

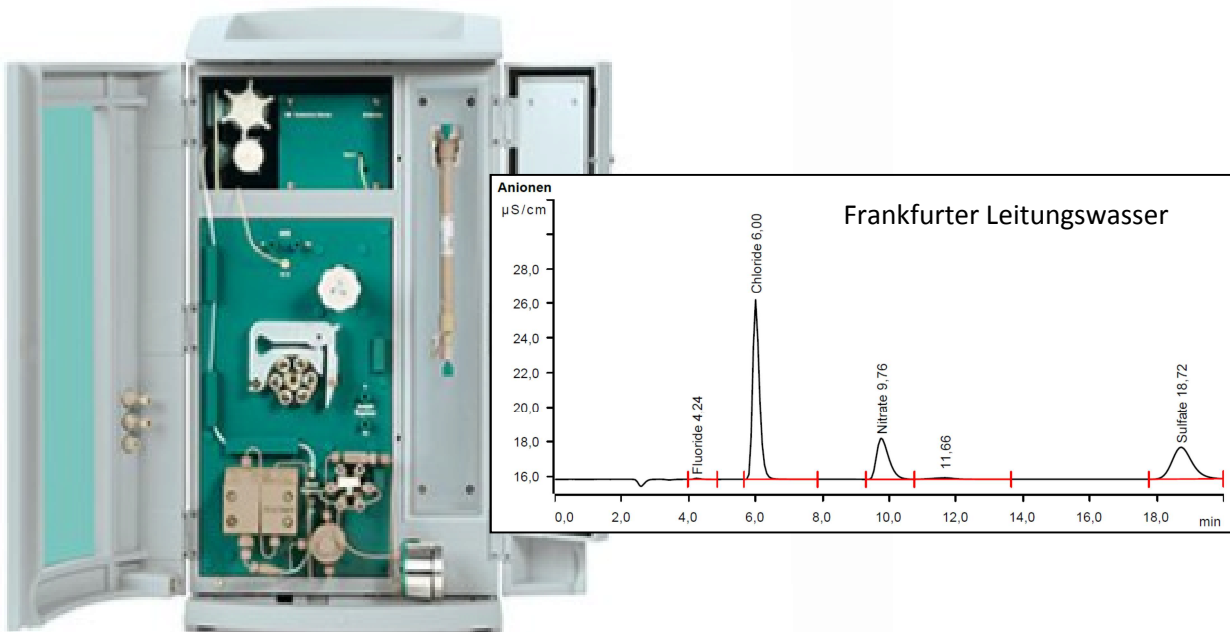
Goethe-Universität Frankfurt am Main

Fachbereich 14 – Biochemie, Chemie und Pharmazie

Institut für Anorganische und Analytische Chemie

# Ionenchromatographie

## *Versuchsanleitung*



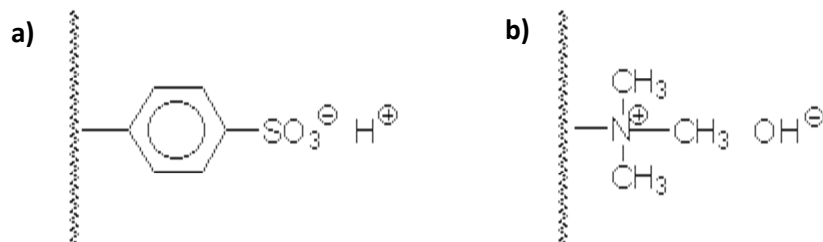
## **Inhaltsverzeichnis**

1. Funktionsweise der Ionenaustauschchromatographie (IC).....	1
2. Aufbau der IC-Anlage .....	4
3. Benutzer-Anweisung für die Anionenanalytik mit der Metrohm 883 Basic IC plus-Anlage .....	6

# 1. Funktionsweise der Ionenaustauschchromatographie (IC)

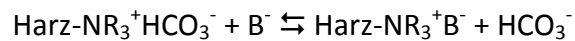
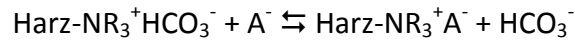
Chromatographie ist die allgemeine Bezeichnung für eine Vielzahl von physikalisch-chemischen Trennverfahren, die auf der Verteilung eines Stoffes zwischen einer **mobilen** und einer **stationären Phase** beruhen. Chromatographische Techniken werden nach dem Aggregatzustand der beiden beteiligten Phasen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

Bei der Ionenchromatographie handelt es sich um eine analytische Methode zur Trennung von geladenen Teilchen, sie 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 Ionenpaarchromatographie (IPC) und die Ionenausschlusschromatographie (IEC, Ion Exclusion Chromatography). Die wichtigsten Vorteile der Ionenchromatographie sind Schnelligkeit, Empfindlichkeit, Selektivität und Simultanität. Für die IC ist zu beachten, dass je nach gewählter Trennsäule entweder Kationen oder Anionen voneinander getrennt werden können.



**Abb. 1** – Säulenmaterialien in der Ionenchromatographie; **a)** Kationentauscher, **b)** Anionentauscher.

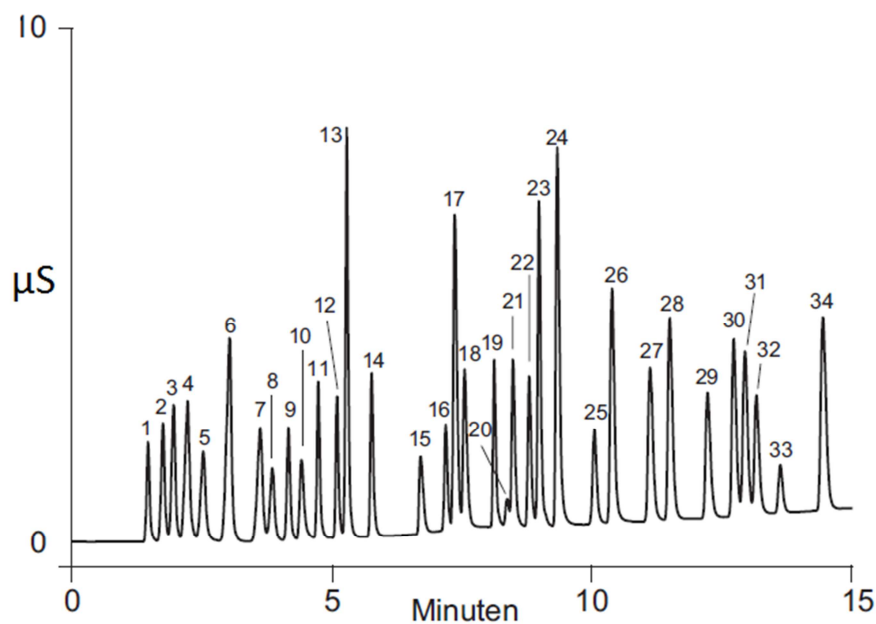
Die feste Phase in der Trennsäule besteht in der Regel aus einem **Polymerharz**. Zur Trennung von Anionen haben sich quartäre Ammoniumsalzverbindungen etabliert, welche mit dem Eluenten beladen werden. Im Falle von Kationen sind Sulfonsäuren etabliert. Die Beladung der Trennsäule vor Injektion der Probe ist entscheidend, da der Austausch der Ionen aus der Probe durch stöchiometrische Mengen der entsprechenden Ionen verläuft. Im Laufe des Chromatographievorgangs verdrängen die Ionen der Probe das Gegenion des Elutionsmittels. Durch weitere Zuführung des Elutionsmittels werden die Ionen der Probe wiederum verdrängt, bis diese den Detektor erreichen und detektiert werden. Es handelt sich dabei um einen reversiblen Gleichgewichtsprozess.



Durch die unterschiedliche Affinität der Ionen zur stationären Phase kommt eine Trennung zu Stande. Die den Gleichgewichtsprozess charakterisierende Konstante wird als Verteilungskoeffizient  $K$  bezeichnet und ist definiert als das Verhältnis der Konzentration eines Stoffes A in der stationären und der mobilen Phase.

$$K = \frac{[\text{A}^-]_{\text{stationär}}}{[\text{A}^-]_{\text{mobil}}}$$

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  $\text{A}^x$ :  $K(\text{A}^{3-}) > K(\text{A}^{2-}) > K(\text{A}^-)$ ) und andererseits proportional zu  $1 / \text{Ionengröße}$  (im solvatisierten Zustand).

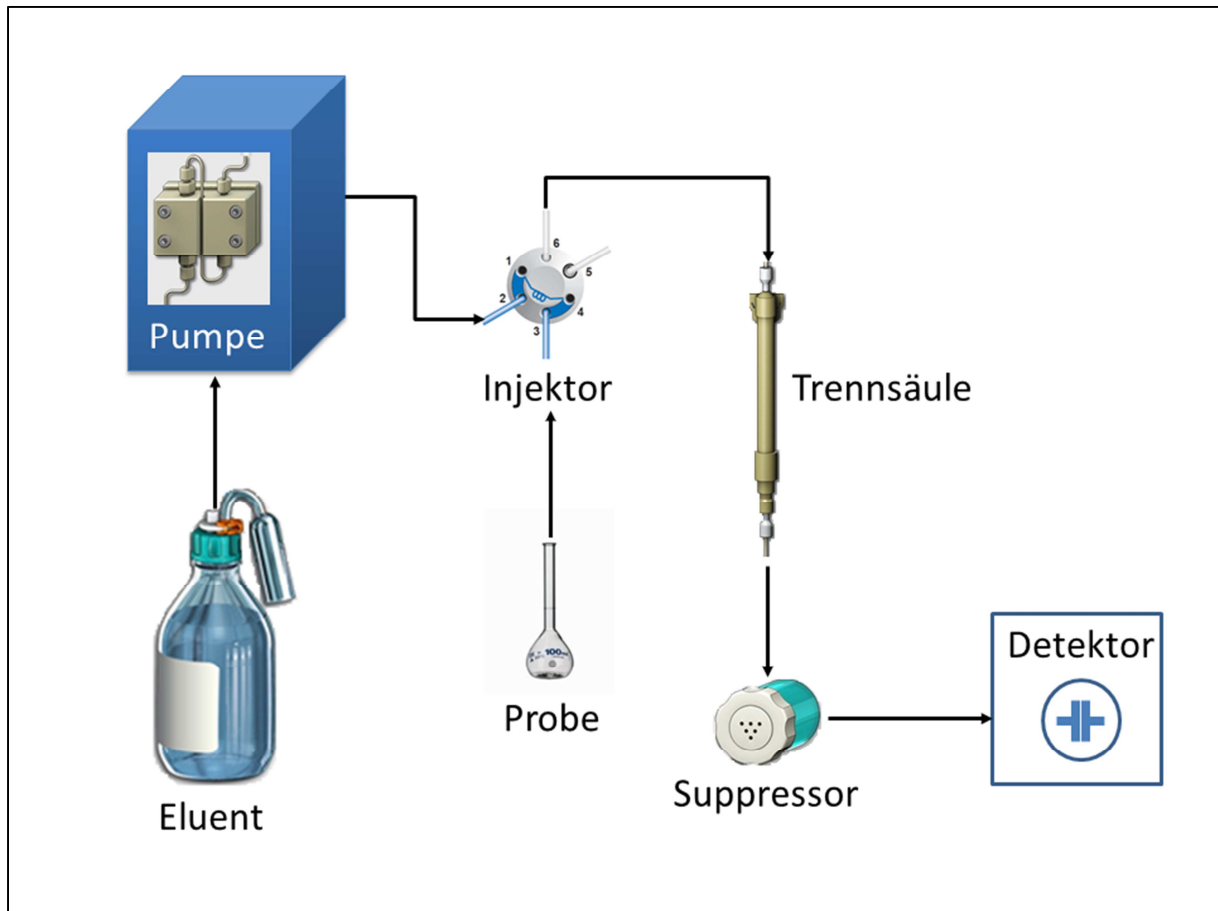


**Abb. 2** – Chromatogramm verschiedener Anionen (Trennsäule: Dionex IonPac AS11 mit Vorsäule, Eluent: NaOH-Gradient von 0,5 mmol/L auf 35 mmol/L in 15 min; Fluss: 2 mL/min, Detektion: Leitfähigkeit nach Suppression, Suppressor: Thermo Scientific Dionex ASRS, Injektionsvol.: 10 µL); Peaks: 1 Isopropylmethylphosphonat, 2 Quinat, 3 Fluorid, 4 Acetat, 5 Propionat, 6 Formiat, 7 Methansulfonat, 8 Pyruvat, 9 Chlorit, 10 Valeriat, 11 Monochloracetat, 12 Bromat, 13 Chlorid, 14 Nitrit, 15 Trifluoracetat, 16 Bromid, 17 Nitrat, 18 Chlorat, 19 Selenit, 20 Carbonat, 21 Malonat, 22 Maleat, 23 Sulfat, 24 Oxalat, 25 Ketomalonat, 26 Wolframat, 27 Phthalat, 28 Phosphat, 29 Chromat, 30 Citrat, 31 Tricarballoylat, 32 Iso-Citrat, 33 cis-Aconitat, 34 trans-Aconitat.

Die Darstellung der chromatographischen Trennung nennt sich **Chromatogramm** und ist eine Aufzeichnung des Detektorsignals als eine Funktion der Zeit. Das gemessene Signal, welches in Abwesenheit einer Probe gemessen wird, wird als **Basislinie** bezeichnet. Für die Peakform ist die Diffusion der Ionen in der Lösung entscheidend. Die resultierenden Signale haben im idealen Fall die Form einer Gauß-Kurve. In Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren, auf die in diesem Skript nicht weiter eingegangen werden soll, können die Peaks verbreitert oder gestaucht werden. Physikalisch beschreiben lässt sich die Peakform über die **Van-Deemter-Gleichung**. Die Zeit, welche die Substanz benötigt um über die Trennsäule zu laufen, wird als Retentionszeit  $t_R'$  bezeichnet. Angaben im Chromatogramm sind, sofern diese nicht korrigiert werden, die Bruttoretentionszeit  $t_R$ , welche die Verweilzeit auf der Trennsäule angibt. Sie unterscheidet sich insofern, als dass die Totzeit  $t_m$ , also die Zeit die ein nicht wechselwirkendes Teilchen benötigt, um die Trennsäule zu passieren, addiert wird.

## 2. Aufbau der IC-Anlage

Der Ionenchromatograph besteht aus einer Pumpe, einem Schleifen-Injektionsventil, einer Vorsäule, der eigentlichen Trennsäule, dem Suppressor, dem Leitfähigkeitsdetektor und einem Abfallgefäß. Als Eluent zur Trennung von Anionen wird eine wässrige Lösung aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat verwendet.

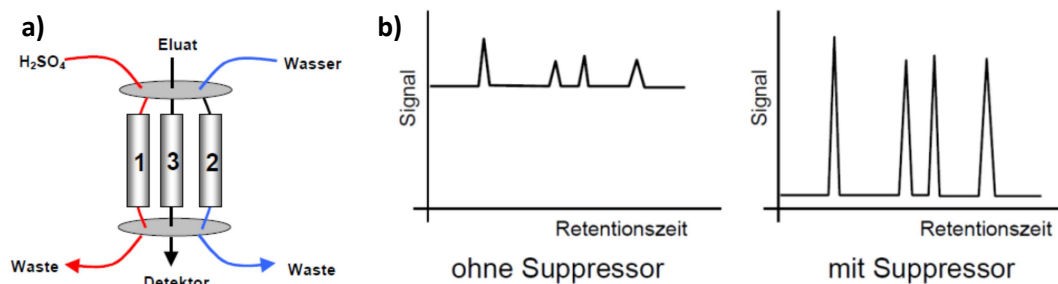


**Abb. 3** – Schematische Darstellung des Ionenchromatographen Metrohm 883 Basic IC plus mit Leitfähigkeitsdetektor zur Trennung von Anionen.

Die Aufgabe der Pumpe ist der Transport der mobilen Phase. Diese transportiert sowohl das eigentliche Probevolumen, als auch den Eluenten. Bei diesem Gerät handelt es sich um eine Zweikolbenpumpe. Entscheidend für den Betrieb ist der gleichmäßige Transport der jeweiligen Lösung, der sog. Pulsfreiheit. Die Injektion der Probe erfolgt über das Injektionsventil. Bei dem in diesem eingebauten Ventil handelt es sich um ein totvolumenfreies Ventil. Erreicht wird dies durch ein Umschalten zwischen Probe und Eluent. Nach Füllung des Probenvolumens erfolgt ein Umschalten zum Eluenten, wodurch die Probe weiter zur Vorsäule transportiert wird. Diese dient dem Schutz der eigentlichen Trennsäule. Der Vorteil ist die längere Lebensdauer der Trennsäule, führt

allerdings zu einer verlängerten Retentionszeit. Die Trennsäule ist je nach Modell entweder für die Auftrennung von Kationen oder Anionen geeignet. Die Zusammensetzung des Säulenmaterials ist entscheidend für die Qualität der Analyse. Neben den funktionellen Gruppen sind die Packungsdichte und die Teilchengröße für die Trennleistung entscheidend.

Der Suppressor ist bei der Verwendung von Leitfähigkeitsdetektoren eine Baugruppe, welche verwendet wird, um das Verhältnis zwischen Signal und Rauschen bzw. Hintergrundsignalen zu verbessern. Die Suppressoren für die Ionenchromatographie können entweder als diskontinuierlich arbeitende Packed-Bed-Suppressoren oder als kontinuierlich arbeitende Membransuppressoren ausgelegt sein. Der Packed-Bed-Suppressor in der von Metrohm verwendeten Revolverausführung besitzt drei gleichartige Suppressoreinheiten, von denen jeweils eine Einheit als Suppressor dient, die zweite Einheit regeneriert und die dritte mit Wasser gespült wird. Nach Ablauf einer Analyse wird der Revolver um  $120^\circ$  gedreht und die zuvor gespülte Säule wird als Suppressor benutzt. Auf diese Weise wird eine quasi-kontinuierliche Arbeitsweise ermöglicht.



**Abb. 4** – a) Quasi-kontinuierlich arbeitender Packed-Bed-Suppressor, b) Anionen-Signale im Detektor ohne und mit Suppressor.

Der Suppressor besteht aus zwei semipermeablen Ionenaustausch-Membranen. Im Suppressor werden Gegenionen durch schlechter leitende Ionen (z.B.  $Na^+$  durch  $H^+$ ) ersetzt sowie der Eluent (z.B.  $HCO_3^-$  zu  $CO_2$  und  $H_2O$ ) abgetrennt. Durch die Abtrennung der Gegenionen und des Eluenten verringert sich die Höhe der Basislinie, sodass auch geringere Probenkonzentrationen gemessen werden können.

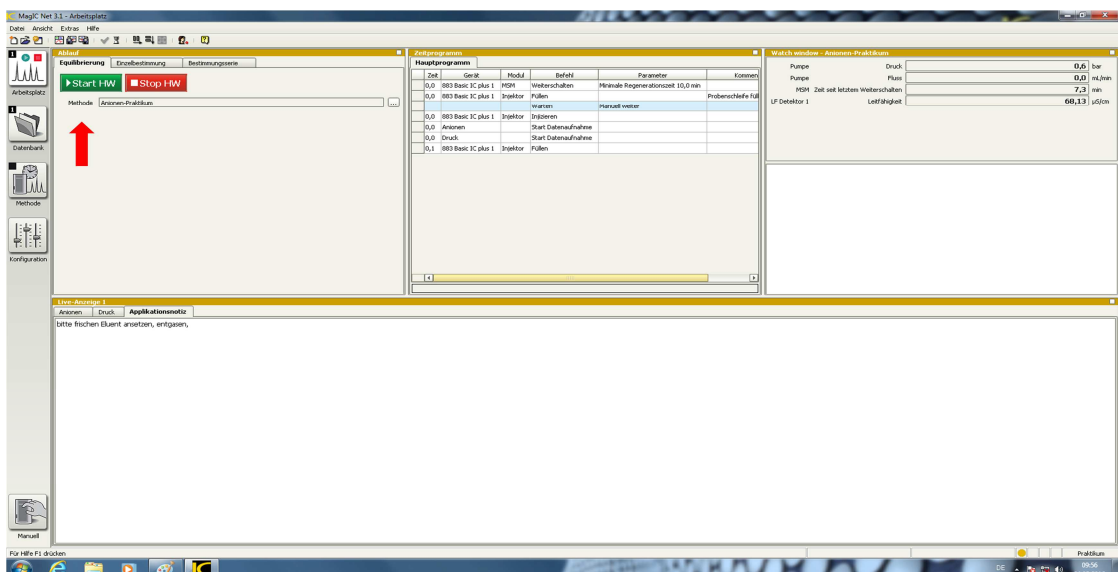
Das analytische Messprinzip des 883 Basic IC plus besteht aus einer temperierten Durchflussleitfähigkeitsmesszelle und kann zum besseren Verständnis stark vereinfacht als Plattenkondensator aufgefasst werden. Die Temperierung ist hierbei entscheidend, da die Leitfähigkeit einer Lösung direkt abhängig von der Temperatur ist (siehe Vorlesungen der Physik).

### 3. Benutzer-Anweisung für die Anionenanalytik mit der Metrohm 883 Basic IC plus-Anlage

1. Vergewissern sie sich, dass das Gerät eingeschaltet und betriebsbereit ist. Wenn Sie sich nicht sicher sind, fragen Sie ihren betreuenden Assistenten.
2. Starten Sie den PC und öffnen Sie das Programm MagIC Net (Anmeldung: Praktikum, ein Passwort wird nicht benötigt).
3. Es öffnet sich nun die Arbeitsfläche. Auf der linken Seite sehen Sie 4 Register (Arbeitsplatz/Datenbank/Methode/Konfiguration.), wobei im Rahmen des Praktikums nur die beiden erstgenannten von Bedeutung sind.



4. Starten sie den Equilibriervorgang. Arbeitsplatz → Equilibrierung → **StartHW** (Wählen Sie zuvor unter „Methode → Anionen-Praktikum“ aus). Hierbei wird die Trennsäule gespült und evtl. vorhandene überschüssige Ionen der vorhergehenden Messung entfernt. Der Vorgang dauert ca. 15-20 Minuten. Die Abnahme der Leitfähigkeit ist im unteren Fensterbereich zu beobachten und sollte bei etwa 15-16  $\mu\text{S}/\text{cm}$  liegen.





5. Die Messungen zur Bestimmung der Retentionszeiten werden mit 5 – 10 mg/L (je Anion) konzentrierten Lösungen durchgeführt. Für die angesetzten Lösungen wird ausschließlich MilliQ-H<sub>2</sub>O verwendet. Die verwendeten Glasgeräte (Messkolben, Pipetten, Trichter) sollten deshalb vorher mit diesem gereinigt werden.

Für das Ansetzen der Lösung ist wie folgt vorzugehen:

- Wiegen Sie 0,62 bis 0,63 g ihrer feingemörserten Probe ein.
- Lösen Sie diese Menge in 250,00 mL MilliQ-H<sub>2</sub>O.
- Entnehmen Sie von dieser Lösung 2,0 mL und verdünnen Sie auf 100,00 mL.

**Tab. 1** – Experimentell ermittelte Brutto-Retentionszeiten für Anionen untersucht mit einer Metrohm 883 Basic IC plus-Anlage, Trennsäule: Metrohm ASupp4 250/4.0, Temperatur: Raumtemperatur, Detektion: Leifähigkeit mit chemischer Suppression, Flussrate: 1 mL/Min, Eluent: 1 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 4 mM NaHCO<sub>3</sub>. Anmerkungen: a) Eine Überlagerung des Iodid-Peaks mit dem Sulfat- oder Oxalat-Signal ist durch Schwankungen des Drucks möglich; b) Der Nachweis von Sulfid kann zu einem falschpositiven Nachweis von SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und I<sup>-</sup> (bei Anwesenheit von IO<sub>3</sub><sup>-</sup>) führen.

Anion	Retentionszeit $t_R$ [Min]
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,27-4,28
OAc <sup>-</sup>	4,58-4,60
Cl <sup>-</sup>	5,89-5,94
Br <sup>-</sup>	8,13-8,29
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	9,09-9,24
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	15,51-15,61
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	18,62-18,75
I <sup>-</sup>	19,15-20,30 <sup>a)</sup>
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	20,88-21,01
S <sup>2-</sup>	26,56-26,64 <sup>b)</sup>

Carbonate, Borate und Silikate können nicht nachgewiesen werden. Ihre Anwesenheit stört jedoch nach bisherigen Kenntnissen die Nachweise der in der Liste aufgeführten Anionen nicht.

6. Homogenisieren Sie während des Equilibriervorgangs ihre Probe und saugen Sie anschließend mithilfe einer sauberen 2 mL Injektionsspritze ca. 1 mL Ihrer Probe durch die Injektionsschleife.

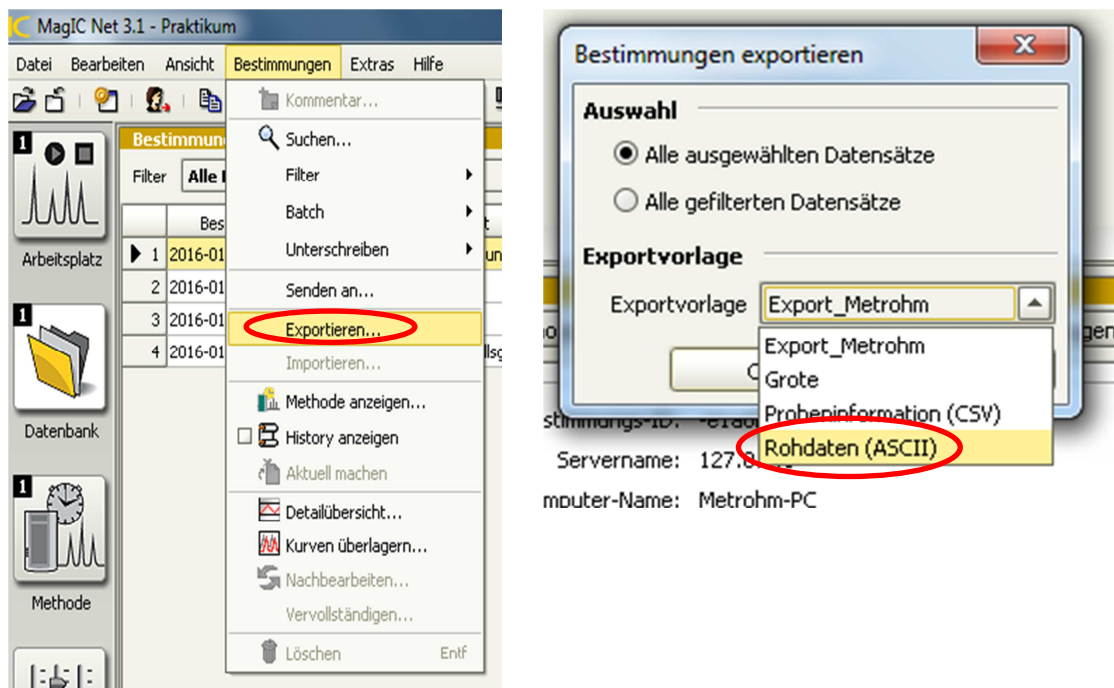
7. Wechseln Sie im Register „Arbeitsplatz“ von „Equilibrierung“ auf „Bestimmungsserie“ und starten Sie die Messung mit folgenden Parametern.

Ident: Individueller Probenname  
 Probentyp: Probe  
 Methode: Anionen Praktikum  
 Verdünnung: 1  
 Info: Freitext/Notizen

Achten Sie darauf, dass bei „Hardware stoppen wenn Probentabelle beendet ist“ ein Haken ausgewählt ist.

8. Nach Abschluss der Messung finden Sie Ihre Daten in der „Datenbank → Praktikum“. Wählen Sie Ihren Datensatz aus und speichern Sie ihre Daten als Report-PDF mit der Vorlage „AK Terfort“.

9. Exportieren Sie ihre Daten im ASCII zur weiteren Bearbeitung in Excel oder Origin.



Als Eluent dient eine entgaste Lösung aus 1 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 4 mM  $\text{NaHCO}_3$  in Milli-Q Wasser. Sämtliche Geräteparameter (Fluss, Druck, etc.) müssen dokumentiert werden. Die Messresultate werden mit der MagIC Net Software ausgewertet.

## Literatur

- [1] Praktikumsskript: Ionenchromatographie (IC) - Bestimmung von Anionen in Wasser, ETH Zürich, Zürich, 2013.
- [2] D. Jensen: Grundlagen der Ionenchromatographie - Modernste Trenntechnik, Thermo Fisher Scientific Inc., ISBN 978-3-00-044477-7.
- [3] K. H. Viehweger (Hrsg.): Praktikum der Ionenchromatographie, Deutsche Metrohm GmbH & Co. KG, 8.792.2003 e, Filderstadt, 2003.