zuhause mitzubringen.** Als Eluent dient eine Lösung aus 3.5 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 1 mM  $\text{NaHCO}_3$  in milli Q Wasser. Die **Kalibrationsgerade** wird mit  $\text{LiNO}_3$  in milli Q Wasser hergestellt. Es ist darauf zu achten einen sinnvollen Kalibrationsbereich zu wählen. Welche Kriterien sollte der Kalibrationsbereich erfüllen? Hinweise auf den Nitratgehalt in Eurer Wohngemeinde findet Ihr unter: <http://www.nitrat.ch> oder <http://www.wasserqualitaet.ch>. Zusätzlich wird ein **Blank** aus milli Q Wasser hergestellt.

Sämtliche Geräteparameter (Fluss, Druck etc.) müssen dokumentiert werden. Die Probe sollte dreimal gemessen werden, die Kalibrationslösungen aus zeitgründen nur einmal. Die Messresultate werden mit der Peak-Net Software ausgewertet.

## 6 Bericht

Der Bericht sollte eine kurze theoretische Einführung zur Ionenchromatographie enthalten. Der experimentelle Teil sollte alle entsprechenden Angaben enthalten, (Herstellung der Kalibrationsstandards, Geräteparameter, Kalibration, Messwerte etc.). Die Resultate müssen übersichtlich mit Fehlern dargestellt werden, wobei klar erkennbar sein muss, wie die Fehler ermittelt wurden. Rechnungen und verwendete Zahlenwerte sollen aufgeführt und erklärt werden. Am Ende sollten die Ergebnisse mit den Fehlern kurz diskutiert werden. Der Bericht muss am Ende der auf das Praktikum folgenden Woche der Assistentin vorliegen. Die Berichte werden innerhalb einer Woche korrigiert, mit einer provisorischen Note bewertet und können im HCI G141 abgeholt werden. Nach eventuell notwendigen Verbesserungen muss der Bericht erneut abgegeben werden, um die für das Testat erforderliche definitive Benotung und Unterschrift der Assistentin zu erhalten.

## **Anforderungen**

- Lesen (und Verstehen) der Theorie vor Praktikumsbeginn (wichtige Begriffe: Ionenaustausch, Eluent, Chromatogramm, Auflösungsvermögen, Suppressor).
- Pünktliches Erscheinen
- Einhalten der Laborordnung
- Fristgerechtes Abgeben und – falls notwendig – Korrigieren des Berichtes

## **Literatur**

- Eith C., Kolb M., Seubert A., Viehweger K.H. "Praktikum der Ionenchromatographie - Eine Einführung", KHV, 2000.