

**Stationäre Phasen für die Anionenchromatographie –
Neue Strategien zur
Herstellung und Charakterisierung**

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Chem. Michael Nowak
geboren am 24. Oktober 1970 in Hildesheim

Hannover 1999

Referent: Priv.-Doz. Dr. Andreas Seubert

Korreferent: Prof. Dr. Gerold Wunsch

Tag der Promotion: 12. Juli 1999

Veröffentlichung: Juli 1999

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit vom Januar 1997 bis Juni 1999 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. Andreas Seubert angefertigt.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Seubert sei an dieser Stelle für die Überlassung des Themas, sein reges Interesse am Zustandekommen dieser Arbeit, seinen wissenschaftlichen Rat sowie für seine Unterstützung bei der Bewältigung der zahlreichen Probleme gedankt.

Für die Übernahme des Korreferats danke ich Herrn Prof. Dr. Gerold Wunsch.

Für die finanzielle und materielle Unterstützung dieser Arbeit danke ich:

- dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF)
- dem Verband der Chemischen Industrie (VCI)
- der Metrohm AG, Herisau, Schweiz, insbesondere Herrn Dr. Helwig Schäfer

Folgenden Personen gilt mein besonderer Dank:

- Frau Dr. Silke Grünke für die Durchführung der Karl-Fischer-Titrationen
- Herrn Dr. Gerd Balzer für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren
- Herrn Dr. Timo Fleßner für die Hilfe bei der Durchführung der Mikrowellensynthesen
- Herrn Dr. Ulrich Scholz für seine Kooperation bei der Aufnahme von IR-Spektren
- Frau Ingrid Leister für die freundliche Unterstützung bei der Arbeit mit dem Liquino 711
- Frau Dipl.-Chem. Sabine Müller für die wertvollen Diskussionen zum Thema Statistik
- Herrn Dipl.-Ing. Jan-Gerd Frederichs für die lichtmikroskopischen Aufnahmen

Bei den Kolleginnen und Kollegen der Arbeitskreise Wunsch und Seubert bedanke ich mich für die freundliche Aufnahme, die kooperative Zusammenarbeit und für ein ausgesprochen angenehmes Arbeitsklima.

Kurzzusammenfassung

Michael Nowak

Stationäre Phasen für die Anionenchromatographie – Neue Strategien zur Herstellung und Charakterisierung

Stichworte: Anionenchromatographie, Stationäre Phasen, Experimentelle Versuchsplanung

Die Ionenchromatographie ist gegenwärtig die wichtigste Methode zur Bestimmung kleiner anionischer Spezies in wäßrigen Systemen. Die gegenwärtig verfügbaren stationären Phasen können wegen ihres auf Routineanwendungen optimierten Trennverhaltens nicht auf analytische Fragestellungen angewendet werden, bei denen extreme Analyt-Matrix-Verhältnisse auftreten, was die Entwicklung neuer und angepaßter Packungsmaterialien für die Anionenchromatographie erfordert.

In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Anionenaustauscher auf der Basis von Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymeren (PS-DVB) hergestellt, wobei die Schwerpunkte auf einer Variation der Parameter Ankergruppe, Funktionalität und Kapazität liegen. Neben der Chloromethylierung werden alternative Reaktionstypen eingesetzt, welche die Einführung von Spacergruppen variabler Länge und Struktur erlauben. Die funktionellen Gruppen leiten sich von tertiären Aminen unterschiedlicher Polarität ab. Durch neue Synthesestrategien können Substanzklassen wie Dendrimere als stationäre Phasen erschlossen werden. Zur Kontrolle der Austauschkapazität wird ein neuartiges Konzept ausgearbeitet, das auf der Verdünnung hochkapazitiver Austauscher mit nieder- oder nicht-kapazitiven Materialien beruht. Zur chromatographischen Charakterisierung neuer stationärer und mobiler Phasen wird überwiegend die experimentelle Versuchsplanung eingesetzt, die die systematische Untersuchung der Wirkung der verschiedenen Einflußgrößen auf das Retentionsverhalten von Standard-Anionen ermöglicht.

Die Ergebnisse zeigen, daß insbesondere die Natur der Anker- und der funktionellen Gruppen im Gegensatz zur Kapazität einen großen Einfluß auf das Selektivitätsverhalten der neuen Packungsmaterialien ausüben. Die statistische Datenanalyse liefert wichtige Erkenntnisse darüber, wie die Trennung von Anionen durch das Zusammenspiel von stationärer und mobiler Phase beeinflußt wird.

Abstract

Michael Nowak

Stationary phases for anion chromatography – new strategies for preparation and characterization

Keywords: Anion chromatography, Stationary phases, Experimental Design

Today, ion chromatography is the most important method for the determination of small anionic species in watery systems. The currently available stationary phases are optimized for routine analysis and can therefore not be applied to analytical problems with extreme analyte-to-matrix ratios. Consequently, the development of new and adjusted packing materials for anion chromatography is necessary.

In this dissertation, several anion exchangers based on polystyrene-divinylbenzene-copolymers (PS-DVB) are prepared. The investigations are focussed on the variation of the basic parameters spacer-group, functionality and capacity. Amongst chloromethylation alternative reactions are used to establish spacer-groups of variable length and structure. The functional groups are derived from tertiary amines of different polarity. Novel packing materials like dendrimeric anion exchangers are available by means of new modification procedures. A novel concept is worked out for the control of exchange capacity based on the dilution of high-capacity anion exchangers with polymers of low or no capacity. Experimental designs are used for the chromatographic characterization of new stationary and mobile phases in order to systematically investigate the effect of different variables on the retention behavior of standard-anions.

The results show that in contrast to the exchange capacity, the nature of anchor- and functional groups are of major importance for the selectivity of the new stationary phases. The statistical treatment of the retention data gives new indications in which way the separation of anions is influenced by the interplay of mobile and stationary phase.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Grundlagen der Ionenchromatographie	6
2.1	Grundlegende Begriffe der Chromatographie	6
2.1.1	Retentionsparameter	6
2.1.2	Retentionsfaktor, Selektivität und Auflösung	8
2.2	Theoretische Konzepte zur Beschreibung der Chromatographie	9
2.2.1	Das Modell der theoretischen Trennstufen	9
2.2.2	Die dynamische Theorie (Van-Deemter-Theorie)	10
2.3	Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC)	12
2.3.1	Trennprinzipien	13
2.3.2	Detektionssysteme	14
2.4	Ionenaustauschchromatographie (IC)	16
2.4.1	Terminologie und Einordnung in die HPLC	16
2.4.2	Entwicklung und Bedeutung der Ionenchromatographie	16
2.4.3	Trennmechanismen	17
2.4.3.1	Ionenaustausch	17
2.4.3.2	Ionenpaarbildung	18
2.4.3.3	Ionenausschluß	19
2.4.4	Thermodynamische Aspekte des Ionenaustauschprozesses	19
2.5	Retentionsmodelle in der Anionenchromatographie	21
2.5.1	Retentionsmodell für monoanionische Eluenten	21
2.5.2	Retentionsmodelle für polyanionische Eluenten	24
3	Stationäre Phasen in der Anionenchromatographie	27
3.1	Übersicht gebräuchlicher stationärer Phasen	27
3.2	Herstellung von organischen Polymerharzen zur Verwendung in der IC	29
3.2.1	Anwendbarkeit unterschiedlicher Polymerisationsverfahren	30
3.2.2	Die Zweischnitt-Quellmethode (Two-Step-Swelling)	31
3.2.3	Etablierung und Auswirkungen der Porosität	32
3.3	Modifizierung von PS-DVB-Copolymeren zu Anionenaustauschern für die IC	34
3.3.1	Chloromethylierungen	34
3.3.1.1	Chloromethylierung mit α -Halogenethern	34
3.3.1.2	Verfahren nach Fritz et al.	36
3.3.1.3	Verfahren nach Hauptmann et al.	37
3.3.2	Alkylierung mit Dihalogenalkanen	38
3.3.3	Alkylierung mit ω -Bromalkanen	39
3.3.4	Acylierung mit ω -Bromcarbonsäurechloriden	40
3.3.5	Weitere Modifizierungsreaktionen	41
3.4	Besonderheiten bei der Modifizierung von Methacrylat-Polymeren	42

3.5 Funktionelle Gruppen in der Anionenchromatographie	44
3.5.1 Klassische Funktionelle Gruppen auf Stickstoffbasis	44
3.5.1.1 Einfluß der Länge der Alkylsubstituenten	46
3.5.1.2 Einfluß der Struktur der Alkylsubstituenten	47
3.5.1.3 Einfluß der Polarität der Alkylsubstituenten	47
3.5.2 Neue funktionelle Gruppen auf Stickstoffbasis	48
3.5.3 Funktionelle Gruppen mit anderen Zentralatomen	50
3.6 Die Bedeutung der Kapazität von Ionenaustauschern	51
4 Mobile Phasen in der Anionenchromatographie	54
4.1 Die Begriffe der Ein- und Zweisäulentechnik	54
4.2 Elutionssysteme für die Einsäulentechnik	55
4.2.1 Elutionssysteme für niederkapazitive Anionenaustauscher	55
4.2.2 Elutionssysteme für hochkapazitive Anionenaustauscher	57
4.3 Elutionssysteme für die Zweisäulentechnik	58
4.3.1 Elutionssysteme für niederkapazitive Anionenaustauscher	58
4.3.2 Elutionssysteme für hochkapazitive Anionenaustauscher	59
5 Grundlagen der experimentellen Versuchsplanung	61
5.1 Wichtige Begriffe der Statistik	61
5.2 Faktorielle Versuchspläne	66
5.2.1 Allgemeine Grundsätze	66
5.2.2 Zweistufige faktorielle Versuchspläne	68
5.2.3 Auswertung zweistufiger faktorieller Versuchspläne	69
5.2.4 Dreistufige faktorielle Versuchspläne (Response Surface Designs)	71
5.2.4.1 Vollständige Faktorenversuchspläne auf drei Stufen	72
5.2.4.2 Central-Composite-Designs (CCD)	72
5.2.4.3 Box-Behnken-Designs (BBD)	74
6 Herstellung neuer Anionenaustauscher für die HPLC	76
6.1 Charakterisierung der verwendeten Polymere	76
6.2 Reaktionen am Polymer P 150497	86
6.2.1 Chloromethylierung	86
6.2.2 Alkylierungen mit ω -Bromalkenen	89
6.2.2.1 Alkylierung mit Allylbromid	89
6.2.2.2 Alkylierung mit 5-Brom-1-Penten	91
6.2.2.3 Vergleich der verwendeten ω -Bromalkene	92
6.2.3 Acylierungen mit ω -Bromcarbonsäurechloriden	93
6.2.3.1 Acylierung mit Bromessigsäurechlorid	93
6.2.3.2 Acylierung mit Brombuttersäurechlorid	96
6.2.3.3 Vergleich der verwendeten ω -Bromcarbonsäurechloride	98
6.2.4 Alkylierung mit Dihalogenalkanen	99
6.3 Reaktionen am Polymer P 130198	101
6.3.1 Chloromethylierung	101
6.3.2 Alkylierungen mit 6-Brom-1-Hexen	102
6.4 Modifizierung von Methacrylat-Copolymeren	104
6.4.1 Umsetzung der DVB-GMA-Copolymere	104
6.4.2 Umsetzung des DVB-HEMA-Copolymers	107

6.5. Untersuchungen zur Umsatzsteigerung des Aminierungsschrittes	108
6.5.1 Sulfoacylierung	108
6.5.2 Lösemittelleffekte bei der Aminierung mit Triethanolamin (TEA)	111
6.5.3 Aminierung mittels Mikrowellenanregung	112
6.5.4 Herstellung von dendrimeren Anionenaustauschern	115
6.6 Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Modifizierungsreaktionen	118
6.6.1 Erste Versuchsreihe	119
6.6.2 Zweite Versuchsreihe	121
6.6.2.1 Chromatographische Charakterisierung der Packungsmaterialien	123
6.7 Automatisierung der Chloromethylierung von Polymerharzen	128
6.7.1 Das Dosiersystem Liquino 711	130
6.7.2 Sequenzierung des Reaktionsablaufes	131
6.7.3 Technische Realisierung der Automation	133
7 Einstellung der Kapazitäten von Anionenaustauschern durch Mischen	136
7.1 Untersuchungen mit dem Polymer BioGel SEC-30-5	138
7.1.1 Herstellung der Ausgangsmaterialien	138
7.1.2 Charakterisierung der Packungsmaterialien mit hoher Kapazität	139
7.1.2.1 Anwendung eines binären Elutionssystems mit LF-Detektion	140
7.1.2.2 Anwendung eines monoanionischen Eluenten mit UV-Detektion	146
7.1.3 Charakterisierung der Packungsmaterialien mit niedriger Kapazität	150
7.2 Untersuchungen mit dem Polymer P 150497	155
7.2.2 Erste Versuchsreihe	156
7.2.2 Zweite Versuchsreihe	160
7.3 Untersuchungen mit dem Polymer P 130198	165
7.4 Einfluß der Packbedingungen auf das Selektivitätsverhalten	169
7.5 Zusammenfassung und Beurteilung der Ergebnisse	172
8 Charakterisierung eines ternären Elutionssystems für hochkapazitive Anionenaustauscher	175
8.1 Planung der Experimente	176
8.2 Darstellung ausgewählter Chromatogramme	181
8.3 Modellierung und Interpretation des Verhaltens ausgewählter Zielgrößen	184
8.3.1 Retentionsfaktoren k'	184
8.3.1.1 Regressionspolynome für k'	184
8.3.1.2 Varianzanalyse der Regressionspolynome für k'	186
8.3.1.3 Verifizierung der mathematischen Anpassung	187
8.3.1.4 Darstellung der Antwortflächen ausgewählter Analyten	188
8.3.1.5 Einfaktorielle Varianzanalyse der Retentionsfaktoren	193
8.3.1.6 Anwendung des Retentionsmodells	195
8.3.1.7 Deutung und Beurteilung des Retentionsverhaltens	199
8.3.2 Effektive Trennstufenzahlen n	204
8.3.2.1 Regressionpolynome und deren Varianzanalyse für n	206
8.3.2.2 Einfaktorielle Varianzanalyse der effektiven Trennstufenzahlen	208
8.3.3 Peakflächen A	210
8.3.3.1 Regressionpolynome und deren Varianzanalyse für A	211
8.3.3.2 Einfaktorielle Varianzanalyse der Peakflächen	213

9	Einfluß ausgewählter struktureller Parameter auf das Trennverhalten von Anionenaustauschern	215
9.1	Vergleich von Packungsmaterialien mit Alkyl- und Carbonylalkylspacern	216
9.1.1	Planung und Durchführung der Experimente	217
9.1.2	Darstellung ausgewählter Chromatogramme	219
9.1.3	Einfaktorielle Varianzanalyse der Retentionsfaktoren k'	221
9.1.4	Diskussion und Deutung der Ergebnisse	223
9.2	Einfluß der Austauschkapazität auf das Retentionsverhalten	227
9.2.1	Untersuchungen anhand experimenteller Versuchsplanung	228
9.2.1.1	Planung und Durchführung der Experimente	228
9.2.1.2	Darstellung ausgewählter Chromatogramme	229
9.2.1.3	Anwendung des Retentionsmodells	230
9.2.1.4	Einfaktorielle Varianzanalyse der Retentionsfaktoren k'	232
9.2.2	Untersuchungen durch Ein-Faktor-zur-Zeit-Experimente	235
9.2.2.1	Planung der Experimente	235
9.2.2.2	Ergebnisse	236
9.2.3	Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse	240
9.3	Einfluß der Polarität der funktionellen Gruppe auf das Retentionsverhalten	241
9.3.1	Planung der Experimente	242
9.3.2	Ein-Faktor-zur-Zeit-Experimente	243
9.3.2.1	Carbonat-Hydroxid-Elutionssystem (Eluent 1)	243
9.3.2.2	Phthalat-Eluent (Eluent 2)	245
9.3.2.3	4-Hydroxybenzoat-Eluent (Eluent 3)	246
9.3.2.4	Vergleich mit Literaturdaten und Diskussion	248
9.3.2	Untersuchungen anhand experimenteller Versuchsplanung	251
9.3.3.1	Aufbau und Ablauf des verwendeten Versuchsplanes	251
9.3.3.2	Einfaktorielle Varianzanalyse der Retentionsdaten	252
10	Zusammenfassung und Ausblick	256
11	Anhang	269
11.1	Verwendete Chemikalien	269
11.2	Verwendete Geräte	270
11.3	Arbeitsvorschriften	271
11.3.1	Chloromethylierung nach Hauptmann et al.	271
11.3.2	Alkylierung mit Dihalogenalkanen	272
11.3.3	Acylierung mit ω -Bromalkansäurechloriden	273
11.3.4	Alkylierung mit ω -Bromalkenen	273
11.3.5	Nitrierung	274
11.3.6	Aminierung	274
11.3.7	Sedimentation der Packungsmaterialien	275
11.3.8	Das Packen der Trennsäulen	276
11.3.9	Bestimmung der Austauschkapazitäten	277
11.3.10	Herstellung von Eluenten und Standards	277
11.4	Programmlisting zur automatisierten Chloromethylierung	278
12	Literaturverzeichnis	285

Abkürzungsverzeichnis

ANOVA	Analysis of Variance (Varianzanalyse)
BBD	Box-Behnken-Design (Versuchsplan nach Box-Behnken)
CCD	Central-Composite-Design (Zentral-Zusammengesetzter-Versuchsplan)
CI	Coinfidence Intervall (Vertrauensintervall)
CMME	Chloromethylmethylether
CMOE	Chloromethyloctylether
CP-MAS	Cross Polarisation - Magic Angle Spinning
CSS	Chlorsulfonsäure
DABCO	1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]-octan
DBE	1,2-Dibromethan
DBM	Dibrommethan
DCE	1,2-Dichlorethan
DCM	Dichlormethan
DCP	1,2-Dichlorpropan
DEMA	Diethanolmethylamin
DETA	Diethylentriamin
DMAP	N,N-Dimethylaminopyridin oder Dimethylaminopropin
DMEA	Dimethylethanolamin [2-(Dimethylamino)-ethanol]
DMM	Dimethoxymethan
DVB	Divinylbenzol
DVB-MA	Divinylbenzol-Methacrylat-Copolymere
EDMA	Ethyl dimethylamin
EVB	Ethylvinylbenzol
FVP	Faktorieller Versuchsplan
GC	Gaschromatographie
GLF	Grundleitfähigkeit
GMA	Glycidylmethacrylat
HEMA	Hydroxyethylmethacrylat
HETP	Height equivalent to a theoretical plate (Höhe eines theoretischen Bodens)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Hochleistungsflüssigchromatographie)
IC	Ionenchromatographie
IC-ICP-AES	Online-Kopplung Ionenchromatographie mit der ICP-AES
IC-ICP-MS	Online-Kopplung Ionenchromatographie mit dem ICP-MS
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma
ICP-AES	Atomemissions-Spektroskopie mit dem induktiv gekoppelten Plasma
ICP-MS	Massenspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma
ID	Innerer Durchmesser
IR	Infrarotspektroskopie
LC	Liquid Chromatography (Flüssigchromatographie)
LF	Leitfähigkeitsdetektion
MPa	Megapascal
MW	Mittelwert
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Magnetische Kernresonanz)
NPC	Normalphasen-Chromatographie
OFAT	One-factor-at-a-time (Ein-Faktor-zur-Zeit-Methode)
P (%)	Signifikanzniveau oder Wahrscheinlichkeit in Prozent
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol

PS-DVB	Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymere
Q	Austauschkapazität
RPC	Reversed-Phase-Chromatographie
RSD	Relative Standard Deviation (Relative Standardabweichung)
RT	Raumtemperatur
SCI	Sulfurylchlorid
SD	Standard Deviation (Standardabweichung)
TEA	Triethanolamin
TFMS	Trifluormethansulfonsäure
THF	Tetrahydrofuran
TLC	Thin Layer Chromatography (Dünnschichtchromatographie)
TMA	Trimethylamin
UV/VIS	Spektralphotometrie im ultravioletten und sichtbaren Bereich
VP	Versuchsplan

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Seit ihrer Einführung durch Small, Stevens und Bauman im Jahre 1975 hat sich die Ionenchromatographie (IC) innerhalb der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) zu einer unverzichtbaren Methode zur Trennung und Bestimmung von Ionen entwickelt [48]. Gerade im Bereich der Anionen-Analytik nimmt die IC heute eine dominierende Stellung ein, da die zur Bestimmung von Kationen gängigen atomspektrometrischen Verfahren bei den elektronegativen Anionenbildnern der fünften bis siebten Hauptgruppe des Periodensystems nur eine eingeschränkte Leistungsfähigkeit besitzen [45,46].

Das wichtigste Einsatzgebiet der Anionenchromatographie stellt heute die routinemäßige Untersuchung wässriger Systeme dar, in der die Trinkwasseranalytik eine zentrale Bedeutung besitzt [6,17,21]. Daneben wird die IC zur Speziierung von anionisch auftretenden Elementen oder Komplexen eingesetzt, wobei überwiegend umweltrelevante Fragestellungen bearbeitet werden [25,40,41,42]. Das dritte große Anwendungsgebiet der Anionenchromatographie ist die Ultraspurenanalytik in hochreinen Prozeßchemikalien, wie sie vor allem in der Halbleiterindustrie benötigt werden [179,180].

Wie bei jeder Ausführungstechnik der HPLC ist auch in der Anionenchromatographie die Trennsäule das Kernstück des chromatographischen Systems. Die Wahl des richtigen Packungsmaterials und damit der Aufbau der stationären Phase haben eine entscheidende Bedeutung für die erfolgreiche Bewältigung eines Trennproblems. Obwohl kommerzielle Anbieter keine konkreten Aussagen über die Zusammensetzung der von ihnen vertriebenen Trennsäulen machen, haben alle in der Anionenchromatographie verwendeten stationären Phasen den in Abbildung 1-1 dargestellten Aufbau.

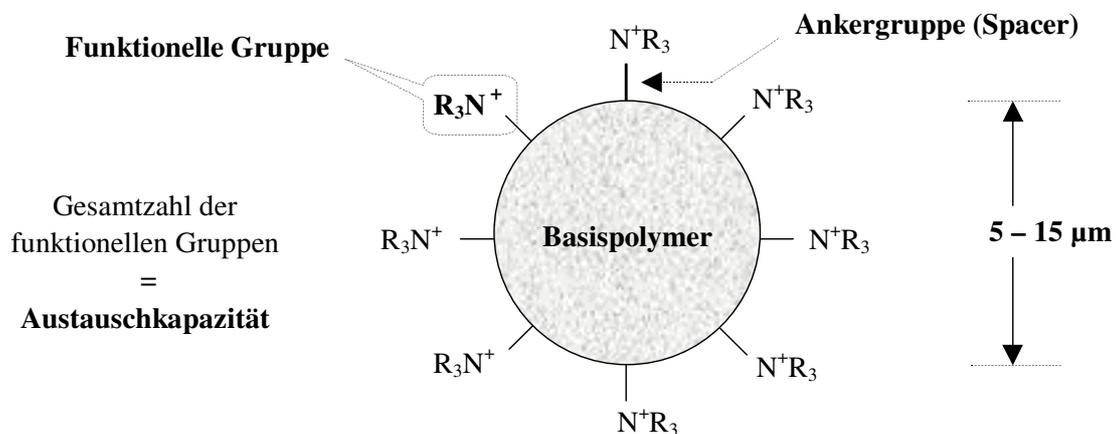


Abbildung 1-1.

Prinzipieller Aufbau eines Anionenaustauschers für die HPLC [21].

Üblicherweise bestehen Anionenaustauscher für die HPLC heute aus sphärischen Polymerpartikeln mit einem Durchmesser von etwa 5 bis 15 µm. Auf die Polymeroberfläche werden mit Hilfe unterschiedlicher Verfahren sogenannte Ankergruppen aufgebracht, die als Abstandhalter (Spacer) zwischen dem Basispolymer und den eigentlichen funktionellen Gruppen dienen. Diese bestehen im Regelfall aus quartären Ammonium-Ionen, welche an den Ankergruppen chemisch fixiert sind. Die Gesamtzahl der funktionellen Gruppen wird als Austauschkapazität bezeichnet und stellt allgemein ein zentrales Charakteristikum von Ionenaustauschern dar.

Kommerzielle Packungsmaterialien für die Anionenchromatographie sind mit Austauschkapazitäten zwischen 50 und 100 μMol pro Trennsäule von niederkapazitiver Natur. Dies ist in der dominierenden Anwendung der für Ionen universell einsetzbaren Leitfähigkeitsdetektion (LF) begründet, weil eine empfindliche Detektion der Analyten eine möglichst geringe Eigenleitfähigkeit der verwendeten Elutionssysteme erfordert. Bei niederkapazitiven Anionenaustauschern genügen dafür in der Regel sehr verdünnte wäßrige Lösungen von NaOH oder Carbonat-Puffern, deren Eigenleitfähigkeit zudem noch chemisch unterdrückt (suppressiert) werden kann [6,21].

Die kommerziellen stationären Phasen für die Anionenchromatographie zeigen unabhängig vom Anbieter ein recht ähnliches Trennverhalten, was in der Optimierung dieser Trennmaterialien auf ‚einfache‘ Routineanwendungen hin begründet ist, deren Schwerpunkte im Bereich der Trinkwasseranalytik liegen [7].

Wird versucht, solche Packungsmaterialien auf aktuelle Trennprobleme anzuwenden, die im Bereich der Qualitätskontrolle von Prozeßchemikalien oder der Spurenanalyse umweltrelevanter Anionen in hochbelasteten Wässern angesiedelt sind, so treten sehr schnell große Probleme auf. Weder das Selektivitätsverhalten noch die sehr geringe Austauschkapazität der am Markt verfügbaren Trennsäulen werden den zum Teil extremen Analyt-Matrix-Verhältnissen gerecht, die zum Beispiel bei der Ultraspurenanalyse von Anionen in hochreinen Säuren auftreten. Die Bearbeitung solcher Problemfälle ist zur Zeit nur mit einem sehr großen Aufwand an Gerätetechnik und Probenvorbereitung möglich, was die Kosten und den Zeitbedarf für die Durchführung der Analysen erhöht.

Eine Anpassung der Trennmaterialien an spezielle Probebestellungen ist seitens der Säulenanbieter bislang völlig unbekannt. Selbst die Lieferung eines bestimmten Packungsmaterials in unterschiedlichen Austauschkapazitäten ist momentan nicht möglich.

Aus den bisherigen Überlegungen muß ein Entwicklungsbedarf an neuen Packungsmaterialien für die Anionenchromatographie konstatiert werden, die gerade für speziellere Trennprobleme geeignet sind. Bei der Herstellung neuer Anionenaustauscher für die HPLC ist die Kenntnis derjenigen Parameter von Bedeutung, mit denen das Trennverhalten der stationären Phasen grundsätzlich beeinflußt werden kann. Im wesentlichen sind dies die in Abbildung 1-1 gezeigten Größen. Diese vier Parameter bilden die Grundlage eines ‚Baukastensystems‘, das bei der Herstellung neuer Packungsmaterialien verfolgt werden kann (Abbildung 1-2).

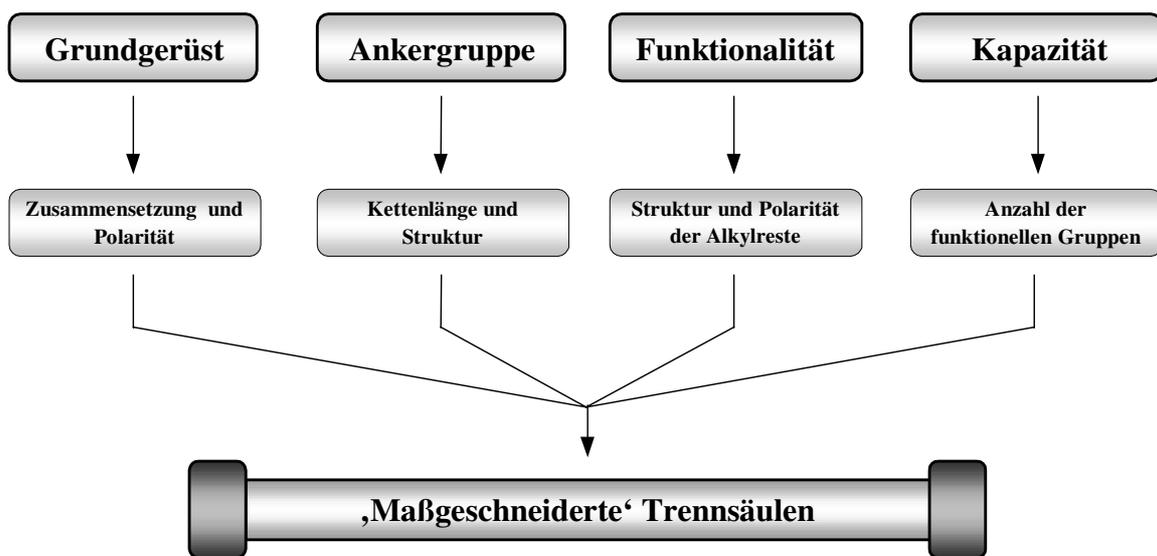


Abbildung 1-2.

Baukastensystem zur Herstellung neuer stationärer Phasen für die Anionenchromatographie.

Das Baukastensystem verdeutlicht, in wieweit die grundlegenden strukturellen Parameter verändert werden können. Langfristiges Ziel muß es dabei sein, ihren Einfluß auf das Trennverhalten zu ermitteln und zu verstehen. Sind diese Zusammenhänge bekannt, sollte es möglich sein, ein Packungsmaterial durch geschickte Kombination der vier strukturellen Parameter an ein bestimmtes analytisches Problem anzupassen und sogenannte ‚maßgeschneiderte‘ Trennsäulen herzustellen.

In der vorliegenden Dissertation liegen die Schwerpunkte der Untersuchungen auf den Parametern Ankergruppe, Funktionalität und Kapazität, die im Sinne des Baukastensystems variiert werden (Abbildung 1-1). Dabei steht die Herstellung und Charakterisierung neuer Packungsmaterialien im Vordergrund, die sich in ihrem Aufbau von den bisher in der Anionenchromatographie verwendeten Materialien unterscheiden.

Als Ausgangsmaterialien für die systematischen Untersuchungen werden überwiegend Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymere (PS-DVB) eingesetzt, welche sich durch eine sehr gute mechanische und chemische Stabilität auszeichnen. Es werden größtenteils Polymerharze verwendet, die in der Arbeitsgruppe von Seubert hergestellt wurden [75]. Daneben werden an einigen Methacrylat-Copolymeren neue Möglichkeiten der Modifikation getestet, die speziell auf diese Art von Grundgerüsten angewendet werden können und sich von der klassischen Reaktionsführung unterscheiden.

Zur Einführung der Ankergruppen auf ein PS-DVB-Grundgerüst stehen verschiedene Reaktionstypen zur Verfügung, die auf elektrophilen aromatischen Substitutionen beruhen. Das wichtigste Verfahren ist die Chloromethylierung mit α -Halogenethern, die zu einem Methylen-Spacer ($-\text{CH}_2-$) zwischen Grundgerüst und funktioneller Gruppe führt [6,96]. Der größte Teil der kommerziellen Packungsmaterialien enthält diese Ankergruppe. Die Verwendung von α -Halogenethern ist aber wegen ihrer hohen Kanzerogenität sehr bedenklich [64,95], so daß in dieser Arbeit das alternative Verfahren nach Hauptmann et al. eingesetzt wird, bei dem keine toxischen Chemikalien verwendet werden müssen [99,100]. Aufgrund der durchweg in flüssiger Form vorliegenden Edukte sollte es möglich sein, diese Chloromethylierungsvariante mit Hilfe eines Dosiersystems zu automatisieren.

Die Etablierung von Ankergruppen variabler Länge und unterschiedlicher Struktur kann mit der Chloromethylierung nicht erfolgen. Alternative Reaktionstypen wie die Friedel-Crafts-Acylierung mit ω -Bromcarbonsäurechloriden ermöglichen die Einführung von Alkylspacern variabler Länge, die eine Carbonylgruppe enthalten (Carbonylalkylspacer) [97,109,110].

Reine Alkylspacer werden durch Umsetzung mit Dihalogenalkanen erhalten [90,91]. Nachteilig an den bislang verwendeten Dichloralkanen ist ihre geringe Reaktivität gegenüber PS-DVB-Copolymeren, so daß sie bisher kaum zur Funktionalisierung von Polymerharzen verwendet wurden [88]. Aufgrund der einfachen Reaktionsführung und der preiswerten Edukte ist diese Reaktion aber sehr interessant. Es wird daher geprüft, ob Dibromalkane unterschiedlicher Struktur und Kettenlänge eine befriedigende Reaktivität zeigen, mit der sich auch hochkapazitive Materialien herstellen lassen.

Die Umsetzung der Basispolymere mit ω -Bromalkanen erlaubt ebenfalls die Einführung von Alkylspacern mit variabler Kettenlänge [102]. Charakteristisch für diese Materialien ist das Vorhandensein einer Methylgruppe in α -Position zu den aromatischen Ringen. Die Alkylierung mit ω -Bromalkanen wurde bisher aber nur zur Herstellung von Anionenaustauschern mit sehr geringen Kapazitäten eingesetzt [108].

Das Ziel der Untersuchungen ist es, im Hinblick auf mögliche analytische Fragestellungen das Erreichen eines hohen Funktionalisierungsgrades, da dieser erste Syntheseschritt die spätere Austauschkapazität maßgeblich beeinflusst. Für einen chromatographischen Vergleich von Packungsmaterialien mit unterschiedlichen Ankergruppen ist eine hohe Funktionalisierung zudem sinnvoll, um mögliche Einflüsse überhaupt erkennen zu können. Im Rahmen der Untersuchungen wird anhand der Acylierung mit Brombuttersäurechlorid zudem geprüft, wie reproduzierbar bzw. präzise die Einführung der Ankergruppen erfolgen kann und ob die entsprechenden Materialien ein vergleichbares chromatographisches Verhalten zeigen.

Heute werden in der Anionenchromatographie größtenteils funktionelle Gruppen vom Typ I (Trimethylammonium, TMA) und Typ II (Dimethylethanolammonium, DMEA) verwendet. Da die eigentliche Wechselwirkung zwischen der stationären Phase und den Analyt-Anionen an den funktionellen Gruppen stattfindet, hat deren Struktur einen entscheidenden Einfluß auf das Selektivitätsverhalten der Packungsmaterialien. Nach den bisherigen Erkenntnissen ist dabei insbesondere die Polarität der funktionellen Gruppen, die durch die Zahl der Hydroxyethylreste ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) am quartären Stickstoff gesteuert werden kann, von Bedeutung [6,21,118,122]. Im Rahmen dieser Arbeit werden zur Umsetzung der Ankergruppen (Aminierung) daher vier verschiedene Amine eingesetzt, die sich in ihrer Polarität deutlich unterscheiden. Dabei ist vor allem von Interesse, ob Unterschiede in ihrer Reaktivität gegenüber den verschiedenen Ankergruppen auftreten. Von den stark polaren Aminen wie Triethanolamin (TEA) ist eine geringe Reaktivität gegenüber Chloromethylgruppen bekannt [118]. Wie schon im ersten Funktionalisierungsschritt ist auch bei der Aminierung ein hoher Umsatz entscheidend. Sollten gerade bei den polaren Aminen mangelhafte Umsätze auftreten, sind neben der Anpassung der Reaktionsbedingungen auch neue Herstellungsverfahren für Packungsmaterialien mit polaren funktionellen Gruppen zu prüfen.

Die Kapazität eines Anionenaustauschers muß an das jeweilige Trennproblem angepaßt werden. Für Proben geringer Ionenstärke wie Trinkwasser sind die niedrigen Kapazitäten kommerzieller Trennphasen ausreichend. Dagegen muß für Proben mit hoher Ionenstärke, z.B. stark belastete Abwässer oder Reinstchemikalien, eine große Zahl an funktionellen Gruppen bereitgestellt werden, um eine ausreichende Trennung zu gewährleisten und eine Überladung der Trennsäule zu vermeiden [7]. Die gezielte Herstellung eines Packungsmaterials mit einer definierten Kapazität ist aber sehr schwierig und mit einem hohen Zeitbedarf verbunden, da der Funktionalisierungsgrad keine lineare Funktion der eingesetzten Reagenzmengen ist [88,108].

Der Ionenaustausch als grundlegender Trennmechanismus in der IC ist ein statistischer Prozeß. Dies führt zu der Überlegung, ob eine Einstellung der Austauschkapazität durch Verdünnung eines hochkapazitiven Materials mit einem nieder- oder sogar nicht-kapazitiven Material erfolgen kann. Dabei dürfen keine Veränderungen im Selektivitätsverhalten auftreten. Der Vorteil dieses Vorgehens wäre, daß jeweils nur ein Packungsmaterial mit maximaler Kapazität hergestellt werden müßte, welches dann auf die gewünschte Kapazität verdünnt werden kann. Dies würde eine erhebliche Verringerung des Aufwandes an Material und Zeit bedeuten.

Es wird daher anhand verschiedener PS-DVB-Grundgerüste geprüft, ob es unter identischen chromatographischen Bedingungen zu Unterschieden im Selektivitätsverhalten zwischen angemischten Anionenaustauschern und solchen Materialien kommt, die bei gleichem Spacer und funktioneller Gruppe eine vergleichbare Kapazität auf dem direkten Syntheseweg erhalten haben. Zum Verdünnen des hochkapazitiven Ausgangsmaterials werden sowohl nieder- als auch nicht-kapazitive Polymere wie das unfunktionalisierte Grundgerüst verwendet. Aufgrund der Verwendung verschiedener Polymer-Grundgerüste soll untersucht werden, ob das Ausgangsmaterial selbst einen Einfluß auf den Erfolg der Mischexperimente hat.

Weiterhin wird im Rahmen dieser Arbeit untersucht, ob die Austauschkapazität das Selektivitätsverhalten von Anionenaustauschern beeinflusst. Nach den bisherigen Erkenntnissen ist dies zumindest für Anionen gleicher Ladung nicht der Fall [6,21,48]. Jedoch konnte im Bereich der Kationenchromatographie gezeigt werden, daß sich die Selektivitäten divalenter Kationen unter konstanten Elutionsbedingungen sehr wohl mit der Austauschkapazität ändern [23,67].

Trotz der großen Vorteile, die hochkapazitive Anionenaustauscher gerade für die Analytik von Proben hoher Ionenstärke bieten, werden sie bisher kaum eingesetzt. Da solche Materialien nicht kommerziell verfügbar sind, wurden bisher fast alle Untersuchungen mit hochkapazitiven Austauschern mit selbst hergestellten Packungsmaterialien durchgeführt [25,40,61,68,74].

Der Grund hierfür ist vor allem darin zu sehen, daß aufgrund der erforderlichen hohen Eluentenkonzentrationen die für Ionen universelle Leitfähigkeitsdetektion bislang nicht eingesetzt werden konnte. Durch die Einführung eines Elutionssystems auf der Basis von Perchlorsäure und Natrium-

hydroxid konnte dieser Mangel beseitigt werden [88]. Dieser binäre Eluent wurde zeitgleich in der Arbeit von Köhler [75] und in dieser Dissertation durch Zusatz von Natriumcarbonat zu einem ternären Elutionssystem erweitert. Somit kann nach chemischer Suppression erstmals die Leitfähigkeitsdetektion mit hochkapazitiven Packungsmaterialien eingesetzt werden, deren Kapazitäten bis zu 1000 μMol pro Trennsäule betragen.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt eine ausführliche Charakterisierung dieses neuartigen Elutionssystems. Dabei steht die Frage im Vordergrund, wie sich die Zusammensetzung der mobilen Phase auf das Retentionsverhalten der Analyten auswirkt. Bei Kenntnis dieser Wirkungen sollte es möglich sein, Voraussagen über das Retentionsverhalten zu treffen und eventuell Retentionsparameter berechnen zu können, um die Selektivitäten der Analyten gezielt zu manipulieren.

Die Charakterisierung des ternären Elutionssystems erfolgt mit Hilfe der experimentellen oder statistischen Versuchsplanung [136-139]. Dieser systematische Untersuchungsansatz unterscheidet sich von den klassischen Ein-Faktor-zur-Zeit-Experimenten vor allem dadurch, daß die möglichen Einflußgrößen (Faktoren oder Variablen), die auf eine Zielgröße wie die Retentionszeit eines Analyten wirken können, gleichzeitig variiert werden. Die Beschreibung eines komplexen Elutionssystems mit Hilfe statistischer Methoden ist ein neuer Ansatz, der bisher innerhalb der Ionenchromatographie nur zur Optimierung von Elutionssystemen verwendet wurde [6,21].

Im Gegensatz zur klassischen Herangehensweise erlaubt die experimentelle Versuchsplanung in Form vollständiger oder teilweiser faktorieller Versuchspläne (FVP) die

- mathematische Anpassung der Meßwerte bei gleichzeitiger Änderung aller Variablen
- Erkennung von Wechselwirkungen der Faktoren untereinander
- Erkennung und Quantifizierung des Einflusses der Faktoren auf eine Zielgröße.

Der große Vorteil eines experimentellen Versuchsplanes gegenüber den klassischen Methoden liegt darin, daß Aussagen über das Verhalten der Zielgröße gemacht werden können, wenn sich alle Faktoren wie die Eluentenkonzentrationen gleichzeitig verändern. Bei einer vergleichbaren Anzahl an Experimenten ist der Informationsgehalt der Ergebnisse bei einem systematischen Vorgehen deutlich größer. Die Auswertung der Versuchspläne erfolgt mit Hilfe der multivariaten Regression und statistischer Verfahren der Varianzanalyse [136].

Die experimentelle Versuchsplanung wird im Rahmen dieser Dissertation auch zur chromatographischen Charakterisierung von Trennsäulen verwendet, die sich in bestimmten strukturellen Parametern wie etwa der Austauschkapazität oder der Polarität der funktionellen Gruppe unterscheiden. Bei solchen Fragestellungen ist ein systematisches Vorgehen innerhalb der Ionenchromatographie bisher nicht beschrieben worden. Gerade im Hinblick auf eine gezielte Materialentwicklung im Sinne des Baukastensystems ist aber das Erkennen und die Quantifizierung des Einflusses (Effektes) der verschiedenen strukturellen Parameter auf das Retentionsverhalten von entscheidender Bedeutung. Die Kenntnis dieser Zusammenhänge kann zu einer Voraussage des Retentionsverhaltens der neuen Packungsmaterialien für die Anionenchromatographie genutzt werden.

2 Grundlagen der Ionenchromatographie

2.1 Grundlegende Begriffe der Chromatographie

Die Chromatographie ist ein physikalisch-chemisches Verfahren zur Trennung von Substanzgemischen. Der Trenneffekt beruht auf einer wiederholten Verteilung zwischen zwei Phasen, von denen eine Phase als stationär (ruhend) betrachtet wird, während die zweite, mobile Phase sich in einer bestimmten Richtung bewegt [1,2]. Nach dem Aggregatzustand der beiden beteiligten Phasen werden chromatographische Techniken eingeteilt in:

- **GLC** Gas-Liquid-Chromatography Gas-Flüssig-Chromatographie
- **GSC** Gas-Solid-Chromatography Gas-Fest-Chromatographie
- **LLC** Liquid-Liquid-Chromatography Flüssig-Flüssig-Chromatographie
- **LSC** Liquid-Solid-Chromatography Flüssig-Fest-Chromatographie

Eine weitere Unterscheidung chromatographischer Verfahren kann nach den grundlegenden Vorgängen während des Trennvorganges, wie etwa Adsorption oder Verteilung, bzw. nach der Art der Ausführungstechnik (Säulen- oder Planarchromatographie) erfolgen [3].

2.1.1 Retentionsparameter

Betrachtet man ein Stoffgemisch und unterwirft dieses einer chromatographischen Trennung, so wird sich für jede Komponente ein Verteilungsgleichgewicht zwischen mobiler und stationärer Phase ausbilden. Eine Stofftrennung ist nur dann erfolgreich, wenn sich die **Verteilungskoeffizienten D** der Komponenten hinreichend voneinander unterscheiden. D ist definiert als das Verhältnis der Konzentrationen eines Stoffes A in der stationären (Index s) und der mobilen Phase (Index M):

$$(2-1) \quad D_A = \frac{[A]_s}{[A]_M}$$

Dementsprechend werden Stoffe mit einem hohen Verteilungskoeffizienten D stärker zurückgehalten (retardiert) als solche mit einem kleinen D.

Der Vorgang der chromatographischen Trennung wird in Form eines Chromatogrammes dargestellt, welches die Aufzeichnung eines Detektorsignals als Funktion des Ausfließvolumens der mobilen Phase oder der Zeit darstellt. Somit entspricht es einem Konzentrations- oder Massenprofil als Funktion der Zeit. Das Detektorsignal soll dabei proportional zur Konzentration eines Analyten am Ende der Trennstrecke sein [2]. Die Verweil- oder **Bruttoretentionszeit** t_R eines Stoffes auf der stationären Phase setzt sich, wie in Gleichung 2-2 dargestellt, additiv aus der **Nettoretentionszeit** t_s , welche dem realen Aufenthalt auf der Trennstrecke entspricht, und der Durchflußzeit der mobilen Phase ohne Wechselwirkung, der **Totzeit** t_M , zusammen.

$$(2-2) \quad t_R = t_s + t_M$$

Aufgrund von Kanalbildungen, Diffusionsprozessen oder Unregelmäßigkeiten in der Gleichgewichtseinstellung zwischen mobiler und stationären Phase können einige Teilchen die stationäre Phase aber langsamer oder schneller passieren als nach der Nettoretentionszeit t_s zu erwarten wäre [4]. Ein Chromatogramm besteht daher nicht aus unendlich schmalen Signalen, sondern im Idealfall aus glockenförmigen Kurven (Peaks), die eine Gaußverteilung repräsentieren (Abbildung 2-1).

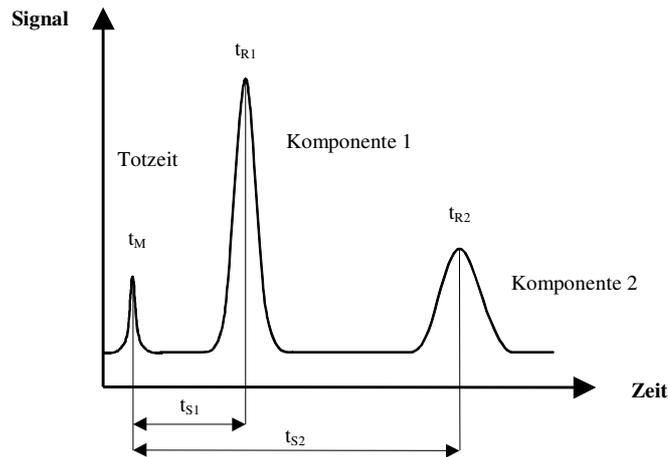


Abbildung 2-1.
Idealisiertes Chromatogramm eines Zweikomponentengemisches [4].

Durch Diffusionsprozesse, die mit zunehmender Verweilzeit auf der stationären Phase an Einfluß gewinnen, beobachtet man eine mit der Retentionszeit einer Substanz zunehmende Bandenverbreiterung. Dieses Phänomen ist für alle chromatographischen Verfahren charakteristisch. Wie bereits erwähnt, stellt ein Peak in einem Chromatogramm idealerweise eine Gaußverteilung dar. Abbildung 2-2 zeigt schematisch eine Gaußverteilung mit den zugehörigen Kenngrößen.

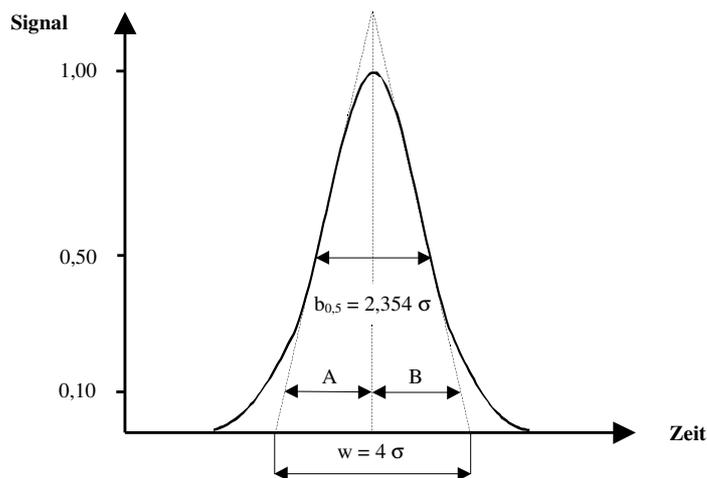


Abbildung 2-2.
Gaußverteilung mit den wichtigsten Kenngrößen [4].

Die Breite bei halber Höhe wird als Halbwertsbreite $b_{0,5}$ bezeichnet und entspricht der 2,354-fachen Varianz σ der Verteilung. Die Basisbreite w ist definiert durch die Differenz der Schnittpunkte der Wendetangenten mit der Abszisse, gleichbedeutend der 4-fachen Varianz. Beide Größen sind ein Maß für die Güte einer chromatographischen Trennung und können bei idealer Peakform zur Berechnung von Trenn- und Retentionsparametern herangezogen werden.

Abweichungen von der idealen Peakform lassen sich durch einen sogenannten **Symmetriefaktor T** beschreiben. Er ist definiert als das Verhältnis der Strecken A und B zwischen der Mittelsenkrechten und den Flanken der Verteilung bei 10 % ihrer Höhe (Abbildung 2-2) und berechnet sich zu

$$(2-3) \quad T = \frac{B}{A} .$$

Für ideale Peaks ist $T = 1$ (vergl. Abbildung 2-1). Abweichungen nach oben werden als Tailing, nach unten als Fronting bezeichnet. In der Praxis strebt man Symmetriefaktoren von $T = 0,9$ bis $1,1$ an.

2.1.2 Retentionsfaktor, Selektivität und Auflösung

Da die Bruttorentionszeit t_R maßgeblich von den chromatographischen Bedingungen abhängt, ist sie nur unter definierten Bedingungen für eine Substanz charakteristisch und damit zur qualitativen Identifizierung geeignet. Man führt daher eine dimensionslose Größe ein, den **Retentionsfaktor k'** , welcher den Vergleich verschiedener chromatographischer Systeme erlaubt. Er gibt an, wieviel länger sich eine Substanz auf der Trennstrecke aufhält als in der mobilen Phase [2]. Mathematisch ist der Retentionsfaktor definiert als Produkt des Verteilungskoeffizienten D und dem Phasenvolumenverhältnis von mobiler und stationärer Phase bzw. als das Verhältnis von Nettoretentionszeit zur Totzeit. Auch möglich ist eine Berechnung über die Länge der Trennstrecke L und der Geschwindigkeit der mobilen Phase u (Gleichung 2-4).

$$(2-4) \quad k' = D \cdot \frac{V_S}{V_M} = \frac{t_S}{t_M} = \frac{u \cdot t_R}{L} - 1$$

Bei kleinen Werten von k' eluiert eine Substanz nahe an der Totzeit bzw. am Totvolumen des chromatographischen Systems, was gleichbedeutend mit einer schlechten Trennung ist. Ist k' sehr groß, bedeutet dies zwar eine gute Trennung, gleichzeitig aber auch eine hohe Verweilzeit auf der Trennstrecke und damit eine Peakverbreiterung. Im Realfall sollte der Retentionsfaktor zwischen 2 und 5 liegen.

Zwei Stoffe werden nur dann ausreichend getrennt, wenn sich ihre Retentionsfaktoren hinreichend voneinander unterscheiden. Der **Selektivitätskoeffizient α** , auch relativer Trennfaktor genannt, gilt als Maß für die Trennbarkeit zweier Substanzen und ist wie folgt definiert:

$$(2-5) \quad \alpha = \frac{t_{R2} - t_M}{t_{R1} - t_M} = \frac{t_{S2}}{t_{S1}} = \frac{k'_2}{k'_1} \quad \text{mit } k'_2 > k'_1$$

Lassen sich zwei Substanzen nicht auftrennen, ist $\alpha = 1$ und es kommt zur Koelution. Je größer α ist, desto besser die Trennung. Allerdings vergrößert sich mit zunehmendem α auch der Zeitaufwand für die Trennung, so daß man in der Praxis Selektivitätskoeffizienten von $\alpha = 1,5$ anstrebt [5].

Der Selektivitätskoeffizient beschreibt nicht die Güte eines Trennvorganges. Die **Auflösung R** (Resolution) berücksichtigt nicht nur die relativen Lagen der Peaks zueinander, sondern auch ihre Halbwertsbreiten ($b_{0,5}$) bzw. die Basisbreiten (w), wie aus Gleichung 2-6 hervorgeht.

$$(2-6) \quad R = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{\frac{(w_1 + w_2)}{2}} = \frac{2 \cdot \Delta t_R}{w_1 + w_2} = 1,198 \cdot \frac{t_{R2} - t_{R1}}{b_{(0,5)1} - b_{(0,5)2}}$$

Ist die Differenz der Retentionszeiten zweier Peaks groß im Verhältnis zu ihren Basis- oder Halbwertsbreiten, erhält man eine hohe Auflösung. Unter Voraussetzung einer idealen Peaksymmetrie können zwei Stoffe bei $R = 0,5$ noch identifiziert werden. Für qualitative Trennungen sollte $R = 1$ betragen (4σ -Trennung), für eine Quantifizierung strebt man eine Auflösung von $R = 1,2$ bis $1,5$ an [7]. Auflösungen von $R \geq 2$ (8σ -Trennung) sind aufgrund der damit verbundenen langen Analysezeiten nicht erwünscht.

2.2 Theoretische Konzepte zur Beschreibung der Chromatographie

2.2.1 Das Modell der theoretische Trennstufen

Das Modell der theoretischen Trennstufen überträgt ein Konzept zur Beschreibung von Destillationsprozessen auf die chromatographische Trennung [8]. Es unterteilt die stationäre Phase in einzelne Abschnitte, den theoretischen Trennstufen oder Böden, auf denen prinzipiell genau einmal eine völlig reversible und unendlich schnelle Gleichgewichtseinstellung zwischen mobiler und stationärer Phase erfolgt. Die Leistungsfähigkeit (Effizienz) eines chromatographischen Systems kann daher durch eine möglichst hohe Zahl der theoretischen Trennstufen charakterisiert werden.

Die **theoretische Trennstufenzahl N** kann unter Verwendung der Varianz sowie der Basis- und Halbwertsbreiten direkt aus einem Chromatogramm ermittelt werden und berechnet sich wie folgt [9]:

$$(2-7) \quad N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2 = 8 \cdot \ln(2) \cdot \left(\frac{t_R}{b_{0.5}} \right)^2 = \left(\frac{t_R}{\sigma} \right)^2$$

Anstelle der Trennstufenzahl kann auch die **Trennstufenhöhe HETP** (Height Equivalent to a Theoretical Plate) zur Beschreibung der Trennleistung herangezogen werden.

$$(2-8) \quad \text{HETP} = \frac{L}{N} = \frac{\sigma^2}{L} = \frac{L}{8 \cdot \ln(2)} \cdot \left(\frac{b_{0.5}}{t_R} \right)^2 = \frac{L}{16} \cdot \left(\frac{t_R}{w} \right)^2$$

Aus den Gleichungen (2-5) bis (2-8) läßt sich ableiten, daß eine stationäre Phase mit einer sehr großen Zahl an theoretischen Trennstufen auch dann noch Substanzen voneinander separieren kann, wenn deren Selektivitätskoeffizienten oder Auflösung sich kaum voneinander unterscheiden. Die Gleichungen erlauben ebenso die Berechnung der Zahl an theoretischen Böden, die zur Bewältigung eines Trennproblems zwingend notwendig ist [10].

Das Modell der theoretischen Trennstufen kann zur Erklärung des Auftretens gaußförmiger Signale in der Chromatographie herangezogen werden, wenn man zugrunde legt, daß es aufgrund von Strömungs- und Diffusionsprozessen nur zu einer endlich schnellen und unvollständigen Gleichgewichtseinstellung zwischen mobiler und stationärer Phase kommt. Daraus resultiert eine Bandenverbreiterung, da eine am Anfang der Trennstrecke schmale Substanzzone mit zunehmender Verweilzeit auf der stationären Phase deutlich auseinandergezogen wird.

Die Berechnung der theoretischen Trennstufenzahl gemäß Gleichung (2-7) setzt eine ideale Peakform voraus, welche aber im Realfall nur sehr selten gegeben ist. Bei asymmetrischen Peakformen muß die Berechnung über die Momentenmethode erfolgen [11]. Gleichung (2-9) ergibt unter Einbeziehung des Symmetriefaktors näherungsweise sinnvolle Werte.

$$(2-9) \quad N = 41,7 \cdot \frac{\left[\frac{t_R}{b_{0.5}} \right]^2}{T + 1,25}$$

Eine **effektive Trennstufenzahl n**, welche der realen Trennleistung näher kommt als die theoretische Trennstufenzahl N, ist um den Retentionsfaktor k' korrigiert und berechnet sich zu:

$$(2-10) \quad n = N \cdot \left(\frac{k'}{k'+1} \right)^2$$

2.2.2 Die dynamische Theorie (Van-Deemter-Theorie)

Die entscheidende Schwäche des Modells der theoretischen Trennstufen besteht insbesondere darin, daß der Destillation und der Chromatographie zwei grundlegend verschiedene physikalisch-chemische Prozesse zugrunde liegen. Außerdem werden keine Annahmen über den Einfluß wichtiger experimentell zugänglicher Parameter gemacht, die nicht die Art oder Qualität der stationären Phase selbst betreffen [12,13]. Dies können sein:

- Flußrate der mobilen Phase
- Partikeldurchmesser in der stationären Phase
- Schichtdicke von Oberflächenfilmen auf dem Packungsmaterial

Daneben haben auch Größen wie die Diffusionskoeffizienten in der mobilen und stationären Phase, die Temperatur oder das Detektorvolumen in der Flüssigchromatographie eine große Bedeutung für die Trennleistung.

Die von van Deemter entwickelte dynamische Theorie stellt im Prinzip eine Erweiterung des theoretischen Trennstufenmodells unter Einbeziehung von nicht-idealen Randbedingungen dar [14]. Folgende Annahmen werden gemacht:

- Keine spontane und ungehemmte Einstellung von Gleichgewichten
- Verzögerter Massentransport in der stationären und mobilen Phase
- Keine über den Säulenquerschnitt homogene Geschwindigkeit der mobilen Phase
- Auftreten von Streudiffusion und Ausbildung von Kanälen in der stationären Phase
- Longitudinaldiffusion unabhängig von der Geschwindigkeit der mobilen Phase und direkt proportional zur Verweilzeit auf der Trennstrecke

Der Zusammenhang zwischen den genannten dynamischen Effekten und der theoretischen Trennstufenhöhe wird durch die Van-Deemter-Gleichung hergestellt.

$$(2-11) \quad \text{HETP} = A + \frac{B}{u} + C \cdot u$$

Die drei Terme A, B und C hängen dabei in unterschiedlicher Weise von der Strömungsgeschwindigkeit u der mobilen Phase ab. Die Terme A und B beschreiben den gesamten Massentransport durch die stationäre Phase, während der Term C durch Störungen bei der Gleichgewichtseinstellung zwischen mobiler und stationärer Phase bestimmt wird.

Durch den **Term A** wird die Streudiffusion (Eddy-Diffusion) beschrieben, welche aufgrund eines Mehrwege-Effektes als eine Ursache für die Bandenverbreiterung anzusehen ist. Dieser auch Packungsfaktor genannte Term ist von der linearen Geschwindigkeit u der mobilen Phase zumindest in erster Näherung unabhängig. Für den Term A gilt folgende Beziehung:

$$(2-12) \quad A = 2 \cdot \lambda \cdot d_p$$

In Gleichung (2-12) ist d_p der mittlere Teilchendurchmesser in der stationären Phase, λ kennzeichnet die statistische Unregelmäßigkeit der Packung, welche möglichst homogen sein und aus uniformen Teilchen bestehen sollte.

Der **Term B** beschreibt die Longitudinaldiffusion in oder entgegen der Strömungsrichtung der mobilen Phase. Er ist insbesondere bei Verwendung von Kapillarsäulen in der Gaschromatographie (GC) von Bedeutung, da die Diffusionskoeffizienten in Gasen um 4 bis 5 Dekaden größer sind als in Flüssigkeiten [4]. B berechnet sich als Produkt aus dem Diffusionskoeffizienten in der mobilen Phase D_M und dem Labyrinthfaktor γ , welcher die Porosität der stationären Phase beschreibt.

$$(2-13) \quad B = 2 \cdot \gamma \cdot D_M$$

Da die Bedeutung der Diffusion mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase abnimmt, ist B umgekehrt proportional zu u.

Der **Term C** wird als Massenübergangsterm bezeichnet. Der verzögerte Massentransfer zwischen mobiler und stationärer Phase hat zumeist den größten Anteil an der Bandenverbreiterung. Die Störungen in der Gleichgewichtseinstellung zwischen mobiler und stationärer Phase werden mit zunehmendem u größer, weshalb sich eine direkte Proportionalität zur linearen Fließgeschwindigkeit ergibt. Die Verzögerungen im Massentransfer resultieren aus den im Vergleich zur mobilen Phase sehr kleinen Diffusionskoeffizienten D_S in der stationären Phase, weshalb Teilchen, die sich gerade in den Poren der stationären Phase aufhalten, hinter dem Peakmaximum, welches sich mit der mobilen Phase weiterbewegt, zurückbleiben. Durch kurze Diffusionswege und schnelle Austauschvorgänge läßt sich der Term C deutlich verringern. Dies kann über eine Lokalisierung der Poren vor allem an der Oberfläche erfolgen, die so nur wenig in das Innere der stationären Phase hineinreichen. Der Massenübergangsterm C berechnet sich wie folgt:

$$(2-14) \quad C = \frac{16 \cdot k'}{\pi \cdot (1 + k')} \cdot \frac{dp^2}{D_S}$$

Die graphische Darstellung der Van-Deemter-Gleichung ergibt eine hyperbelartige Kurve, in deren Minimum sich die Fließgeschwindigkeit u für die minimale Bodenhöhe (maximale Trennstufenzahl) bestimmen läßt (Abbildung 2-3).

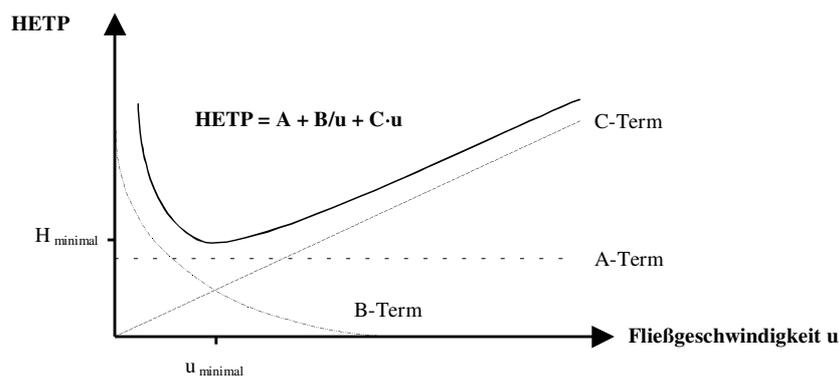


Abbildung 2-3.

Graphische Darstellung der Van-Deemter-Gleichung [4].

Auch die dynamische Theorie geht letztendlich von idealisierten Voraussetzungen aus. Im Realfall sind die drei Terme A, B und C nur in erster Näherung unabhängig voneinander, wobei es zusätzlich einen Einfluß der Fließgeschwindigkeit u auf die Streudiffusion (Term A) gibt. Der Term C läßt sich in die Terme C_M und C_S differenzieren, die den Massentransfer in der mobilen Phase (C_M) bzw. zur stationären Phase und zurück beschreiben (C_S). Daher ist die ursprüngliche Van-Deemter-Gleichung in zahlreichen Anwendungsfällen für die HPLC, GC und die TLC modifiziert worden [15,16,17].

2.3 Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC)

Die Hochleistungsflüssigchromatographie HPLC (High Performance Liquid Chromatography) ist als Oberbegriff für zahlreiche moderne flüssigchromatographische Trennverfahren zu betrachten. Sie läßt sich auf die verschiedensten Substanzklassen anwenden und zeichnet sich durch eine exzellente analytische Leistungsfähigkeit aus. Die HPLC, in die auch die Ionenchromatographie (IC) eingegliedert werden kann, ist damit die wichtigste Trennmethode in der modernen Analytik [4,17].

Die HPLC stellt eine konsequente Weiterentwicklung der klassischen Flüssigchromatographie (Liquid Chromatography, LC) dar. In der klassischen LC, von Tswett im Jahre 1906 eingeführt [18], wurden Glassäulen mit 1 bis 5 cm Durchmesser und einer Länge von bis zu 500 cm verwendet, die mit Trennphasen von 150 bis 200 µm Partikelgröße gefüllt waren [17]. Trennungen auch einfacher Stoffgemische dauerten bei mäßiger Trennleistung oft mehrere Stunden. Aufgrund des in der Folgezeit entwickelten Verständnisses der Chromatographie (Gleichung 2-11) wurde deutlich, daß eine Leistungssteigerung nur durch eine drastische Verringerung des Partikeldurchmessers in der stationären Phase möglich war, was allerdings völlig neue Anforderungen an das chromatographische Equipment stellte.

Seit etwa 1970 steht eine spezielle und leistungsfähige Gerätetechnik zur Verfügung, die in der Lage ist, die hohen Gegendrucke von 10 bis 50 MPa zu bewältigen, welche bei Verwendung von Packungsmaterialien mit einem Durchmesser von 3 bis 10 µm und Trennsäulen von 125 bis 250 x 4 mm ID auftreten können.

Die HPLC hat sich aufgrund der drastischen Miniaturisierung zu einer rein analytischen Trennmethode entwickelt, wohingegen die klassische LC heute praktisch nur noch für präparative Zwecke angewendet wird. Die Vorteile der HPLC gegenüber der klassischen LC sind dabei vor allem:

- Exzellente chromatographische Effizienz
- Kontinuierliche Arbeitsweise
- Online-Detektion der getrennten Substanzen
- Hohe Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit
- Nutzung der Retentionszeit zur qualitativen Identifizierung von Stoffen
- Kurze Analysenzeiten

Ein HPLC-System besteht unabhängig vom Einsatzgebiet im wesentlichen aus vier Komponenten [3]:

- Hochleistungspumpe mit Vorrat für die mobile Phase (Eluent)
- Injektor (Probenaufgabe)
- Trennsäule
- Detektionssystem (inklusive Datenaufnahme und -verarbeitung)

Die Pumpe ist neben der Trennsäule das Kernstück eines jeden HPLC-Systems. Sie muß in der Lage sein, den Eluenten möglichst konstant und pulsationsfrei auch gegen hohe Staudrucke zu fördern. Diese machen auch die Verwendung eines speziellen Schleifen-Injektors zur Probenaufgabe notwendig. Üblich ist ein 6-Wege-Ventil, das in der Lage ist, die Probe unter Normaldruck in einer Schleife mit definiertem Volumen aufzunehmen und in das unter hohem Druck stehende HPLC-System zu überführen. Die Zusammensetzung der mobilen Phase muß wie die Art der Trennsäule an die analytische Fragestellung angepaßt werden. Dies trifft ebenso auf die Auswahl des Detektionssystems zu. Die Datenaufnahme und -verarbeitung erfolgt heute ausschließlich computergesteuert. Je nach Problemstellung läßt sich dieser grundlegende Aufbau einer HPLC-Apparatur nahezu beliebig erweitern.

2.3.1 Trennprinzipien

Die HPLC läßt sich anhand der verschiedenen physikalisch-chemischen Wechselwirkungen zwischen den Substanzen in einer Probe und der stationären Phase differenzieren. Obwohl im Realfall meist mehrere Mechanismen für eine erfolgreiche Trennung verantwortlich sind [3], ist eine grobe Klassifizierung nach folgenden grundlegenden Trennmechanismen möglich [4]:

- Adsorption
- Verteilung
- Größenausschluß
- Affinität
- Ionenaustausch
- Ionenpaarbildung
- Ionenausschluß

Die **Adsorptionschromatographie** ist definiert durch Grenzflächenreaktionen, bei denen flüssige oder gasförmige Stoffe an einer festen Phase angereichert werden. Zur qualitativen und quantitativen Beschreibung von Adsorptionsprozessen existieren verschiedene Modelle, wobei an dieser Stelle auf die einschlägige Literatur der Physikalischen Chemie verwiesen sei [19,20]. In der Anwendung lassen sich zwei Ausführungstechniken unterscheiden. Bei der Normalphasen-Chromatographie (NPC) ist die stationäre Phase meist ein Silicagel und damit wesentlich polarer als das Laufmittel (Kohlenwasserstoffe). In der Umkehrphasenchromatographie (Reversed-Phase-Chromatography, RPC) sind die Verhältnisse genau entgegengesetzt. Aus praktischen Gründen, welche vor allem die Handhabung der Eluenten betreffen, wird heute fast nur noch die RPC eingesetzt [3,17].

Bei der **Verteilungschromatographie** ist die stationäre Phase eine mit der mobilen Phase nicht mischbare Flüssigkeit. Die Trennung beruht auf den unterschiedlichen Löslichkeiten der Analyten in beiden Phasen. Dabei gilt im Idealfall das Nernst'sche Verteilungsgesetz [4]. Dieser Trennmechanismus spielt vor allem in der Gaschromatographie eine bedeutende Rolle, wenn mit Trennflüssigkeiten beschichtete Kapillaren als stationäre Phasen verwendet werden. Verteilungschromatographie kann auch in der HPLC vorliegen, wenn mit unpolaren Kohlenwasserstoffen modifizierte Silicagele, z.B. sogenannte Octadecyl-Phasen, als Trennmaterialien zum Einsatz kommen.

Die **Größenausschlußchromatographie**, auch Size-Exclusion-Chromatography (SEC) genannt, ermöglicht eine Trennung nach der Molekülgröße aufgrund von Siebeffekten. Als stationäre Phasen werden Silicagele oder organische Polymerharze mit definierter Porenstruktur verwendet. Kleinere Analyten können in die Poren diffundieren und werden retardiert. Mit zunehmender Molekülgröße wird eine Wechselwirkung mit den Poren immer unwahrscheinlicher, bis ab einer bestimmten Größe Moleküle ganz ausgeschlossen werden und praktisch im Totvolumen eluieren. Die SEC findet vor allem in der Polymer- und Bioanalytik breite Anwendung.

Die **Affinitätschromatographie** ermöglicht die Trennung von Stoffgemischen durch selektive oder spezifische Wechselwirkungskräfte. Vor allem bei Enzymen und ihren Substraten beobachtet man hochspezifische Wechselwirkungen, ebenso zwischen Antikörpern und Antigenen (Schlüssel-Schloß-Prinzip). In der Praxis werden Enzyme oder Antikörper auf einer stationären Phase chemisch immobilisiert. Befindet sich nun ein entsprechendes Substrat oder Antigen in der Probe, so wird dieses mit extremer Selektivität retardiert. Daher ist die Bioaffinitätschromatographie im Bereich der Wirkstoffanalytik (Pharmakologie) ein unverzichtbares Verfahren.

Die **Ionenaustauschchromatographie** (IC) wird ebenso wie die **Ionenpaar-** und **Ionenausschlußchromatographie** eingehender in Kapitel 2.4.3 behandelt.

2.3.2 Detektionssysteme

Zur Detektion von Substanzen stehen im Bereich der HPLC eine Reihe von unterschiedlichen Verfahren zur Verfügung, wobei die Wahl eines geeigneten Detektors im Hinblick auf die analytische Fragestellung erfolgen muß. Die Anforderungen an einen Detektor für die HPLC lassen sich wie folgt zusammenfassen [4,5]:

- Hohe Meßempfindlichkeit und kurze Ansprechzeiten
- Proportionalität des Meßsignals zur Analytkonzentration (großer linearer Bereich)
- Geringe Veränderung der Basislinie (Drift)
- Geringes Eigenrauschen
- Möglichst kleines Eigenvolumen zur Verminderung der Bandenverbreiterung

Allgemein werden selektive und nicht selektive Detektoren unterschieden. Während ein selektiver Detektor direkt auf eine Eigenschaft des Analyten anspricht, reagieren unselektive Detektoren auf eine durch den Analyten hervorgerufene Änderung einer physikalischen Eigenschaft des gesamten Elutionssystems. Da sich die Detektoren zur Verwendung mit der Ionenchromatographie im Prinzip nicht von denen für die ‚konventionelle‘ HPLC unterscheiden, werden die wichtigsten Detektionssysteme in diesem Abschnitt genannt, wobei auf bestimmte Besonderheiten im Zusammenhang mit der Ionenanalytik hingewiesen wird.

Die spektralphotometrische oder **UV/VIS-Detektion** ist aufgrund ihres sehr großen Anwendungsbereiches in der HPLC die wichtigste Detektionsvariante, da nahezu alle organische Moleküle über chromophore Gruppen verfügen, die im UV- oder im VIS-Bereich zu absorbieren vermögen. Voraussetzung ist, daß der verwendete Eluent im betreffenden Wellenlängenbereich keine Absorption zeigt. Bei einer direkten Detektion im Absorptionsmaximum eines Analyten ist die UV/VIS-Detektion praktisch selektiv. Substanzen, die im betrachteten Wellenlängenbereich nur eine geringe oder gar keine Absorption zeigen, können indirekt bestimmt werden, indem man im Absorptionsmaximum des Elutionssystems mißt. Im Bereich der Analytik anorganischer Ionen spielt die UV/VIS-Detektion eine geringere Rolle. Während von den einfachen Anionen nur Analyten wie Nitrat, Bromid oder Iodid absorbieren, sind wichtige Analyten wie Fluorid, Sulfat oder Phosphat nur indirekt zugänglich [21]. Viele Kationen absorbieren überhaupt nicht, aber insbesondere multivalente und Übergangsmetalle können in einer Nachsäulenderivatisierung mit Chelatbildnern wie 4-(2-Pyridylazo)-Resorcinol (PAR) oder Tiron umgesetzt werden, wodurch farbige Komplexe entstehen [22,23,24]. Redoxaktive Analyten wie Bromat und andere Oxohalogenid-Ionen können durch eine Nachsäulenreaktion mit einem elektrochemisch aktiven Indikator der UV/VIS-Detektion zugänglich gemacht werden [25].

Die **Fluoreszenzdetektion** ist sehr empfindlich und immer dann möglich, wenn Analyten zur Fluoreszenz angeregt werden können, was vor allem bei organischen Verbindungen mit ausgedehnten π -Elektronensystemen der Fall ist. Typische Anwendungen liegen daher im Bereich der medizinischen bzw. organischen Analytik. Im Zusammenhang mit der Ionenchromatographie wird die Fluoreszenzdetektion in einigen Spezialfällen angewandt, da nur besondere Ionen wie Ce^{3+} direkt zugänglich sind und nicht fluoreszierende Ionen erst nach einer Derivatisierung detektiert werden können [26,27]. Die Entwicklung von Elutionssystemen für diese Detektionsmethode ist wegen ihrer starken Anfälligkeit gegen Störungen durch Verunreinigungen sehr schwierig [28,29]. Weiterhin ist der lineare Bereich des Verfahrens aufgrund von Selbstabsorptionseffekten mit oft weniger als 2 Größenordnungen recht gering.

Die **Differentialrefraktometrie** ist eine weitere auf einem optischen Verfahren beruhende Detektionsmethode. Dieser Detektor wird auch RI-Detektor genannt (engl. Refractive Index). Er ist völlig unspezifisch und kann universell eingesetzt werden, da die Meßgröße eine vom Analyten bewirkte Änderung des Brechungsindex des reinen Eluenten ist. Allerdings resultiert daraus auch aufgrund der

starken Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex eine große Anfälligkeit gegenüber Störungen. Das Verfahren ist, absolute Temperaturkonstanz vorausgesetzt, über drei Größenordnungen linear [30,31]. Da einfache anorganische Ionen einen extrem niedrigen Brechungsindex besitzen, können diese nur indirekt unter Verwendung eines mit stark brechenden Verbindungen versetzten Eluenten bestimmt werden.

Die **Leitfähigkeitsdetektion** oder auch konduktometrische Detektion ist für ionische Verbindungen die am häufigsten verwendete Methode. Sie wird daher vor allem im Zusammenhang mit der Ionenchromatographie benutzt, wo sie einen Anteil von etwa 55 % stellt [21]. Die Leitfähigkeitsdetektion ist ein unselektives Detektionsprinzip, wobei auch in diesem Fall direkte und indirekte Bestimmungen möglich sind. Da in der Ionenchromatographie wässrige Elektrolyte als Laufmittel verwendet werden, muß der Detektor auf die relativ geringe, durch die Analyt-Ionen verursachte Veränderung der Gesamtleitfähigkeit des Eluenten ansprechen. Durch die Verwendung sogenannter Suppressionstechniken (vergl. Kapitel 4) kann die Eigenleitfähigkeit bestimmter Eluenten drastisch reduziert werden, wodurch eine deutliche Empfindlichkeitsteigerung erreicht wird. Andernfalls können bei der zumeist verwendeten direkten Detektion nur Eluenten mit einer sehr geringen Eigenleitfähigkeit verwendet werden.

Die **elektrochemische Detektion** kann im Prinzip auf alle Verbindungen angewendet werden, die leicht reduzierbare oder oxidierbare funktionelle Gruppen tragen. Der **amperometrische Detektor** ist die wichtigste Variante. Bei ihm wird zwischen einer Arbeits- und einer Referenzelektrode eine bestimmte Spannung angelegt. Passiert nun ein elektrochemisch aktiver Analyt die Meßstrecke, dessen Halbstufenpotential mit der angelegten Spannung übereinstimmt, fließt ein Strom, der das Meßsignal darstellt. Die Amperometrie ist sehr empfindlich, wobei der Stoffumsatz nur etwa 10 % beträgt [32]. Im Bereich der Ionen-Analytik lassen sich neben einigen Kationen (Fe^{3+} , Co^{2+}) vor allem Anionen wie Nitrit, Nitrat, Thiosulfat sowie Halogene und Pseudohalogene bestimmen [33,34]. Die wichtigsten Anwendungsfälle liegen jedoch in der Analytik von Zuckern mittels Anionenchromatographie und in der klinischen Analytik [35]. Der **coulometrische Detektor** liefert aufgrund einer anderen Arbeitsweise einen quantitativen Stoffumsatz [36], woraus allerdings keine gesteigerte Empfindlichkeit resultiert.

Bei der **potentiometrischen Detektion** wird mit ionensensitiven Elektroden gearbeitet, die teilweise eine sehr hohe Selektivität besitzen [37]. Die Sensoren müssen trotz ihrer notwendigen starken Miniaturisierung zuverlässig arbeiten können, was in der Praxis immer noch Probleme bereitet. Daher bleibt die Anwendung der potentiometrischen Detektion, insbesondere in der Ionenchromatographie, bisher auf wenige Spezialfälle beschränkt [21].

Die sogenannten **Kopplungstechniken** stellen die Verbindung eines chromatographischen Systems mit einer eigenständigen Analysenmethode, zumeist spektrometrische Verfahren, dar [4,17]. Diese Verfahren haben in den letzten Jahren deutlich an Bedeutung gewonnen. Während im Bereich der Gaschromatographie Kopplungen mit der Massenspektrometrie (GC-MS) wohl etabliert sind, bereitet die Kopplung der HPLC mit spektrometrischen Verfahren größere technische Probleme. Für die klassische HPLC, also der Analytik von organischen Verbindungen, stehen heute Kopplungen mit der Massenspektrometrie (LC-MS), der IR-Spektroskopie (LC-FTIR) und der Kernresonanzspektroskopie (LC-NMR) zur Verfügung [17]. Für die Ionenchromatographie (IC) finden insbesondere leistungsfähige atomspektrometrische Detektoren Verwendung [38]. Beispiele sind die Atomemission und die Massenspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma (IC-ICP-AES,MS), welche aufgrund ihrer Elementspezifität und Empfindlichkeit ausgezeichnete Leistungsdaten liefern. Daher werden solche Kopplungen trotz der vergleichsweise hohen Anschaffungskosten im Bereich der Spezies- und Ultrapurenanalytik von Elementen angewendet [39-44].

2.4 Ionenaustauschchromatographie (IC)

2.4.1 Terminologie und Einordnung in die HPLC

Wie bereits in Kapitel 2.3.1 angedeutet, stellt die Ionenaustausch- oder Ionenchromatographie (IC) eine Untergruppe der HPLC dar. Laut IUPAC ist die Ionenaustauschchromatographie wie folgt definiert [1,2]:

„Bei der Ionenaustauschchromatographie beruht die Trennung auf Unterschieden in den Ionenaustauschaffinitäten der einzelnen Analyten. Wenn anorganische Ionen getrennt und mit Leitfähigkeitsdetektoren oder durch indirekte UV-Detektion nachgewiesen werden, bezeichnet man dies auch als Ionenchromatographie“.

Diese Definition ist aus verschiedenen Gründen unglücklich gewählt. Die Detektionstechnik sollte unabhängig vom vorliegenden Trennmechanismus betrachtet werden. Außerdem ist eine Beschränkung des Begriffes ‚Ionenchromatographie‘ auf anorganische Ionen nicht nachvollziehbar, da in der Praxis mit einem gegebenen System oft sowohl organische wie auch anorganische Ionen gleichzeitig getrennt und identifiziert werden können.

Besser geeignet zur Definition der Ionenchromatographie ist eine ältere, allgemeinere Definition, die auf Schwedt zurückgeht [45,46]:

„Die Ionenchromatographie umfaßt alle schnellen flüssigkeitschromatographischen Trennungen von Ionen in Säulen in Online-Kopplung mit Detektion und Quantifizierung in einem Durchflußdetektor.“

Diese Definition charakterisiert die Ionenchromatographie unabhängig von Trennmechanismus und Detektion, grenzt sie aber gleichzeitig vom klassischen Ionenaustausch ab.

2.4.2 Entwicklung und Bedeutung der Ionenchromatographie

Die Ionenchromatographie stellt prinzipiell eine direkte Weiterentwicklung der klassischen Ionenaustauschchromatographie zu einem leistungsfähigen Trenn- und Bestimmungsverfahren dar. Die klassische Ionenaustauschchromatographie wurde und wird mit Ionenaustauschern auf der Basis von gelartigen Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymeren (PS-DVB) oder modifizierten Silicagelen durchgeführt [47]. Wie in der herkömmlichen LC, hatten die Packungsmaterialien einen Durchmesser von 100 bis 200 μm , die Trennsäulen von bis zu 20 mm. Die hohe Funktionalisierung des Materials, bis zu 5 mMol Austauschgruppen pro Gramm, machte extrem konzentrierte Eluenten erforderlich. Die Trennungen dauerten lange und waren aufgrund der mangelhaften Leistungsfähigkeit der stationären Phasen wenig effizient. Das Säuleneluat mußte fraktioniert gesammelt und untersucht werden.

Der Schritt zu einer modernen Analystechnik erforderte daher die Lösung zweier entscheidender Probleme: Die Entwicklung sowohl neuer stationärer Phasen als auch eines kontinuierlich arbeitenden Detektionssystems.

Beide Probleme wurden Mitte der siebziger Jahre gelöst, als Small et al. ihr neuartiges chromatographisches System zur Trennung von Ionen vorstellten [48]. Sie führten sogenannte pelliculare Ionenaustauscher ein (vergl. Kapitel 3.1), die sich sowohl in Ihrem Durchmesser ($<40 \mu\text{m}$) als auch in ihrem prinzipiellen Aufbau von den bisher verwendeten stationären Phasen unterscheiden und durch einen extrem schnellen Massentransfer sowie kurze Diffusionswege gekennzeichnet sind. Die Austauschkapazität dieser Materialien ist mit einigen $\mu\text{Mol/g}$ relativ niedrig, weshalb niedrig konzentrierte Eluenten verwendet werden können, die durch eine chemische Unterdrückung (Suppression) des Eluenten (vergl. Kapitel 4) nur eine sehr geringe Eigenleitfähigkeit besitzen. Daher konnte von Small et al. die Leitfähigkeitsdetektion als universellstes Verfahren zur Online-Bestimmung von

Ionen nach chromatographischer Trennung etabliert werden. Der Begriff ‚Ionenchromatographie‘ war zunächst auf die genannten Charakteristika beschränkt und patentrechtlich geschützt.

Heute umfaßt der Begriff ‚Ionenchromatographie‘ alle Trennungen ionischer Spezies innerhalb der HPLC und Online-Detektion und ist somit von apparativen Limitierungen weitgehend befreit [49]. Die IC hat sich wegen der mittlerweile vielfältigen Auswahl an Trennsäulen, Elutionssystemen und Detektoren vor allem in der Anionen-Analytik zur Methode der Wahl entwickelt [45]. Grund hierfür ist, daß für Anionen nur wenige Trennungsgänge existieren, die in der Praxis kaum sinnvoll zu verwenden sind. Gravimetrische und volumetrische Verfahren sind durch ihre Empfindlichkeit und ihre Selektivität limitiert. Auch die stürmische Entwicklung der Gaschromatographie ab 1965 brachte für Anionen keine großen Vorteile, da die nichtflüchtigen Ionen zunächst derivatisiert werden müssen und die Empfindlichkeit nicht den heutigen Anforderungen an die Spurenanalytik gerecht wird [50,51]. Für die Kationenanalytik existieren leistungsfähige atomspektrometrische Alternativen zur IC, z.B. die ICP-AES/MS, so daß der Stellenwert der Kationenchromatographie verglichen zur Anionenchromatographie wesentlich geringer ist. Im Bereich der Analytik der Alkali- und Erdalkalimetalle sowie bei der Bestimmung von Ammonium-Stickstoff (Trinkwasseranalytik) hat die Kationenchromatographie aber eine gewisse Bedeutung. Bei der Speziierung von ionischen Verbindungen ist die IC in Verbindung mit elementspezifischen Detektoren unverzichtbar [43]. Einen guten Überblick über die Anwendungen der IC in den verschiedensten Bereichen der Analytik geben die Werke von Haddad et al. und Weiß [21,52].

2.4.3 Trennmechanismen

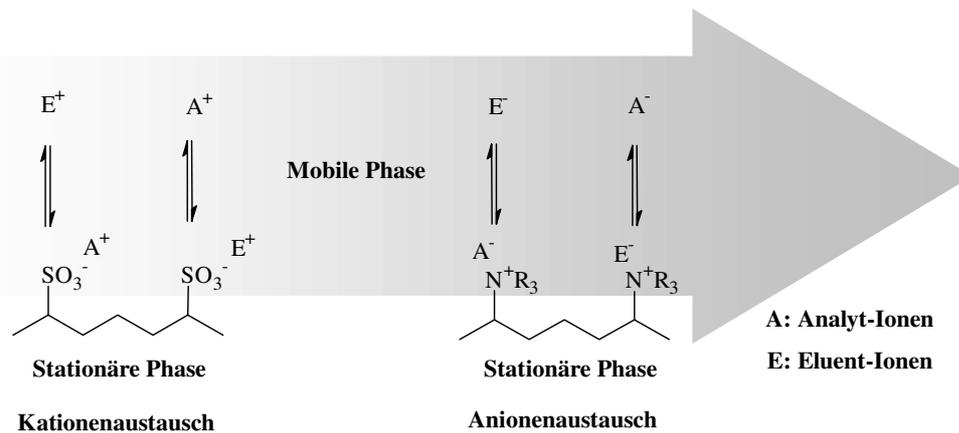
Als Trennprinzipien wirken in der Ionenchromatographie:

- Ionenaustausch
- Ionenpaarbildung
- Ionenausschluß

Die chromatographische Methode wird durch den überwiegend vorliegenden Trennmechanismus definiert. Die Ionenaustauschchromatographie wird dabei heute vereinfacht Ionenchromatographie (IC) genannt, wobei die Ionenpaarchromatographie, auch als Ion-Interaction-Chromatography (IIC) bezeichnet, und die Ionenausschlußchromatographie (IEC, Ion Exclusion Chromatography) als speziellere Anwendungen gelten. In der Praxis wird man aber auch in der ‚reinen‘ Ionenchromatographie alle drei Trennmechanismen anfinden, wobei daneben auch Adsorptions- und Größenausschlußeffekte eine zum Teil erhebliche Rolle spielen können [21]. Die drei Trennmechanismen werden nachfolgend kurz diskutiert.

2.4.3.1 Ionenaustausch

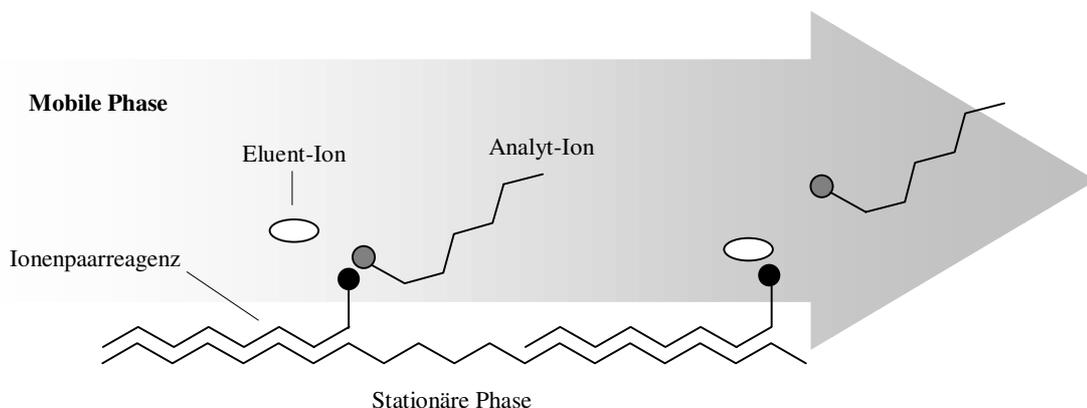
Die Ionenchromatographie (IC) beruht auf einer stöchiometrisch verlaufenden chemischen Reaktion zwischen Ionen in einer Lösung und einem üblicherweise festen Stoff, der funktionelle Gruppen trägt und Ionen aufgrund elektrostatischer Kräfte fixieren kann. In der Kationenchromatographie sind dies im einfachsten Fall Sulfonsäuregruppen, in der Anionenchromatographie quartäre Ammoniumgruppen. Zwischen beiden Phasen können Ionen gleichsinniger Ladung theoretisch völlig reversibel ausgetauscht werden. Der Prozeß des Ionenaustausches führt zu einem Gleichgewichtszustand. Auf welcher Seite dieses Gleichgewicht liegt, hängt von der Affinität der beteiligten Ionen zu den funktionellen Gruppen der stationären Phase ab. Abbildung 2-4 zeigt schematisch die Austauschvorgänge für Kationen und Anionen. Dabei werden die Analyt-Ionen mit A bezeichnet, die mit diesen um die Austauschplätze konkurrierenden Eluent-Ionen mit E.

**Abbildung 2-4.**

Schematische Darstellung des Ionenaustauschprozesses in der Ionenchromatographie [4]. Links: Kationenaustausch, rechts: Anionenaustausch.

2.4.3.2 Ionenpaarbildung

Mit Hilfe der Ionenpaarchromatographie (engl. Ion Interaction Chromatography, IIC) können die gleichen Analyten getrennt werden wie mit der Ionenchromatographie, wobei der Trennmechanismus jedoch ein völlig anderer ist. Als stationäre Phasen werden die aus der Verteilungschromatographie bekannten, völlig unpolaren Reversed-Phase-Materialien verwendet (vergl. Kapitel 2.3.1). Da nur unpolare Wechselwirkungen möglich sind, wird dem Eluenten ein sogenanntes Ionenpaarreagenz zugefügt. Dies sind im allgemeinen anionische oder kationische Tenside, z.B. Tetraalkylammonium-Salze oder n-Alkylsulfonsäuren, die in der präparativen Chemie auch als Phasentransferkatalysatoren eingesetzt werden [53,54]. Die Ionenpaarreagenzien können mit den Analyt-Ionen, die eine entgegengesetzte Ladung tragen müssen, ein ungeladenes Ionenpaar bilden, welches an der stationären Phase durch hydrophobe Wechselwirkungen adsorbiert werden kann. Aufgrund der Bildungskonstanten der Ionenpaare und ihrer unterschiedlich starken Adsorption ist eine Stofftrennung möglich. Über die genauen mechanistischen Vorgänge auf der stationären Phase gibt es verschiedene Modellvorstellungen [21]. Abbildung 2-5 zeigt vereinfacht das statische Ionenaustausch-Modell, bei dem angenommen wird, daß es erst nach Adsorption des Ionenpaarreagenzes an der stationären Phase zu Wechselwirkungen mit den Analyten kommt.

**Abbildung 2-5.**

Schematische Darstellung des statischen Ionenaustausch-Modells in der Ionenpaarchromatographie (IIC) [4]. Das Trennprinzip gilt sowohl für Anionen als auch für Kationen.

2.4.3.3 Ionenausschluß

Die Ionenausschlußchromatographie (IEC) dient vor allem zur Trennung von schwachen Säuren oder Basen [21,52]. Den größten Stellenwert besitzt die IEC bei der Analytik von schwachen Säuren wie Carbonsäuren, Kohlenhydraten, Phenolen oder Aminosäuren. Abbildung 2-6 zeigt das Trennprinzip der IEC am Beispiel einer Carbonsäure R – COOH.

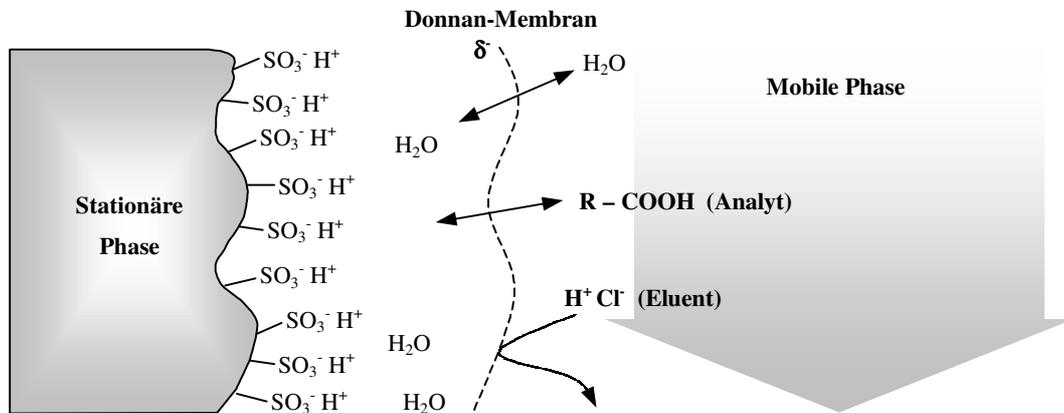


Abbildung 2-6.

Der Donnan-Ausschluß als Trennprinzip in der Ionenausschlußchromatographie (IEC) [4].

Als Trennmateriale wird in Abbildung 2-6 ein vollständig sulfonierter Kationenaustauscher verwendet, dessen Sulfonsäuregruppen mit Protonen als Gegen-Ionen elektrisch neutral sind. Bei wässrigen Eluenten sind die funktionellen Gruppen hydratisiert. Die Hydrathülle wird durch eine (gedachte) negativ geladene Membran (Donnan-Membran) begrenzt. Sie ist nur für ungeladene, nicht dissoziierte Moleküle wie Wasser passierbar. Organische Carbonsäuren können getrennt werden, wenn starke Mineralsäuren wie Salzsäure als Laufmittel verwendet werden. Aufgrund der niedrigen Säurekonstanten (pK_S -Werte) der Carbonsäuren liegen diese im stark sauren Eluenten nahezu vollständig undissoziiert vor. Sie können die Donnan-Membran durchqueren und an der stationären Phase adsorbieren, während die Chlorid-Ionen der vollständig dissoziierten Salzsäure ausgeschlossen werden. Die Trennung von Carbonsäuren erfolgt letztlich aufgrund ihrer unterschiedlichen pK_S -Werte. Die Trennung schwacher Basen, welche in der Praxis nicht sehr verbreitet ist, erfolgt unter genau entgegengesetzten Bedingungen mit stark basischen Anionenaustauschern und Alkalilaugen als Eluenten.

2.4.4 Thermodynamische Aspekte des Ionenaustauschprozesses

Wie bereits in Kapitel 2.3.4.1 erwähnt, bestehen Ionenaustauscher im Normalfall aus festen Phasen, an deren Oberfläche ionische Gruppen fixiert sind. Aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung befindet sich immer ein entgegengesetzt geladenes Gegen-Ion in der Nähe der funktionellen Gruppe. Das Gegen-Ion stammt aus dem Laufmittel und wird deshalb auch als Eluent-Ion bezeichnet.

Wird eine Probe aufgegeben, die zwei Analyt-Ionen A^- und B^- enthält, so verdrängen diese kurzzeitig die Eluent-Ionen E^- und werden an der fixierten Ladung zurückgehalten, bevor sie ihrerseits wieder durch das Eluent-Ion ausgetauscht werden. Für die Anionenchromatographie ergeben sich damit folgende reversiblen Gleichgewichte:



Durch die unterschiedlichen Affinitäten von A^- und B^- zu den funktionellen Gruppen ist eine Trennung der Komponenten möglich. Die Gleichgewichtskonstante K wird auch Selektivitätskoeffizient genannt und berechnet sich für das Anion A^- wie folgt:

$$(2-17) \quad K_A = \frac{[\text{Harz} - N^+R_3 A^-] \cdot [E^-]}{[\text{Harz} - N^+R_3 E^-] \cdot [A^-]} = \frac{[A^-]_s \cdot [E^-]_M}{[E^-]_s \cdot [A^-]_M}$$

Unter der Voraussetzung, daß die Konzentration der Eluent-Ionen normalerweise um mehrere Größenordnungen höher ist als die der Analyt-Ionen, kann $[E^-]$ in mobiler und stationärer Phase als konstant betrachtet werden. Damit lassen sich der Verteilungskoeffizient D_A (Gleichung 2-1) und der Retentionsfaktor k'_A (Gleichung 2-4) berechnen. Derartige Berechnungen sind aber strenggenommen nur dann zulässig, wenn die Konzentrationen in Gleichung 2-17 den Aktivitäten entsprechen, was nur bei unendlicher Verdünnung der Fall ist [19]. Die Aktivitäten der Ionen in der stationären Phase sind prinzipiell nicht zugänglich [21,52]. Für die am häufigsten eingesetzten Ionenaustauscher geringer Kapazität, die nur mit sehr verdünnten Elektrolyten als Laufmittel verwendet werden können, behilft man sich mit der Vernachlässigung der Aktivitäten. Diese sehr grobe Näherung trifft für Packungsmaterialien mit höherer Kapazität ($> 200 \text{ mMol/g}$) und konzentriertere Eluenten nicht mehr zu, bei denen sich deutliche Abweichungen vom ‚idealen‘ Verhalten zeigen.

Gerade in der Ionenchromatographie werden neben dem reinen Ionenaustausch, der eine stöchiometrisch verlaufende chemische Reaktion darstellt, sogenannte sekundäre Wechselwirkungen beobachtet, von denen die Adsorption, neben Ionen- und Größenausschluß, die größte Bedeutung hat. Insbesondere die auf organischen Polymer-Harzen basierenden stationären Phasen haben einen starken Reversed-Phase-Charakter. Drastisch ausgedrückt handelt es sich bei solchen Materialien um RP-Trennsäulen, auf denen einige Austauschgruppen lokalisiert sind. Dadurch können bestimmte Analyten, insbesondere solche, die über einen größeren Kohlenwasserstoffanteil im Molekül verfügen, starke hydrophobe Wechselwirkungen mit der stationären Phase eingehen. Auch bei weichen und polarisierbaren anorganischen Analyten wie Nitrat oder Bromid können starke Adsorptionseffekte auftreten. In manchen Fällen beruht die Trennung solcher Ionen fast ausschließlich auf Adsorption. Einige Anionen wie Perchlorat adsorbieren abhängig von der Konzentration so stark auf dem unpolaren organischen Grundgerüst, daß sich solche Phasen wie dynamische Ionenaustauscher verhalten bzw. sich ihre Polarität drastisch verändert [57]. Für Iodid ließ sich schon frühzeitig spektroskopisch ein Ladungstransfer auf das aromatische Polymer-Grundgerüst nachweisen [58]. Derartige Adsorptionseffekte können thermodynamisch charakterisiert werden. Die Adsorption ionischer Verbindungen auf unpolaren Phasen kann mit den Modellvorstellungen von Langmuir und Stern-Gouy-Chapman (SGC-Theorie) beschrieben werden, ist aber sehr kompliziert und für die chromatographische Praxis nur in Ausnahmefällen sinnvoll, da viele Größen auf Näherungen beruhen oder starke Vereinfachungen gemacht werden [57,59].

Betrachtet man hingegen nur die nicht-ionischen Wechselwirkungen, so kann der Retentionsfaktor eines Analyten A auch als Funktion seiner freien Adsorptionseenthalpie $\Delta G_{M \rightarrow S}(A)$ und des Phasenvolumenverhältnisses Φ von stationärer und mobiler Phase beschrieben werden [60]:

$$(2-18) \quad \ln k' = - \frac{\Delta G_{M \rightarrow S}(A)}{RT} + \ln \Phi$$

Aus Gleichung 2-18 ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit der Adsorption, die experimentell genutzt werden kann [61]. Auch eine Bestimmung der Adsorptionseenthalpien von Ionen ist möglich [52]. Leider sind diese einfachen Modelle, ursprünglich zur Beschreibung von Gas-Flüssig- und Flüssig-Fest-Grenzflächen entwickelt, nicht ohne weiteres auf die Ionenchromatographie übertragbar.

2.5 Retentionsmodelle in der Anionenchromatographie

Vernachlässigt man sekundäre Wechselwirkungen wie Adsorption oder Größenausschluß, so wird in der Ionenchromatographie die Retention eines Analyten nur durch dessen Affinität zu den funktionellen Gruppen des Ionenaustauschmaterials bestimmt. Das Resultat eines Trennprozesses, das Chromatogramm, liefert zunächst bestimmte Grundgrößen wie Retentionszeit und -faktor, kann allerdings keine Aussagen über die zugrunde liegenden Prozesse auf molekularer Ebene machen. Mit Hilfe von Retentionsmodellen wird versucht, diese Lücke zu schließen und gleichzeitig Voraussagen über das Retentionsverhalten der beteiligten Analyten unter bestimmten chromatographischen Bedingungen zu treffen. Sind die resultierenden Modelle geeignet, die makroskopischen Beobachtungen zu erklären, kann z.B. ein Elutionssystem auf das jeweilige Trennproblem hin optimiert werden [62].

Die folgenden Betrachtungen beschränken sich auf die Anionenchromatographie, da sich die vorliegende Arbeit ausschließlich mit diesem Bereich befaßt. Alle Überlegungen können aber analog auf die Kationenchromatographie übertragen werden, wobei das für die Trennung von Übergangsmetall-Kationen wichtige Retentionsmodell unter Verwendung von Komplexbildnern an dieser Stelle nicht diskutiert wird, da es für die Anionenchromatographie keine Bedeutung hat.

2.5.1 Retentionsmodell für monoanionische Eluenten

Unter der Voraussetzung der Elektroneutralität ist der einfachste Ansatz für ein Retentionsmodell die gleichionische Verdrängung, bei der nur ein einziges Eluent-Ion E^{y-} mit einem Analyt-Anion A^{x-} um die funktionellen Gruppen der stationären Phase konkurriert [21,63,64]. Die Konzentration des Eluent-Anions E^{y-} ist dabei zeitlich konstant (isokratische Elution).

Die Austauschplätze der Trennsäule mit der Kapazität Q sind zu Beginn des chromatographischen Prozesses mit den Eluent-Anionen E^{y-} belegt. Wird eine Probe mit dem Analyt-Anion A^{x-} aufgegeben, so kommt es zwischen stationärer Phase (Index s) und mobiler Phase (Index m) zur Einstellung des folgenden Gleichgewichtes:



Das Gleichgewicht läßt sich durch eine thermodynamische Gleichgewichtskonstante beschreiben, wobei korrekterweise die Aktivitäten der beteiligten Ionen berücksichtigt werden müssen. Man erhält so für die thermodynamische Gleichgewichtskonstante:

$$(2-20) \quad K_{A,E} = \frac{[A_S^{x-}]^y \cdot [E_M^{y-}]^x \cdot \gamma_{A_S^{x-}}^y \cdot \gamma_{E_M^{y-}}^x}{[A_M^{x-}]^y \cdot [E_S^{y-}]^x \cdot \gamma_{A_M^{x-}}^y \cdot \gamma_{E_S^{y-}}^x}$$

Aus den in Kapitel 2.4.4 genannten Gründen werden die Aktivitäten der beteiligten Ionen in stationärer und mobiler Phase vernachlässigt und gleich Eins gesetzt [65].

Führt man nun für das Analyt-Anion A^{x-} zwei aus Kapitel 2.1 bekannte Größen ein, den Verteilungskoeffizienten D_A und den Retentionsfaktor k'_A (Gleichung 2-21),

$$(2-21) \quad D_A = \frac{[A]_s}{[A]_m} \quad \text{mit} \quad k'_A = D_A \cdot \frac{V_s}{V_m}$$

so läßt sich Gleichung 2-20 durch diese Beziehungen und unter Vernachlässigung der Aktivitäten umformen zu:

$$(2-22) \quad K_{A,E} = \left(k'_A \cdot \frac{V_M}{V_S} \right)^y \left(\frac{[E_M^{y-}]}{[E_S^{y-}]} \right)^x$$

Da die Konzentration der Eluent-Ionen E im Regelfall um mehrere Zehnerpotenzen größer ist als die der Analyt-Anionen A^{x-} , kann man in guter Näherung annehmen, daß alle funktionelle Gruppen mit E^{y-} belegt sind. Die nicht bestimmbare Konzentration von E^{y-} in der stationären Phase läßt sich unter dieser Annahme durch die leichter zugänglichen Parameter Austauschkapazität Q und Ladung des Eluent-Anions y ersetzen:

$$(2-23) \quad [E_S^{y-}] = \frac{Q}{y}$$

Damit geht Gleichung 2-22 über in:

$$(2-24) \quad K_{A,E} = \left(k'_A \cdot \frac{V_M}{V_S} \right)^y \cdot \left(\frac{Q}{y} \right)^x [E_M^{y-}]^x$$

Der Retentionsfaktor k'_A des Analyt-Anions A^{x-} ist aus einem Chromatogramm leicht zugänglich. Gleichung 2-24 wird daher nach dieser Größe aufgelöst.

$$(2-25) \quad k'_A = \frac{V_S}{V_M} (K_{A,E})^{\frac{1}{y}} \left(\frac{Q}{y} \right)^{\frac{x}{y}} [E_M^{y-}]^{-\frac{x}{y}}$$

Diese Gleichung ist von entscheidender Bedeutung für die Anionenchromatographie, da durch sie ein quantitativer Zusammenhang zwischen dem Retentionsfaktor k'_A und einigen experimentell zugänglichen Parametern wie der Konzentration des Eluenten und der Austauschkapazität hergestellt wird. In der Praxis arbeitet man aus Gründen der Übersicht mit der logarithmierten Form der Gleichung 2-25.

$$(2-26) \quad \log k'_A = \frac{1}{y} \log K_{A,E} + \frac{x}{y} \log \frac{Q}{y} + \log \Phi - \frac{x}{y} \log [E_M^{y-}] \quad \text{mit} \quad \Phi = \frac{V_S}{V_M}$$

Aus Gleichung 2-26 ergeben sich zunächst folgende Konsequenzen:

- Größere Retentionsfaktoren werden verursacht durch größere Gleichgewichtskonstanten $K_{A,E}$, höhere Austauschkapazitäten Q und ein größeres Phasenvolumenverhältnis Φ
- Eine Erhöhung der Eluentenkonzentration $[E^{y-}]$ beschleunigt die Elution
- Multivalente Analyten A^{nx-} werden stärker retardiert als monovalente A^{x-} , was auch als Elektroselektivität bezeichnet wird
- Multivalente Eluenten E^{ny-} haben eine höhere Elutionskraft als monovalente E^{y-}
- Die Elution multivalenter Analyten A^{nx-} wird durch gesteigerte Konzentrationen monovalenter Eluent-Ionen E^{y-} stärker beeinflusst als die monovalenter Analyten A^{x-}

In erster Näherung kann angenommen werden, daß die Selektivitätskoeffizienten bei konstantem Φ unabhängig von Q sind [66], womit sich folgende Proportionalität ergibt:

$$(2-27) \quad k'_A \propto \frac{Q}{[E_M^{y-}]}$$

Aus Gleichung 2-27 ist ersichtlich, daß bei einer Steigerung der Austauschkapazität Q die Konzentration des Eluenten $[E^{y-}]$ proportional erhöht werden muß, damit konstante Retentionsfaktoren erreicht werden. Dies ist der Grund, warum in der Ionenchromatographie üblicherweise niederkapazitive Trennphasen verwendet werden, da hohe Elektrolytkonzentrationen die wichtigste Detektionsmethode in der Ionenchromatographie, die Leitfähigkeitsdetektion, praktisch unmöglich machen.

Zur Optimierung von Trennproblemen wird oft die Eluentenkonzentration $[E^{y-}]$ variiert. Werden alle anderen in Gleichung 2-26 auftretenden Parameter konstant gehalten, vereinfacht sich diese zu:

$$(2-28) \quad \log k'_A = C_1 - \frac{x}{y} \log [E_M^{y-}]$$

Die graphische Auftragung der Gleichung 2-28 ergibt eine Gerade mit der Steigung $m = -x/y$ und dem Achsenabschnitt C , der die Größen Q , Φ und $K_{A,E}$ enthält. Bei Verwendung monoanionischer Eluenten wird m auch als effektive Ladung bezeichnet. Abbildung 2-7 stellt schematisch Gleichung 2-28 für verschiedene Kombinationen unterschiedlich geladener Eluent- und Analyt-Anionen dar.

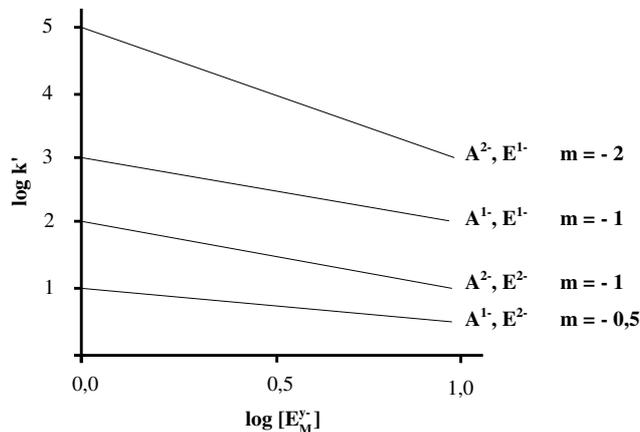


Abbildung 2-7.

Graphische Darstellung von Gleichung 2-28 für verschiedene Kombinationen unterschiedlich geladener Eluent- und Analyt-Anionen [21].

Gleichung 2-28 wurde bisher in einer Vielzahl von Publikationen bestätigt, allerdings unter der Voraussetzung, daß niederkapazitive Trennmaterialien und verdünnte Eluenten verwendet werden [21]. Wie im Rahmen dieser Arbeit noch mehrmals deutlich wird, kann Gleichung 2-28 auf hochkapazitive Packungsmaterialien und Eluenten hoher Ionenstärke nur begrenzt angewendet werden.

Variiert man dagegen unter konstanten Bedingungen die Austauschkapazität Q , vereinfacht sich Gleichung 2-26 zu:

$$(2-29) \quad \log k'_A = C + \frac{x}{y} \log \frac{Q}{y}$$

Die graphische Darstellung dieser Gleichung ähnelt Abbildung 2-7, allerdings mit positiven Geradensteigungen. Chromatographische Untersuchungen zur Variation von Q wurden bisher nur einmal bei der Trennung von divalenten Kationen durchgeführt [67]. Dabei zeigte sich, daß im Gegensatz zu den bisherigen Annahmen [66] der Retentionsfaktor und auch die Selektivitätskoeffizienten nicht unabhängig von der Austauschkapazität betrachtet werden können. Es wird deutlich, daß zur Optimierung von Trennproblemen neben der Konzentration des Eluenten $[E^{y-}]$ auch die Austauschkapazität Q eine wichtige Größe darstellt.

Die bisherigen Betrachtungen gelten nur für ein Analyt-Anion. Konkurrieren dagegen zwei unterschiedliche Anionen A^{x-} und B^{z-} um die funktionellen Gruppen, so gilt für den Selektivitätskoeffizienten $K_{A,B}$:

$$(2-30) \quad K_{A,B} = \frac{[A_S^{x-}]^z \cdot [B_M^{z-}]^x}{[A_M^{x-}]^z \cdot [A_S^{z-}]^x}$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung 2-21 erhält man zunächst die Selektivität α ,

$$(2-31) \quad \alpha_{A,B} = \frac{k'_A}{k'_B} = \frac{[A_S^{x-}] \cdot [B_M^{z-}]}{[A_M^{x-}] \cdot [B_S^{z-}]}$$

und dann nach Umformen die Gleichungen 2-32 a und b,

$$(2-32 \text{ a}) \quad \log \alpha_{A,B} = \frac{1}{z} \cdot \log K_{A,B} + \frac{x-z}{z} \cdot \log \left(\frac{k'_B V_M}{V_S} \right)$$

$$(2-32 \text{ b}) \quad \log \alpha_{A,B} = \frac{1}{x} \cdot \log K_{A,B} + \frac{x-z}{z} \cdot \log \left(\frac{k'_A V_M}{V_S} \right)$$

die sich für gleichgeladene Analyten ($x = z$) vereinfachen zu:

$$(2-33 \text{ a}) \quad \log \alpha_{A,B} = \frac{1}{z} \log K_{A,B} \quad \text{bzw.} \quad (2-33 \text{ b}) \quad \log \alpha_{A,B} = \frac{1}{x} \log K_{A,B}$$

Für die Selektivität zwischen zwei gleichgeladenen Analyt-Anionen bedeutet dies:

- α ist nur eine Funktion des Selektivitätskoeffizienten $K_{A,B}$ und der Ladungen z bzw. x
- α hängt bei konstantem $K_{A,B}$ weder von der Konzentration $[E^{y-}]$ noch von der chemischen Beschaffenheit des Eluent-Anions ab (!)

Bei unterschiedlichen Ladungen von A und B ergibt sich:

- α hängt vom Retentionsfaktor einer der beiden Analyten ab
- die beiden Retentionsfaktoren k'_A und k'_B sind nicht unabhängig voneinander (!)

An den Gleichungen 2-32 und 2-33 ist besonders bemerkenswert, daß die Selektivitäten zweier Anionen zunächst weder von der chemischen Beschaffenheit noch von der Ladung des Eluent-Anions abhängt, solange das Phasenvolumenverhältnis und der Selektivitätskoeffizient konstant sind. In der Praxis läßt sich aber dennoch eine Veränderung von α durch die Variation von $[E^{y-}]$ erreichen, da sich zwei Analyten trotz gleicher Ladung deutlich in ihren chemischen Eigenschaften, z.B. Polarisierbarkeit und Hydratation, unterscheiden können, was unterschiedliche Affinitäten zur stationären Phase zur Folge hat. Diese Wechselwirkungen werden aber in der klassischen Ableitung nicht berücksichtigt.

2.5.3 Retentionsmodelle für polyanionische Eluenten

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf Elutionssysteme mit nur einem Eluent-Anion. In der Praxis liegen aber meist mehrere eluierende Spezies vor, etwa bei Carbonat/Hydrogencarbonat-Puffern oder bei mehrbasigen Säuren wie Phosphorsäure, deren Dissoziation und damit Speziesverteilung stark vom pH-Wert abhängt.

Selbst in einfachen Fällen, wenn keines der beteiligten Eluent-Anionen an Säure-Base-Gleichgewichten beteiligt ist, kann der Zusammenhang zwischen dem Retentionsfaktor k' und der Eluentkonzentration $[E^-]$ nicht in Form einer einfachen log-log-Beziehung nach Gleichung 2-28 dargestellt werden [68]. Dies wäre nur dann möglich, wenn die Konzentration oder die Elutionskraft der übrigen Eluent-Anionen zu vernachlässigen ist, was dem Retentionsmodell für monoanionische Eluenten entsprechen würde.

In der Literatur werden mehrere Modelle beschrieben, die sich mit polyanionischen Eluenten befassen und im folgenden kurz diskutiert werden:

- Modell des dominanten Gleichgewichtes [69]
- Modell der effektiven Ladung [70,71,72]
- Modell der vielfachen Eluentspezies [62,63]

Bei Betrachtung eines auf Phosphat basierenden Eluenten $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} und PO_4^{3-} , (im weiteren H_2P^- , HP^{2-} und P^{3-}) und dem monovalenten Analyt-Ion A^- bilden sich folgende Gleichgewichte aus:



Die Größen $x_{1,2,3}$ entsprechen dabei den Anteilen der jeweiligen Reaktionen an der Retention, weshalb gilt:

$$(2-35) \quad x_1 + x_2 + x_3 = 1$$

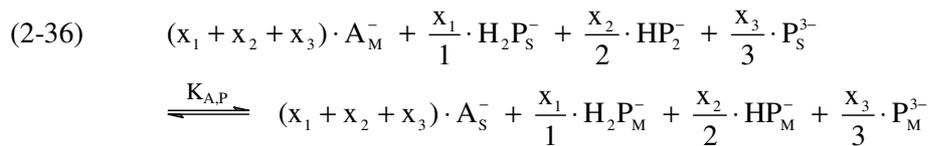
Sowohl das Modell des dominanten Gleichgewichtes als auch das der effektiven Ladung postulieren, obwohl mehrere Spezies vorhanden sind, eine bestimmte Ladung für das Eluent-Anion, so daß das in Kapitel 2.5.1 für monoanionische Eluenten abgeleitete Retentionsmodell verwendet werden kann.

Das **Modell des dominanten Gleichgewichtes** nimmt an, daß Gleichung 2-34 c ganz auf der rechten Seite liegt, da P^{3-} aufgrund der höheren Ladung wesentlich stärker als H_2P^- und HP^{2-} an der stationären Phase gebunden wird. Damit ist P^{3-} allein für die Elution maßgeblich, so daß sich die Ladung des Eluent-Anions zu -3 ergibt. Dieses Modell erzielt allerdings nur bei multivalenten Analyten eine gute Übereinstimmung mit der Praxis [21].

Beim **Modell der effektiven Ladung** wird unter Berücksichtigung des pH-Wertes aus den Molenbrüchen der möglichen Spezies H_2P^- , HP^{2-} und P^{3-} eine effektive Ladung berechnet [70]. Mit dieser und den vorliegenden Konzentrationen der Eluentspezies läßt sich eine Beziehung analog Gleichung 2-28 aufstellen. Voraussetzung für derartige Berechnungen ist aber, daß sich die Selektivitäten der Eluent-Spezies bezüglich des Analyt-Ions A^- nicht wesentlich unterscheiden. Das Modell der effektiven Ladung läßt sich vor allem bei monovalenten Analyten sinnvoll anwenden [21].

In der Realität ist das **Modell der vielfachen Eluentspezies** zur Beschreibung von Eluenten, deren Komponenten sich chemisch voneinander ableiten, am besten geeignet. Die folgenden Betrachtungen basieren auf dem Modell von Mongay et al. [79], welches eine Weiterentwicklung der Arbeiten von Jenke und Pagenkopf darstellt [62].

Aus den Gleichungen 2-34 a bis c läßt sich das globale Gleichgewicht auf der Trennsäule darstellen (Gleichung 2-36). Unter Berücksichtigung von Gleichung 2-35 läßt sich bei Vernachlässigung der Aktivitäten die Gleichgewichtskonstante $K_{A,P}$ für den Austauschprozess definieren (Gleichung 2-37).



$$(2-37) \quad K_{A,P} = \frac{[A_S^-] \cdot [H_2P_M^-]^{x_1/1} \cdot [HP_M^{2-}]^{x_2/2} \cdot [P_M^{3-}]^{x_3/3}}{[A_M^-] \cdot [H_2P_S^-]^{x_1/1} \cdot [HP_S^{2-}]^{x_2/2} \cdot [P_S^{3-}]^{x_3/3}}$$

Die weitere mathematische Behandlung erfolgt wie bei der Ableitung des Retentionsmodells für monoanionische Eluenten. Berücksichtigt werden müssen vor allem:

- Die (mögliche) Dissoziation des Analyt-Anions A^-
- Die Gesamtkonzentration der Eluentenspezies: $c_P = [H_3P] + [H_2P^-] + [HP^{2-}] + [P^{3-}]$
- Das Ausmaß der Wechselwirkungen der Eluentenspezies mit den funktionellen Gruppen

Die Einführung des Retentionsfaktors k'_A (Gleichung 2-21) und der Kapazität Q (Gleichung 2-23) liefert nach weiterer mathematischer Umformung einen komplizierten Ausdruck für k'_A [68], der hier nur in seiner logarithmierten und weiter vereinfachten Form dargestellt wird:

$$(2-38) \quad \log k'_A = C_3 - \left(\frac{x_1}{1} + \frac{x_2}{2} + \frac{x_3}{3} \right) \cdot \log c_P$$

C_3 ist eine Konstante, die analog Gleichung 2-28 Größen wie das Phasenvolumenverhältnis, die Kapazität und die Gleichgewichtskonstante enthält, c_P die Summe der Konzentrationen der Eluentenspezies. Aus Gleichung 2-38 läßt sich folgern, daß die Steigungen der Geraden bei einer doppelt logarithmischen Auftragung immer kleiner sein müssen als nach dem einfachen Retentionsmodell für monoanionische Eluenten (Gleichung 2-28), da die Summe in der Klammer stets kleiner als Eins ist. Weiterhin wird deutlich, daß der pH-Wert einen entscheidenden Einfluß auf das Ausmaß der Beeinflussung der log-log-Beziehung hat.

Für Eluentenspezies, die sich chemisch nicht voneinander ableiten, existiert ein Modell von Janoš et al., welches zur Beschreibung von Eluenten entwickelt wurde, die einen Phosphatpuffer und zusätzlich Perchlorat enthalten [74]. Die Ableitung dieses Modells erfolgt analog den obigen Überlegungen, allerdings muß zusätzlich ein Austauschgleichgewicht für ein weiteres, monovalentes Eluent-Ion betrachtet werden. Die Berechnungen liefern sehr komplizierte Ausdrücke für den Retentionsfaktor, die sich aber für neutrale oder saure Eluenten drastisch vereinfachen lassen. Für den Fall, daß neben dem Perchlorat nur eine weitere monovalente Eluent-Spezies vorliegt, erhält man Gleichung 2-39, in der x und y , wie in Gleichung 2-35 erläutert, die Beiträge der entsprechenden Gleichgewichtsreaktionen (x : Phosphatpuffer, y : Perchlorat) an der Retention repräsentieren. C ist wie in den übrigen Modellen eine Konstante, während der nicht näher bestimmte Faktor a berücksichtigen soll, um wieviel stärker das Perchlorat-Ion an der stationären Phase gebunden wird als die betreffende Phosphat-Spezies.

$$(2-39) \quad \log k'_A = C_1 - \left(y + \sum \frac{x_i}{i} \right) \cdot \log a - \left(y + \sum \frac{x_i}{i} \right) \cdot \log [E^-]$$

Da die Klammerterme in Gleichung 2-39 stets kleiner als Eins sind, ist die Steigung in der log-log-Auftragung immer geringer als nach dem einfachen Retentionsmodell zu erwarten. Das Modell liefert im konkreten Anwendungsfall gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten [74]. Es kann allerdings in der beschriebenen Form nicht auf alkalische Elutionssysteme angewendet werden.

3 Stationäre Phasen in der Anionenchromatographie

Ein großer Teil der vorliegenden Dissertation beschäftigt sich mit der Modifizierung und Charakterisierung von nicht kommerziellen, in der Arbeitsgruppe von Seubert hergestellten Polymerharzen [75] zu Anionenaustauschern für die IC. Daher werden in diesem Kapitel wichtige Aspekte bezüglich der Packungsmaterialien für die IC diskutiert. Dazu zählen die Herstellung der Basispolymere, die Modifizierungsreaktionen sowie die Bedeutung der funktionellen Gruppen und der Austauschkapazität Q . Die Diskussion beschränkt sich dabei in Bezug auf die Thematik dieser Arbeit im wesentlichen auf die Anionenchromatographie.

3.1 Übersicht gebräuchlicher stationärer Phasen

Für die Ionenchromatographie eignen sich die unterschiedlichsten Materialien anorganischer und organischer Natur. Allen ist gemeinsam, daß sie an ihrer Oberfläche funktionelle Gruppen tragen, die Ionen auszutauschen vermögen. Folgende Stoffklassen können verwendet werden [21]:

- Modifizierte organische Polymerharze
- Modifizierte Silicagele
- Anorganische Salze (z.B. Polyphosphate)
- Gläser
- Zeolithe
- Metalloxide (z.B. Al_2O_3)
- Cellulosederivate

Daneben sind auch sehr komplex zusammengesetzte Systeme möglich, etwa Anionenaustauscher, deren funktionelle Gruppen aus Alkalimetall-Ionen bestehen, die durch Kronenether an eine stationäre Phase gebunden sind [76]. Die wichtigsten Vertreter in der Praxis basieren auf modifizierten organischen Polymer-Harzen und Silicagelen. Abbildung 3-1 gibt eine Übersicht über die in der IC eingesetzten Trennmaterialien:

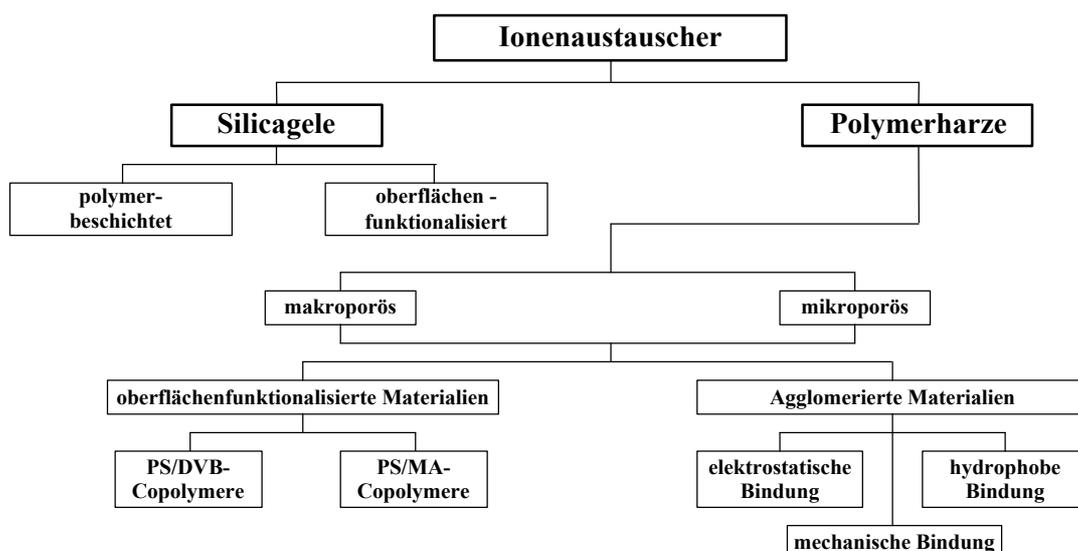


Abbildung 3-1.

Gebräuchliche stationäre Phasen in der Ionenchromatographie [21].

Alle stationären Phasen lassen sich je nach Anwendungsbereich (Anionen- oder Kationenanalytik) oder der Struktur der funktionellen Gruppe noch weiter differenzieren.

Die Packungsmaterialien auf der Basis von Silicagel wurden ursprünglich für die Ionenchromatographie verwendet [48]. Sie besitzen zwar eine sehr gute Trennleistung und sind mechanisch extrem stabil, können aber aufgrund ihrer chemischen Labilität nur im pH-Bereich zwischen 2 und 7 eingesetzt werden [6]. Auch eine Polymerbeschichtung der Silica-Oberfläche mit z.B. Poly-(butadienmaleinsäure, PBMA) bringt nur eine geringe Erhöhung der chemischen Stabilität, weshalb Silicagel heute nur noch bei speziellen Aufgabenstellungen zum Einsatz kommen.

Etwa ab 1980 standen erstmals Ionenaustauscher auf Basis organischer Polymere zur Verfügung, die in der Ionenchromatographie verwendet werden konnten und durch Modifikation handelsüblicher Adsorberharze hergestellt wurden [77,78]. Heute werden üblicherweise Packungsmaterialien eingesetzt, die entweder auf Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymeren (PS-DVB) oder Divinylbenzol-Methylmethacrylat-Copolymeren (DVB-MMA) beruhen. Abbildung 3-2 zeigt schematisch Ausschnitte aus einem PS-DVB- und einem DVB-MMA-Netzwerk.

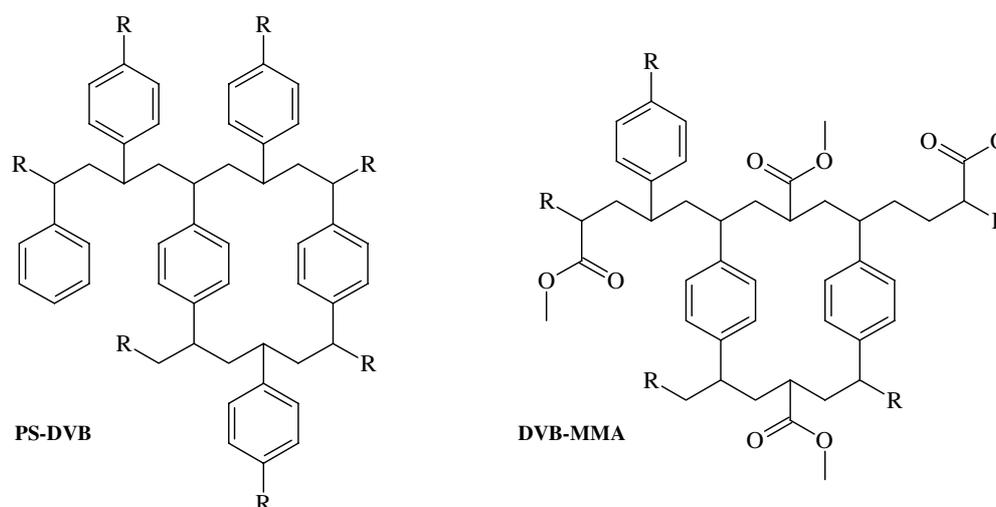


Abbildung 3-2.

Ausschnitte aus den Netzwerken der wichtigsten in der IC verwendeten Polymer-Grundgerüste.

Links: Polystyrol-Divinylbenzol (PS-DVB); rechts: Divinylbenzol-Methylmethacrylat (DVB-MMA).

Wie in Abbildung 3-2 erkennbar, bilden sowohl Polystyrol (PS) als auch Polymethylmethacrylat (PMMA) unendlich lange Ketten, die von Divinylbenzol (DVB) quervernetzt werden. Diese Quervernetzung ist besonders wichtig beim Einsatz in der HPLC, da durch sie die mechanische Stabilität im Polymernetzwerk gegenüber den hohen Staudrücken erhalten wird. Der Anteil der Quervernetzung (Angabe in ‚%DVB‘) hat auch entscheidenden Einfluß auf die Porosität und die spezifische Oberfläche der Packungsmaterialien (vergl. auch Kapitel 3.2.3).

Die beiden Grundtypen der Copolymere unterscheiden sich vor allem in ihrer Polarität. Während die PS-DVB-Copolymere völlig unpolar sind und RP-Phasen darstellen, wird bei den DVB-MMA-Copolymeren die Polarität mit steigendem MMA-Anteil größer, ein Umstand, der in der IC von Vorteil ist, da polarere Trennphasen weniger zu sekundären Wechselwirkungen wie Adsorption neigen.

Der größte Vorteil der organischen Polymerharze liegt in ihrer großen chemischen Stabilität über den gesamten pH-Bereich. Ihre chromatographische Effizienz ist nach anfänglichen Problemen im Bereich der Silicagele einzuordnen [79]. Bei den DVB-MMA-Phasen muß allerdings mit einer eingeschränkten mechanischen Stabilität gerechnet werden, die die Länge der zu verwendenden Trennsäule oder die maximal mögliche Flußrate des Eluenten begrenzt.

In der Ionenchromatographie werden heute zwei prinzipiell unterschiedlich aufgebaute Arten von stationären Phasen verwendet, die oberflächenfunktionalisierten und die pellikularen Ionenaustauscher. Bei den ersteren sind die funktionellen Gruppen direkt auf der Polymeroberfläche oder in den Poren lokalisiert, während bei den pellikularen Materialien sehr kleine, ebenfalls oberflächen-

funktionalisierte Partikel an größere Kernteilchen gebunden sind [21]. Die Bindung kann mechanisch oder durch hydrophobe bzw. elektrostatische Wechselwirkungen erfolgen. Abbildung 3-3 zeigt schematisch den Aufbau beider Typen von Packungsmaterialien am Beispiel von Anionenaustauschern.

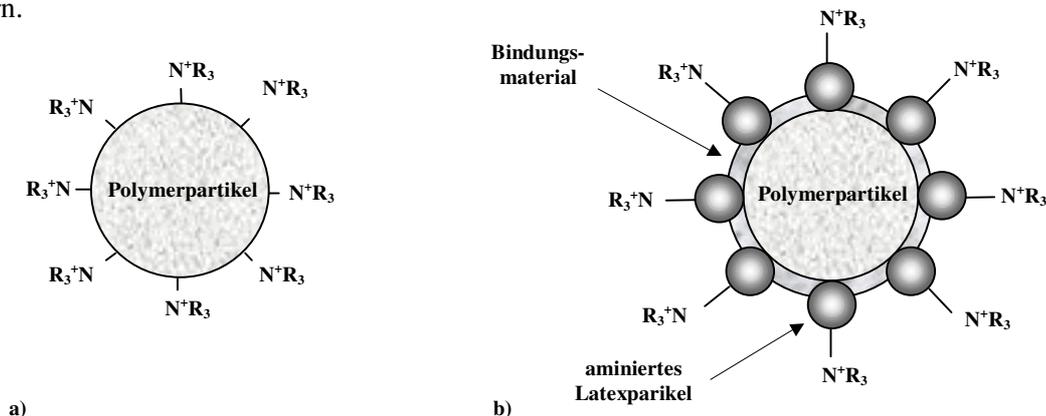


Abbildung 3-3.

Prinzipieller Aufbau von oberflächenfunktionalisierten (a) und pellikularen Anionenaustauschern mit mechanischer Bindung (b) [6,21].

Die pellikularen Packungsmaterialien besitzen eine höhere chromatographische Effizienz, da durch die größere Entfernung der funktionellen Gruppen vom Basismaterial die Diffusionswege sehr kurz gehalten werden, woraus ein exzellenter Massentransfer resultiert. Die chemische Stabilität dieser Trennphasen ist aber deutlich geringer als die der oberflächenfunktionalisierten Materialien. Ein ausführlicher Vergleich von aktuellen kommerziellen Trennsäulen für die Anionenchromatographie, die auf diesen beiden Typen von Packungsmaterialien beruhen, findet sich in der Arbeit von Köhler [75].

3.2 Herstellung von organischen Polymerharzen zur Verwendung in der IC

Die Herstellung der Basispolymere ist der entscheidende Schritt bei der Entwicklung neuer stationärer Phasen für die IC. Unerwünschte Eigenschaften, die bereits bei der Synthese der Ausgangspolymere auftauchen, z.B. mangelnde mechanische Stabilität, lassen sich später nicht mehr korrigieren. Folgende wichtige Parameter sollen während der Herstellung einfach zu kontrollieren sein [75]:

- Chemische und mechanische Stabilität (möglichst hoch)
- Teilchengröße (5 – 10 μm)
- Teilchengrößenverteilung (möglichst eng)
- Porosität (variabel)
- Polarität (variabel)

Ein ideales Basismaterial sollte außerdem im Anschluß möglichst gut funktionalisierbar sein, eine hohe chromatographische Effizienz zeigen und eine lange Lebensdauer besitzen.

Die Herstellung der Basismaterialien erfolgt durch Polymerisations-Reaktionen, unter denen die Bildung von hochmolekularen Verbindungen (Polymeren) aus nieder- oder monomolekularen Substanzen (Oligo- oder Monomere) verstanden wird [80,81]. Zur Herstellung von Packungsmaterialien für die IC werden nahezu ausschließlich folgende Monomere verwendet:

- Styrol
- Divinylbenzol

- Methacrylsäure-Derivate

Voraussetzung für eine Polymerisation ist, daß in den betreffenden Monomeren reaktive Zentren vorhanden sind, die Bindungen zu weiteren Molekülen ausbilden können [80]. Abbildung 3-4 zeigt dies schematisch und sehr stark abstrahiert am Beispiel der Polymerisation von Styrol.

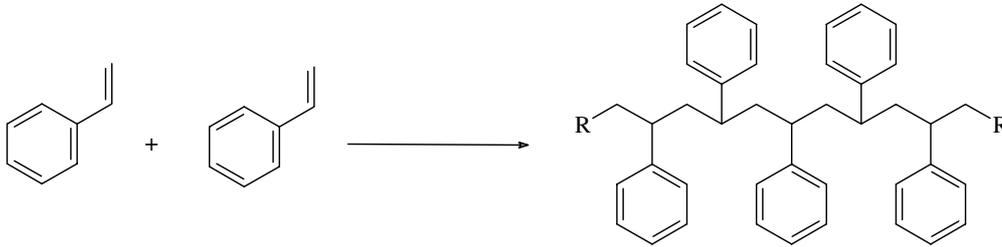


Abbildung 3-4.

Schematische Darstellung der Synthese von Polystyrol (PS). R = restliches Polymernetzwerk.

Als reaktive Zentren agieren in Abbildung 3-4 die vinylichschen Doppelbindungen des Styrols. Die Polymerisation kann radikalisch oder ionisch initiiert werden [80]. Durch teilweises Ersetzen von Styrol durch Divinylbenzol (DVB) erhält man ein PS-DVB-Netzwerk (Abbildung 3-2a).

3.2.1 Anwendbarkeit unterschiedlicher Polymerisationsverfahren

Die Herstellung von Polymer-Harzen für die HPLC und damit auch für die IC kann erfolgen durch:

- Dispersions-Polymerisationen
- Emulsions-Polymerisationen
- Suspensions-Polymerisationen

Eine eingehende Beschreibung der drei Verfahren soll im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen. Die Charakteristika und der teilweise recht komplizierte Ablauf der genannten Polymerisations-Typen sind sehr ausführlich in der Arbeit von Köhler beschrieben [75], die auch einen umfassenden Überblick über die relevante Literatur bietet. An dieser Stelle wird nur die grundsätzliche Anwendbarkeit der Verfahren im Hinblick auf die im vorherigen Abschnitt skizzierten Anforderungen diskutiert.

Theoretisch lassen sich mit jedem der genannten Polymerisations-Verfahren Teilchen herstellen, die eine für die IC taugliche Größe von etwa 5 μm besitzen und monodispers sind, also eine schmale Größenverteilung besitzen. Alle Reaktionen werden, zumindest für den hier vorliegenden Anwendungsfall, radikalisch initiiert.

Grundlegende Unterschiede in der Anwendbarkeit der Verfahren zeigen sich aber dann, wenn die zu variierenden Parameter (Abschnitt 3.2) betrachtet werden. Von entscheidender Bedeutung ist vor allem, daß Monomere mit sehr unterschiedlichen chemischen Eigenschaften (Styrol vs. Methacrylsäureester) eingesetzt werden, um die Polarität der späteren stationären Phase gezielt steuern zu können. Wie in Abschnitt 3.2.3 noch ausführlicher diskutiert wird, sind zur Etablierung von Porosität im Polymer inerte Lösemittel erforderlich. Ein universell anwendbares Verfahren sollte gegenüber Veränderungen der Reaktionsmischung robust sein, so daß bei der Herstellung von Polymeren mit unterschiedlichen Eigenschaften möglichst keine drastischen Veränderungen des Prozesses erfolgen.

Bei der **Dispersions-Polymerisation** erfolgt die Festlegung der Teilchengröße und ihrer Verteilung schon zu Beginn der Polymerisation durch die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches. Bei der Variation nur eines Parameters, z.B. bei Austausch von Styrol durch Methacrylat-Derivate oder bei Einsatz eines inerten Lösemittels zur Einstellung der Porosität (vergl. Kapitel 3.2.3), kann das System völlig verändert werden. Damit wird nicht nur z.B. die Teilchengröße geändert, sondern gleichzeitig

auch die Größen- oder die Porenverteilung. Dadurch lassen sich die veränderten Produkteigenschaften nicht mehr auf nur eine Ursache wie etwa ein alternatives Monomer zurückführen. Für jeden neuen Reaktionsansatz muß daher eine Abstimmung der gesamten Polymerisation erfolgen

Die **Suspensions-Polymerisation** erfordert eine sehr spezielle Reaktortechnik, wenn Teilchen mit einer engen Größenverteilung hergestellt werden sollen. Der entscheidende Faktor bei dieser Polymerisationstechnik ist die Viskosität des Reaktionsgemisches. Diese verändert sich aber schon durch die Variation der Konzentrationen der eingesetzten Monomere. Noch drastischer sind die Effekte, wenn der Anteil inerter Lösemittel zur Steuerung der Porosität variiert wird. Damit zieht auch hier die Veränderung nur eines Parameters die Optimierung der gesamten Polymerisation nach sich.

Bei der **Emulsions-Polymerisation** kann das Verhältnis der Monomere in weiten Grenzen variiert werden, ohne daß es zu drastischen Veränderungen des Prozesses kommt. Der Austausch von unpolaren gegen polare Monomere ist möglich, so daß eine Variation der Polarität der Polymerharze erreicht werden kann. Probleme treten aber dann auf, wenn größere Anteile an quervernetzendem Monomer (DVB) eingesetzt werden, was die Etablierung von Porosität erschwert. Auch sind die durch Emulsions-Polymerisation zugänglichen Teilchengrößen mit üblicherweise 1 bis 2 μm für einen Einsatz in der HPLC zu gering, wobei aber eine sehr gute Monodispersität erreicht werden kann.

Nach gründlicher Evaluierung aller Vor- und Nachteile erscheint die Emulsions-Polymerisation am besten geeignet, Packungsmaterialien mit möglichst variablen Stoffeigenschaften herzustellen [75]. Dies ist allerdings nur möglich, wenn ein zweistufiges Verfahren angewendet wird, bei dem beide Schritte auf einer Emulsions-Polymerisation beruhen, wie im folgenden Kapitel erläutert wird.

3.2.2 Die Zweischritt-Quellmethode (Two-Step-Swelling)

Die Zweischritt-Quellmethode geht auf die Arbeiten von Ugelstadt et al. zurück und stellt ein relativ einfaches Verfahren zur Herstellung größerer, monodisperser Polymerharze mit variablen Eigenschaften dar [82-85]. Das Prinzip der Zweischritt-Quellmethode ist in Abbildung 3-5 dargestellt.

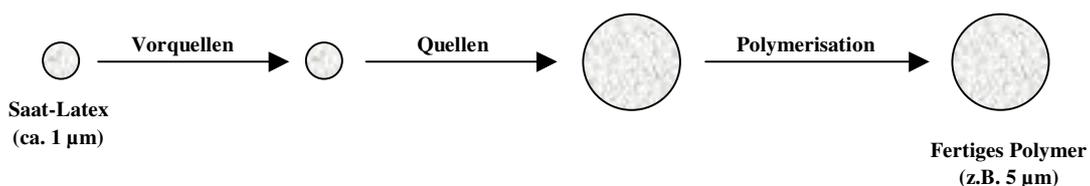


Abbildung 3-5.

Grundlegendes Prinzip der Zweischritt-Quellmethode [75].

Im ersten Arbeitsschritt wird zunächst ein sogenannter Saat-Latex hergestellt, der entweder aus reinem Polystyrol oder aus PS-DVB besteht. Dieser hat eine ungefähre Größe von 1 μm , die durch eine einfache Emulsions-Polymerisation leicht zugänglich ist. Dieser Saat-Latex wird nun mit einer niedermolekularen, wasserunlöslichen Substanz und einem wasserlöslichen Lösemittel vorgequollen. Der Grund hierfür ist, daß der Saat-Latex zwar schon mit einem Monomerengemisch quellfähig wäre, die Quellraten aber deutlich größer sind, wenn der Saat-Latex vorbehandelt wird. Nach etwa 12 h wird das Lösemittel entfernt und das Monomerengemisch, inerte Lösemittel sowie weitere Substanzen wie Emulgatoren und Radikalstarter hinzugefügt. Das Substanzgemisch dringt in den vorgequollenen Latex ein, wobei die zukünftige Größe der Polymerteilchen über die Menge an zugegebenem Monomerengemisch gesteuert werden kann. Der Quellschritt ist beendet, wenn das Monomerengemisch ganz aufgenommen wurde, was etwa nach 2 h der Fall ist. Die eigentliche Polymerisation erfolgt nun durch Anheben der Temperatur von ca. 30 auf 65 $^{\circ}\text{C}$, wodurch die gequollenen Teilchen fixiert werden. Nach 24 h ist die Polymerisation beendet und das Polymer-Harz steht nach

Aufarbeitung der weiteren Modifikation zur Verfügung. Die Methode bietet bei der Herstellung von Packungsmaterialien für die HPLC im Vergleich zu anderen Verfahren [86] deutliche Vorteile:

- Relativ einfacher Arbeitsablauf bei moderatem Zeitaufwand
- Mischungen verschiedener Monomere werden toleriert
- Hohe Anteile an DVB im Quellschritt sind möglich
- Hohe Quellraten durch den Vorquellschritt
- Verwendung inerter Lösemittel im Quellschritt möglich (Porosität)
- Herstellung homogener Polymergerüste

Insbesondere ist zu beachten, daß ausgehend vom gleichen Saat-Latex die unterschiedlichsten Polymer-Harze hergestellt werden können. Der Grund hierfür ist die Toleranz des Verfahrens gegenüber Monomeren-Mischungen. Durch die möglichen hohen DVB-Anteile lassen sich Packungsmaterialien mit außerordentlich großer mechanischer Stabilität darstellen. Die Etablierung und Variation der Porosität bereitet ebenfalls keine Probleme, da inerte Lösemittel die Methode nicht stören. Mit der Zweischnitt-Quellmethode sind Teilchendurchmesser von 5-10 μm bei guter Monodispersität zugänglich. Zur Herstellung noch größerer Teilchen ist eine wiederholte Anwendung des Verfahrens notwendig, da die Quellfähigkeit des Saat-Latex begrenzt ist.

3.2.3 Etablierung und Auswirkungen der Porosität

Bei den in den beiden vorausgegangenen Abschnitten diskutierten Polymerisationsverfahren entstehen sphärische Polymerteilchen mit einem bestimmten Durchmesser. Diese müssen anschließend weiter zu Ionenaustauschern modifiziert werden. Stünden dafür nur massive Teilchen ohne Poren zur Verfügung, wäre die Reaktivität solcher Materialien äußerst gering, so daß nur sehr niedrige Funktionalisierungsgrade (Kapazitäten) erreicht werden könnten.

Durch die Einführung von Poren in den Polymerteilchen läßt sich deren aktive Oberfläche deutlich vergrößern. Porosität kann grundsätzlich etabliert werden durch [87]:

- ein Lösemittel für das Polymer
- ein Nicht-Lösungsmittel für das Polymer
- makromolekulare Verbindungen

Diese drei Methoden sind die Eckpunkte eines breiten Spektrums an Möglichkeiten zur Generierung von Porosität. Während man bei Verwendung eines Lösemittels für das Polymer eher kleine Poren mit einer engen Größenverteilung erzeugt, liefern die beiden anderen Methoden große Poren, die allerdings mit einer breiten Verteilung behaftet sind. Wie in der Arbeit von Köhler ausführlich diskutiert [75], in der die Porosität durch den Anteil an DVB (Quervernetzer) und über das Verhältnis von Toluol (Solvens) zu Hexan (Nicht-Solvens) variiert werden konnte, wird man in der Praxis eine Kombination von mindestens zwei der obigen Methoden verwenden.

Eine Einteilung der Porosität kann nach dem mittleren Porendurchmesser erfolgen. Man unterscheidet die in Tabelle 3-1 dargestellten Klassen. Bei der Gelporosität sind im trockenen Zustand keine Poren vorhanden. Nach Quellen in einem Lösemittel, z.B. in chlorierten Kohlenwasserstoffen, steht dann eine gewisse Porosität zur Verfügung. Materialien dieser Art sind nur wenig quervernetzt ($< 8\%$) und damit für den Einsatz in der HPLC aus Stabilitätsgründen nur wenig geeignet. Zudem kann sich eine Änderung in der Eluentenzusammensetzung, z.B. der Zusatz organischer Lösemittel, drastisch auf den Zustand der Säulenpackung auswirken. Quell- oder auch Schrumpfprozesse führen dabei zu veränderten Selektivitäten oder zu einem drastischen Rückgang der Leistungsfähigkeit. Solche Vorgänge können schon durch die Hydratisierung der funktionellen Gruppen in wäßrigen Eluenten

ausgelöst werden. Auch wird eine gezielte Steuerung der Funktionalisierung solcher Materialien durch die Quellprozesse nahezu unmöglich [49].

Tabelle 3-1.

Klassifizierung der Porosität nach dem mittleren Porendurchmesser [75,80].

Art der Porosität	Mittlerer Porendurchmesser / nm	Spezifische Oberfläche / m ² /g
Gelartig	nach Quellen	nach Quellen
Mikro	< 2	50 - 500
Meso	2 - 50	10 - 500
Makro	> 50	25 - 800

Die in der IC verwendeten Polymere stammen aus dem Bereich der drei in Tabelle 3-1 letztgenannten Arten an Porosität. Im Realfall verwendet man zumeist mesoporöse Materialien mit einem mittleren Porendurchmesser von bis zu 50 nm und spezifischen Oberflächen von bis zu 500 m²/g. Die Porosität hat für die Funktionalisierbarkeit und das chromatographische Verhalten der späteren Ionenaustauscher große Bedeutung, was im folgenden kurz diskutiert werden soll.

Die **mikroporösen Materialien** haben sehr geringe mittlere Porendurchmesser, was ihre Reaktivität gegenüber den gängigen Funktionalisierungsreagenzien deutlich vermindert (vergl. Abschnitt 3.3), da die Reagenz-Katalysator-Komplexe einen gewissen Raumbedarf beanspruchen. Die funktionellen Gruppen sind bei diesen Materialien praktisch ausschließlich auf die Oberfläche begrenzt, was zwar kurze Diffusionswege und damit einen hohen Massentransfer ermöglicht, gleichzeitig wird die Austauschkapazität solcher Materialien sehr gering sein. Außerdem ist es möglich, daß zwar funktionelle Gruppen im Inneren der Teilchen vorliegen, diese aber für die hydratisierten Analyten nicht zugänglich sind, so daß es zu Größenausschlußeffekten kommt.

Bei den **meso-** oder **makroporösen Materialien** sind die mittleren Porendurchmesser größer und deshalb leichter zugänglich, was eine deutlich gesteigerte Funktionalisierbarkeit verspricht. Damit sind die funktionellen Gruppen aber nicht nur an der Nähe der Teilchenoberfläche, sondern auch im Inneren lokalisiert. Dies bedeutet, daß die Analyten in das Polymer diffundieren müssen, was einen schnellen Massentransfer erschwert. Außerdem ist es denkbar, daß es funktionelle Gruppen gleichen Typs, aber unterschiedlicher räumlicher Umgebung gibt. Diese Gruppen werden sich thermodynamisch geringfügig unterscheiden, was einen zusätzlichen Beitrag zur Bandenverbreiterung liefert.

Bei der Etablierung der Porosität in neuen Packungsmaterialien sind also folgende Randbedingungen zu beachten:

- die Porosität darf die Stabilität des Polymerteilchens nicht gefährden
- die Poren müssen einen geeigneten Mindestdurchmesser besitzen
- die Porosität sollte nicht zu stark in das Innere der Teilchen verlagert werden
- die spezifische Oberfläche soll hoch sein

Bei der Modifizierung der Rohpolymere ist zusätzlich noch die Porenverteilung von Bedeutung, da der mittlere Porendurchmesser eine reine Rechengröße darstellt [88]. Das Maximum der Porenverteilung liefert Porengröße der am häufigsten vorkommenden Poren und kann sich deutlich vom mittleren Porendurchmesser unterscheiden.

Der Einfluß der Porosität auf das Trennverhalten ist auch bei Ionenaustauschern nicht zu vernachlässigen. Es hat sich gezeigt, daß prinzipiell gleiche Materialien, die sich nur in ihrer Porenstruktur unterscheiden, völlig unterschiedliche Trennergebnisse liefern können [75].

3.3 Modifizierung von PS-DVB-Copolymeren zu Anionenaustauschern für die IC

Die Herstellung von Anionenaustauschern für die IC vollzieht sich normalerweise in zwei Schritten, wie in Abbildung 3-6 dargestellt ist.

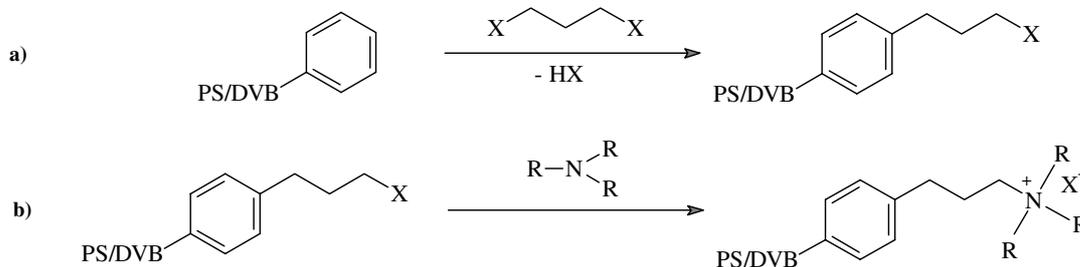


Abbildung 3-6.

Prinzipieller Weg zur Herstellung von Anionenaustauschern für die IC.

- Einführung einer Ankergruppe ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)
- Umsetzung der Ankergruppe mit einem tertiären Amin (Aminierung).

Sofern nicht schon durch die Einbeziehung besonderer Monomere in der Polymerisation Ankergruppen eingeführt wurden [89], ist der erste Schritt bei der Herstellung von Anionenaustauschern stets die Etablierung einer Ankergruppe auf der Polymeroberfläche [6,21,49]. Es kommen bifunktionelle Reagenzien zum Einsatz, die unter Zuhilfenahme eines Katalysators in einer elektrophilen Substitution (S_E -Reaktion) mit den aromatischen Kernen des Polymers reagieren können [90,91]. In einem zweiten Schritt wird die Ankergruppe mit einem geeigneten Amin umgesetzt, wodurch die für die Anionenchromatographie typischen funktionellen Gruppen auf der Basis von Ammonium-Ionen entstehen. Diese Reaktion stellt eine nucleophile Substitution dar (S_N -Reaktion).

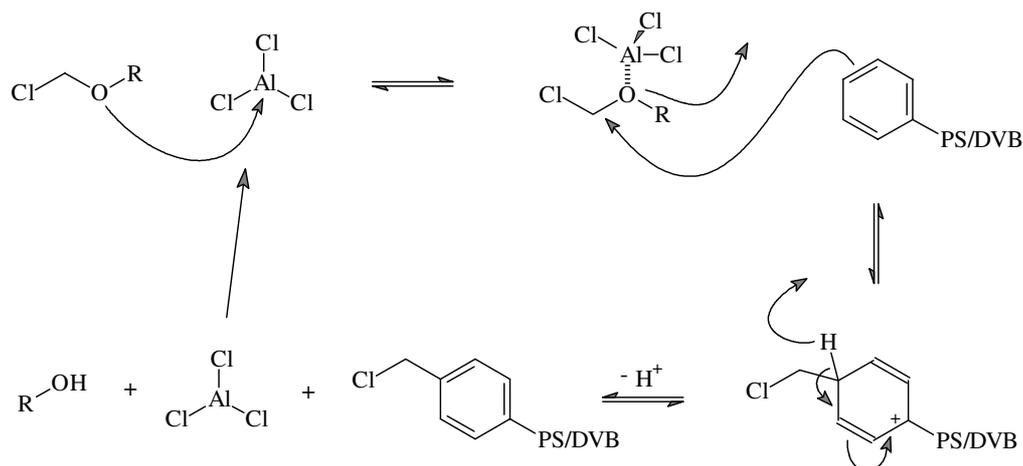
In den folgenden Abschnitten werden nun die wichtigsten und im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Reaktionen zur Einführung von Anker- und funktionellen Gruppen vorgestellt.

3.3.1 Chloromethylierungen

Die wichtigste und älteste Ankergruppe bei der Herstellung von Anionenaustauschern auf der Basis organischer Polymerharze ist die Chloromethylgruppe ($-\text{CH}_2\text{-Cl}$) [92]. Diese kann bei Verwendung von Vinylbenzylchlorid als Monomer zwar gleich mit in die Partikelteilchen integriert werden [19], üblich ist aber die Einführung erst nach der Polymerisation. Für die Etablierung von Chloromethylgruppen stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung, von denen die wichtigsten nachfolgend behandelt werden. Alle Chloromethylierungsreaktionen zeichnen sich durch eine im Vergleich zu anderen Modifizierungsreaktionen sehr hohe Reaktivität aus.

3.3.1.1 Chloromethylierung mit α -Halogenethern

Die Umsetzung mit α -Halogenethern ist das am weitesten verbreitete und älteste Verfahren zur Einführung einer Chloromethylgruppe [93]. Der allgemeine Reaktionsmechanismus (Friedel-Crafts-Alkylierung) ist in Abbildung 3-7 mit Aluminium-(III)-chlorid als Katalysator dargestellt. Bei der ursprünglichen Reaktionsführung wird Chloromethylmethylether (CMME) als Alkylierungsreagenz und die relativ milde Lewis-Säure Zink-(II)-chlorid verwendet. In Abbildung 3-7 ist für CMME der Alkylrest R durch eine Methylgruppe zu ersetzen. Bei der Reaktion entstehen vorwiegend para-substituierte Aromaten. Die Reaktivität von CMME ist außerordentlich gut, so daß in günstigen Fällen schon nach wenigen Minuten Funktionalisierungsgrade von über 2 mMol/g Polymerharz erreicht werden können. Grund hierfür ist die sehr starke positive Polarisierung der Methylengruppe im Ether durch die benachbarten, stark elektronegativen Atome Chlor und Sauerstoff.

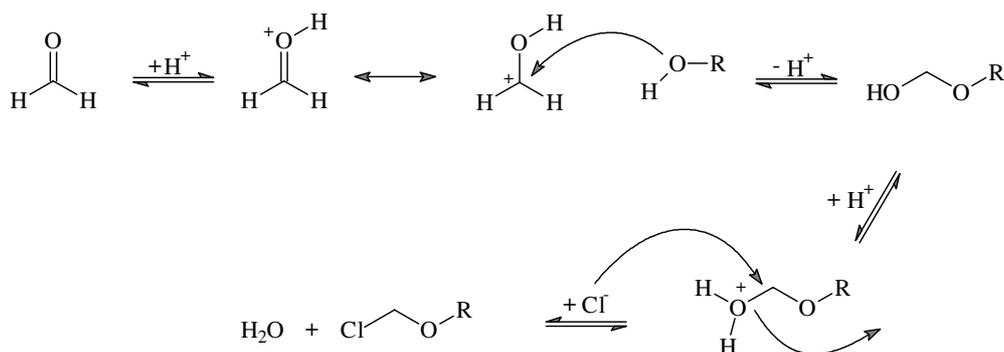
**Abbildung 3-7.**

Allgemeiner Reaktionsweg der Chloromethylierung mit α -Halogenethern, hier dargestellt mit AlCl_3 als Katalysator.

Problematisch bei der Verwendung von CMME ist seine hohe Toxizität und sein extrem großes karzinogenes Potential [94,95], verursacht durch den geringen Siedepunkt von 64°C und den damit korrespondierenden hohen Dampfdruck. Als Folge davon ist CMME kommerziell praktisch nicht mehr verfügbar.

Höhere Homologe des CMME sind weniger flüchtig, so daß von ihnen ein geringeres Risiko ausgeht. Ein gebräuchliches Homologes ist der Chloromethyloctylether (CMOE), bei dem die Methylgruppe des CMME durch eine Octylgruppe ersetzt wird [96,97]. CMOE ist aber aufgrund einer sterischen Hinderung durch den langen Octyl-Rest weniger reaktiv als CMME, so daß mit starken Lewis-Säuren wie AlCl_3 als Katalysator gearbeitet werden muß (Abbildung 3-7).

Dieser α -Halogenether ist zwar kommerziell verfügbar, aber extrem teuer, so daß auch kleinere Versuchsreihen aus wirtschaftlichen Gründen nicht zu realisieren sind. Die α -Halogenether sind aber präparativ leicht aus Formaldehyd, gasförmigem Chlorwasserstoff und einem entsprechenden Alkohol zugänglich, wie in Abbildung 3-8 gezeigt ist.

**Abbildung 3-8.**

Allgemeiner Reaktionsweg zur Darstellung von α -Halogenethern. Für CMOE ist $\text{R} = -\text{C}_8\text{H}_{17}$.

Während die Synthese des Rohproduktes relativ unkompliziert ist, bereitet dessen Reinigung erhebliche Probleme und ist praktisch unmöglich [75,88]. Der Ether ist sehr thermolabil, so daß beim Versuch der destillativen Aufreinigung des Reaktionsgemisches die Retroreaktion stattfindet und Zersetzung eintritt. Auch eine Trennung durch Verteilung (Ausschütteln) ist aufgrund der Kanzerogenität nicht sinnvoll. Somit muß das Reaktionsgemisch selbst für die Chloromethylierung verwendet werden. Die Gehaltsbestimmung mittels Gaschromatographie ist wegen der thermischen Zersetzung nicht möglich, so daß eine gezielte Steuerung der Chloromethylierung mit CMOE über die Reagenzmenge sehr schwierig ist.

Die Chloromethylgruppe stellt aufgrund des Chloratoms unter Friedel-Crafts-Bedingungen ein reaktives Zentrum dar. Dieses kann mit weiteren Aromaten reagieren, wodurch sich die Quervernetzung erhöht und die entsprechenden Chloromethylgruppen für die weiteren Umsetzungen verloren gehen. Man beobachtet daher bei geringen Reagenzmengen zunächst keine Kapazität. Die Reaktivität als Funktion der eingesetzten Reagenzmenge ist in Abbildung 3-9 dargestellt.

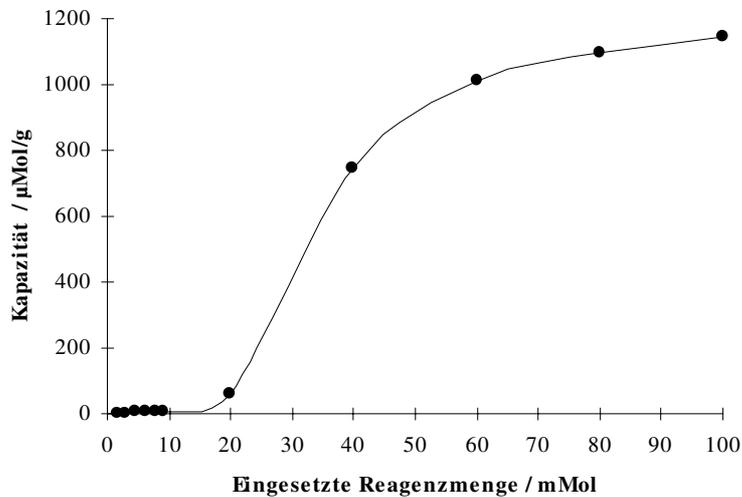


Abbildung 3-9.

Austauschkapazität als Funktion der eingesetzten Menge an CMOE [88].

Der in Abbildung 3-9 dargestellte Verlauf ist im Prinzip für alle Funktionalisierungsreaktionen gültig und nicht nur auf Chloromethylierungen beschränkt. Bei kleinen Reagenzmengen findet man praktisch nur Quervernetzung. Im nachfolgenden Bereich ist näherungsweise eine lineare Abhängigkeit zwischen Reagenzmenge und Austauschkapazität gegeben, die in einen Sättigungsbereich übergeht, in dem auch bei noch so großen Reagenzmengen keine weitere Steigerung der Reaktivität festgestellt werden kann. In diesem Fall sind alle einer Funktionalisierung zugänglichen Plätze im Polymer umgesetzt.

3.3.1.2 Chloromethylierung nach Fritz et al.

Aufgrund der gesundheitlichen Risiken, die beim Umgang mit α -Halogenethern auftauchen, wurde von Fritz und Mitarbeitern ein Verfahren entwickelt, das die Verwendung dieser Verbindungen vermeidet [49]. Das Verfahren überträgt eine klassische Reaktion zur Chloromethylierung von Aromaten, die Blanc-Reaktion [90,98], auf die Modifizierung von Polymeren. Der Mechanismus dieser Reaktion ist in Abbildung 3-10 dargestellt.

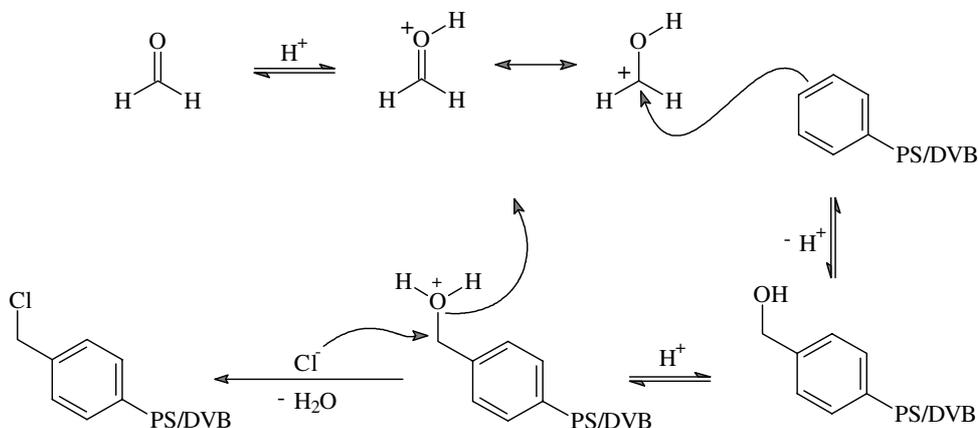


Abbildung 3-10.

Mechanismus der Chloromethylierung nach Fritz et al. [49].

Der Mechanismus dieser Reaktion ähnelt stark der Darstellung der α -Halogenether. Man geht wiederum vom Formaldehyd aus, welches zusammen mit dem Polymer in einem inerten Lösemittel wie 1,2-Dichlorethan (DCE) suspendiert wird. Dann wird Chlorwasserstoff eingeleitet, wodurch sich ein Hydroxymethylen-Kation bildet. Dieses Kation ist extrem elektrophil und kann deshalb mit den aromatischen Systemen im Polymer reagieren. Die Reaktivität kann noch gesteigert werden, wenn milde Lewis-Säuren wie ZnCl_2 zugegen sind. Der intermediär gebildete Benzylalkohol reagiert mit dem Chlorwasserstoff unter Wasserabspaltung weiter zum chloromethylierten Produkt.

Die Autoren beschreiben diese Reaktion als sehr effektiv und gut steuerbar, wobei die Reaktionskontrolle über die eingesetzte Menge an Formaldehyd erfolgt. Die gute Kontrolle der Reaktion erfordert aber sehr viel Erfahrung. Die Reaktionsführung vermeidet die direkte Verwendung von α -Halogenethern, wobei das Hydroxymethylen-Kation, wie alle guten Alkylierungsreagenzien, nicht minder kanzerogen ist [95]. Nachteilig an dieser Reaktion ist in der Praxis vor allem die Verwendung des gasförmigen Chlorwasserstoffes, so daß nicht in einer geschlossenen Apparatur gearbeitet werden kann. Zudem kann gelöstes Formaldehyd auf dem Polymer adsorbieren, welches nur sehr schwer wieder von der Polymeroberfläche zu entfernen ist. Insgesamt ist die Reaktion apparativ fast so aufwendig wie die Chloromethylierung mit α -Halogenethern, so daß sie keinen Fortschritt darstellt.

3.3.1.3 Chloromethylierung nach Hauptmann et al.

Eine Alternative zu den bisher beschriebenen Verfahren stellt eine von Hauptmann und Schwachula 1968 beschriebene Reaktion dar [99]. Auch sie basiert im Grunde auf der Verwendung von Formaldehyd, welches aber in Form seines Dimethylacetals (Dimethoxymethan, DMM) eingesetzt wird. Als weitere Reagenzien dienen Sulfurylchlorid (SO_2Cl_2) und Chlorsulfonsäure (HClSO_3) als Katalysator. Von Köhler wurde ein Mechanismus für diese Reaktion vorgeschlagen [75], der aber aufgrund der Reaktionsführung nicht sehr wahrscheinlich ist. Ein alternativer Mechanismus ist in Abbildung 3-11 dargestellt.

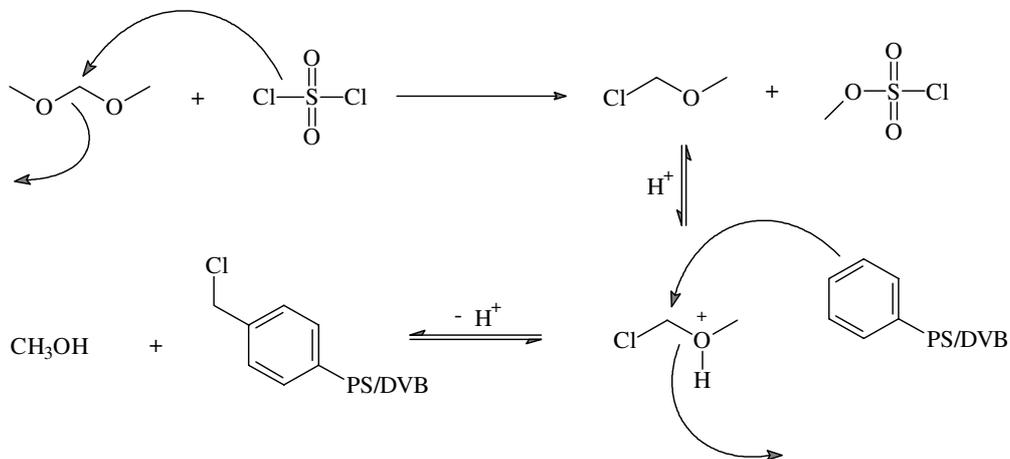


Abbildung 3-11.

Möglicher Reaktionsmechanismus der Chloromethylierung nach Hauptmann et al.

In der Praxis wird das Polymer in DMM suspendiert und unter Kühlung mit SO_2Cl_2 versetzt. Dabei entsteht zunächst intermediär Chloromethylmethylether. Die Bildung des CMME nimmt etwas Zeit in Anspruch, weshalb der Katalysator Chlorsulfonsäure erst eine Stunde nach beendeter SO_2Cl_2 -Zugabe hinzugefügt wird. Dabei wird der CMME an der Etherbrücke protoniert, so daß das nun sehr stark positiv polarisierte Methylen-Kohlenstoffatom die aromatischen Systeme attackieren kann. Die eigentliche Reaktion erfolgt bei erhöhter Temperatur (30-50 °C) und wird nach einer 20-24-stündigen Reaktionszeit durch Zugabe von Wasser abgebrochen. Die Reaktionskontrolle kann durch die Temperatur und durch die eingesetzten Mengen an SO_2Cl_2 und HClSO_3 sowie durch deren Verhältnis zueinander erfolgen. In einer alternativen Variante dieser Reaktion wird als Katalysator statt Chlorsulfonsäure Zink-(II)-chlorid verwendet [100].

Bei dieser Reaktion werden keine gasförmigen Reaktanden verwendet, so daß in einem völlig geschlossenen System gearbeitet werden kann. Damit stellt auch der intermediär auftretende CMME keine Gefährdung dar. Dieser wird bei der Aufarbeitung zudem vollständig hydrolysiert. Die Reaktion ist trotz ihrer im Vergleich zu den zuvor genannten Verfahren geringeren Reaktivität gut zur Herstellung auch größerer Austauschkapazitäten geeignet. Von Köhler wurde eine Reaktionsapparatur entwickelt, mit der sich diese Reaktion sehr gut handhaben läßt [75].

Trotz der präparativen und apparativen Vorteile, die diese Reaktion bietet, wurde sie, abgesehen von der Arbeit von Köhler [75], bisher in der Literatur nur einmal zur Synthese von Anionenaustauschern für die IC angewendet [101]. In der vorliegenden Arbeit wird sie als Standardmethode zur Herstellung chloromethylierter Polymerharze verwendet, zumal sie sich, wie in Kapitel 6.7 beschrieben, fast vollständig automatisieren läßt, wodurch die Durchführung drastisch vereinfacht und das Gefahrenpotential der Chloromethylierung noch weiter herabgesetzt werden kann.

3.3.2 Alkylierungen mit Dihalogenalkanen

Bei den in Abschnitt 3.3.1 diskutierten Reaktionen wird in jedem Fall eine Chlormethylgruppe eingeführt. Für den späteren Anionenaustauscher bedeutet dies, daß sich zwischen dem Polymer-Grundgerüst und der funktionellen Gruppe immer eine Methylengruppe (-CH₂-) befindet. Nach den in Kapitel 3.1 angestellten Überlegungen sollte ein Packungsmaterial um so effizienter sein, je weiter die funktionelle Gruppe vom Grundgerüst entfernt ist, da so kurze Diffusionswege erreicht und sekundäre Wechselwirkungen zurückgedrängt werden.

Die Einführung eines sogenannten Spacers, eines Abstandhalters zwischen Grundgerüst und funktioneller Gruppe, kann durch Chloromethylierung nicht erfolgen. Der einfachste Weg zur Herstellung eines Spacers ist die Umsetzung mit Dihalogenalkanen, wie in Abbildung 3-12 am Beispiel des 1,3-Dibrompropan und AlCl₃ als Katalysator dargestellt ist. Es können sowohl verzweigte als auch lineare Alkane mit variabler Kettenlänge verwendet werden.

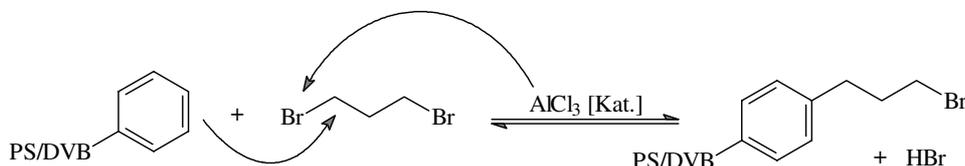


Abbildung 3-12.

Beispiel der Einführung einer Spacergruppe durch Reaktion mit Dihalogenalkanen.

Zum genauen Mechanismus sei auf die Lehrbücher der organischen Chemie verwiesen [90,91,98]. Während diese Reaktion bei der Alkylierung von Monomeren, z.B. Benzol, wohlbekannt ist, wird sie zur Modifikation von Polymeren nicht eingesetzt, weil die Reaktivität der Dihalogenalkane recht gering ist. Grund hierfür ist, daß im Gegensatz zu den α -Halogenethern kein Sauerstoffatom vorhanden ist, welches die Intermediate stabilisiert. Bei den kürzerkettigen Homologen wirkt das zweite Halogenatom aufgrund seines -I-Effektes zusätzlich destabilisierend. In der Tat können meßbare Austauschkapazitäten erst dann erreicht werden, wenn die Reaktionen bei Temperaturen über 40 °C durchgeführt werden [88]. So lassen sich mit Dichlormethan (DCM) Kapazitäten von etwa 60 μ Mol/g Packungsmaterial erreichen, was im Bereich kommerzieller Anionenaustauscher für die HPLC liegt.

Die Alkylierung mit Dihalogenalkanen stellt trotz der geringen Reaktivität eine interessante Alternative zu den Chloromethylierungen dar, weil das Lösemittel gleichzeitig als Reagenz fungiert, so daß nur noch der Katalysator notwendig ist, womit die Reaktionsführung sehr einfach wird. Außerdem ist eine Beeinflussung der Struktur des Spacers möglich, was eventuell interessante Auswirkungen auf die chromatographischen Eigenschaften der Materialien haben könnte.

3.3.3 Alkylierungen mit ω -Bromalkenen

Eine effektivere Einführung von Alkylspacern variabler Kettenlänge gelingt durch die Umsetzung mit ω -Bromalkenen. Die Reaktion beruht auf einem von Tomoi et al. entwickelten Verfahren zur Herstellung gelartiger Phasentransferkatalysatoren [102]. Sie ist verglichen mit anderen Verfahren zur Generierung von Alkylspacern auf Polymerharzen [103,104] recht einfach und als ‚Eintopf-Reaktion‘ durchführbar. Der Mechanismus der Reaktion ist in Abbildung 3-13 am Beispiel des 5-Brom-(1)-pentens dargestellt.

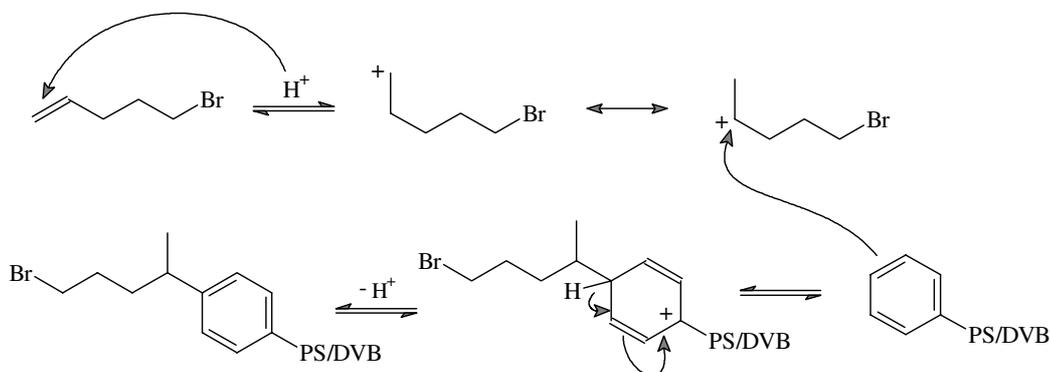


Abbildung 3-13.

Mechanismus der Alkylierung von Polymerharzen mit ω -Bromalkenen am Beispiel des 5-Brom-(1)-pentens.

Als Katalysator wird hier die Supersäure Trifluormethansulfonsäure (TFMS) verwendet, die bei der Alkylierung von Aromaten häufig zum Einsatz kommt [105,106]. Als Lösemittel fungieren inerte Halogenalkane wie 1,2-Dichlorpropan (DCP). Die Trifluormethansulfonsäure protoniert zunächst die Doppelbindung des Alkens. Von den beiden intermediär denkbaren Kationen ist das sekundäre stabiler, welches dann die aromatischen Systeme elektrophil angreift. Nach Umlagerung des Zwischenproduktes und Abspaltung des Katalysators entsteht das alkylierte Produkt. Diese Reaktion ist deutlich effektiver als die Umsetzung mit Dihalogenalkanen. Die Reaktionskontrolle kann über die Menge an Reagenz und Katalysator bzw. über die Temperatur erfolgen. Die Reaktionszeit ist mit 48 h allerdings recht lang, und die Reagenzien werden mit zunehmender Kettenlänge schnell sehr teuer. Die Alkylspacer unterscheiden sich von denen, die durch Reaktion mit Dihalogenalkanen zugänglich sind, dadurch, daß aufgrund der Stabilität der intermediären Kationen stets eine zum aromatischen System α -ständige Methylgruppe vorhanden ist. Die ‚effektive‘ Anzahl der Kohlenstoffatome im linearen Teil des Spacers ist damit immer um Eins kleiner als die Anzahl im eingesetzten Alken. Diese Reaktion wurde in der IC bisher zur Herstellung niederkapazitiver Anionenaustauscher verwendet [107,108]. Dabei wurde das Selektivitätsverhalten der Packungsmaterialien in Abhängigkeit von der Spacerlänge untersucht, wobei alle anderen Parameter wie Kapazität oder funktionelle Gruppe konstant waren. Folgende Effekte sind mit steigender Kettenlänge zu beobachten:

- die Retention aller untersuchten Anionen nimmt ab, insbesondere bei weichen Anionen
- die Selektivitäten ändern sich praktisch nicht, außer bei sehr unpolaren Analyten
- die Trennleistung erhöht sich, gerade für polarisierbare Anionen wie Bromid oder Iodid
- die Peaksymmetrien verbessern sich für alle Anionen

Die Beobachtungen belegen eindrucksvoll, daß sich eine Verlagerung der funktionellen Gruppen von der Polymeroberfläche weg sehr positiv auf die Trennleistung und die Peaksymmetrie auswirken, da der Massentransfer beschleunigt wird und sekundäre Wechselwirkungen an Bedeutung verlieren. Die Effizienzen der untersuchten Trennsäulen mit C_5 - oder C_6 -Spacer sind dabei durchaus vergleichbar mit denen von pellicularen Materialien [108].

3.3.4 Alkylierungen mit ω -Bromcarbonsäurechloriden

Die Friedel-Crafts-Acylierung mit ω -Bromcarbonsäurechloriden stellt eine weitere, gängige Reaktion zur Einführung von Ankergruppen dar [109,110]. Die entstehenden Carbonylalkylspacer können sowohl zu Anionen- als auch zu Kationenaustauschern umgesetzt werden [23,97]. Der Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 3-14 am Beispiel der Umsetzung mit Brombuttersäurechlorid gezeigt.

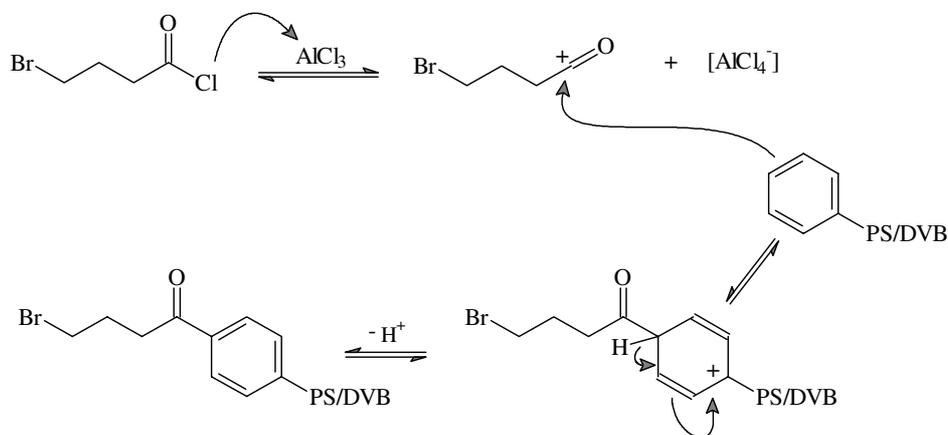


Abbildung 3-14.

Mechanismus der Friedel-Crafts-Acylierung von Polymerharzen mit ω -Bromcarbonsäurechloriden.

Als Friedel-Crafts-Katalysator wird üblicherweise AlCl_3 verwendet, wobei aber auch starke Protonensäuren wie Trifluormethansulfonsäure (TFMS) möglich sind [111]. Als Lösemittel werden die inerten Verbindungen Nitromethan oder 1,2-Dichlorethan eingesetzt. Intermediär tritt hier ein Acylium-Ion als elektrophiles Agens auf. Der weitere Reaktionsverlauf ist analog zu den bisher betrachteten Reaktionen. Die Acylierung liefert vergleichsweise hohe Umsätze und läßt sich leicht steuern, wobei die Reaktionskontrolle über die eingesetzte Reagenzmenge oder über die Temperatur erfolgen kann. Die Reaktivität nimmt mit steigender Kettenlänge ab, da das intermediäre Acylium-Ion durch den +I-Effekt der Kohlenstoffkette destabilisiert wird.

Im Vergleich zu den bisher betrachteten Alkylierungen sind bei den Acylierungen gewisse Besonderheiten zu beachten. Zunächst ist immer eine überstöchiometrische Menge an Katalysator notwendig, da die Carbonylgruppen während der gesamten Reaktion komplexiert vorliegen. Der Reagenz-Katalysator-Komplex beansprucht mehr Raum als dies bei Alkylierungen der Fall ist. Polymerharze mit bestimmten Porendurchmessern können daher im Verlauf der Acylierung bersten, wobei der Anteil der zerstörten Teilchen bis zu 30 % betragen kann [23,97]. Die acylierten Produkte sind im Gegensatz zu ihren alkylierten Analoga weniger elektronenreich (basisch) als das Edukt, so daß eine mehrfache Funktionalisierung eines aromatischen Ringes wie bei den Alkylierungen nicht möglich ist. Bei der Verwendung von Brompropionsäurechlorid beobachtet man nach anschließender Aminierung keine Austauschkapazität. In diesem Fall tritt thermodynamisch bevorzugt eine Eliminierung auf, da die entstehende Doppelbindung durch Konjugation mit der Carbonylgruppe und dem aromatischen Grundgerüst stabilisiert wird [97].

Anionenaustauscher mit Carbonylalkylspacern und höherer Kapazität wurden ausführlich von Petzold untersucht [97]. Dabei wurde festgestellt, daß bei gleichen Randbedingungen die Trennleistung der acylierten vergleichbar zu chloromethylierten Materialien ist. Bei den Selektivitäten ergeben sich gewisse Unterschiede in Abhängigkeit von der Spacerlänge, jedoch sind die Ergebnisse aufgrund der teilweise recht unterschiedlichen Kapazitäten der getesteten Materialien schwierig zu interpretieren. Beim direkten Vergleich von acylierten und chloromethylierten Polymeren wurde aber ein Einfluß der Carbonylgruppe auf die Selektivitäten beobachtet. Allerdings wurde der sehr interessante Vergleich von Packungsmaterialien, die sich bei gleicher Kapazität, funktioneller Gruppe und Spacerlänge nur durch die Anwesenheit einer Carbonyl- bzw. Methylgruppe unterscheiden, bislang nicht durchgeführt.

3.3.5 Weitere Modifizierungsreaktionen

Neben den bisher besprochenen Verfahren, die im Rahmen dieser Arbeit Verwendung finden, existieren noch eine Reihe weiterer Möglichkeiten der Einführung von Ankergruppen, die aber in der Praxis weniger von Relevanz sind. Zwei Synthesewege, die auch für diese Arbeit eine gewisse Bedeutung haben, sollen hier kurz skizziert werden.

Bei der **Sulfoacylierung** wird zunächst wie im vorausgehenden Abschnitt beschrieben durch Friedel-Crafts-Acylierung ein Carbonylalkylspacer eingeführt [112]. Durch Umsetzung mit Dimethylsulfid erhält man ein recht stabiles Sulfonium-Ion, das in einem weiteren Schritt mit einem geeigneten Amin umgesetzt wird. Abbildung 3-15 zeigt schematisch den Reaktionsweg, ausgehend von einem mit Bromessigsäurechlorid acylierten Polymer.

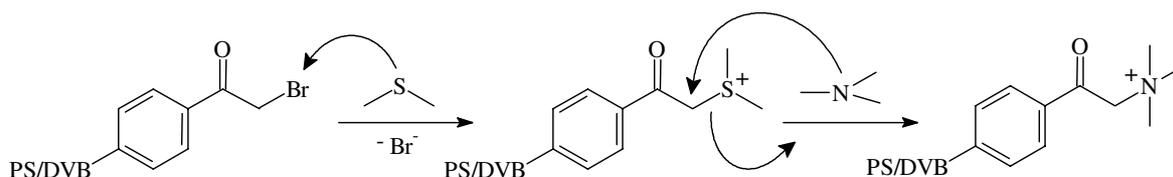


Abbildung 3-15.

Prinzipieller Ablauf der Sulfoacylierung.

Die Reaktion wurde ursprünglich zur Synthese von Kationenaustauschern entwickelt, welche durch Umsetzung des Sulfonium-Ions mit Sulfit zugänglich sind, wobei eine Sulfonsäuregruppe entsteht [23,112,113]. Sie kann aber auch bei der Herstellung von Anionenaustauschern eingesetzt werden, da das Dimethylsulfid im Vergleich zu Brom- oder Chloratomen die bessere Fluchtgruppe darstellt [91,98]. Auch sind auf diesem Weg Anionenaustauscher nach Acylierung mit Propionsäurederivaten zugänglich (vergl. Kapitel 3.3.4), weil das Sulfonium-Ion die Eliminierung weniger begünstigt als Halogenatome. In der Praxis ist aber die ‚normale‘ Acylierung vorzuziehen, da bei der Sulfoacylierung ein zusätzlicher Syntheseschritt erforderlich ist. Außerdem adsorbiert Dimethylsulfid extrem stark auf der Polymeroberfläche und läßt sich nur schwer wieder entfernen.

Bei der **Nitrierung** wird das Basispolymer zuerst nitriert, was sehr einfach durch Umsetzung mit Nitriersäure erfolgen kann [23,92]. Danach wird die Nitrogruppe durch Reduktionsmittel wie SnCl_2/HCl in eine Aminogruppe überführt, die anschließend noch alkyliert werden muß, wenn stark basische Austauschgruppen erhalten werden sollen (Abbildung 3-16).

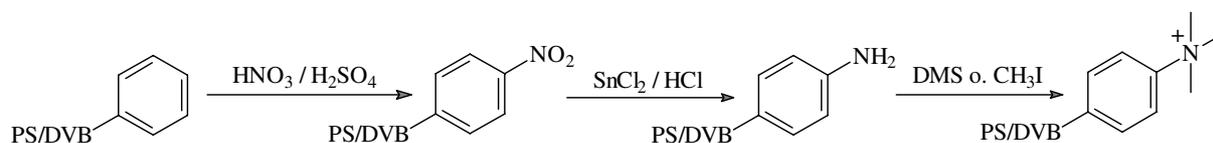


Abbildung 3-16.

Nitrierung mit anschließender Reduktion und Alkylierung.

In der Praxis ist diese Reaktion kaum von Bedeutung, da sich die sehr hydrophoben Nitro-Polymere kaum durch wäßrige SnCl_2/HCl -Gemische reduzieren lassen. Auch die Alkylierung mit Dimethylsulfat (DMS) oder Methyljodid läuft an Polymeren nur sehr schlecht ab [114].

Die Nitrierung kann aber sehr gut eingesetzt werden, um die Polarität der stationären Phase nach der Polymerisation deutlich zu erhöhen, da die Nitrogruppen aufgrund ihrer Struktur (positiv geladenes Stickstoffatom) einen sehr polaren Charakter besitzen.

3.4 Besonderheiten bei der Modifizierung von Methacrylat-Polymeren

Die in Abschnitt 3.3 vorgestellten Modifizierungsmöglichkeiten basieren alle auf Reaktionen, die an den aromatischen Systemen der Polymer-Harze ablaufen und in den Bereich der elektrophilen Substitution (S_E) eingeordnet werden können. Bei reinen PS-DVB-Copolymeren stehen die aromatischen Kerne unabhängig von der genauen Zusammensetzung des Polymers in ausreichendem Maße zur Verfügung, so daß, selbst wenn die Funktionalisierung im wesentlichen nur an der Teilchenoberfläche erfolgt, deutliche Umsätze (Austauschkapazitäten) erreichbar sind.

Grundsätzlich lassen sich alle bisher behandelten Reaktionen auch auf Methacrylat-DVB-Copolymere übertragen. Ersetzt man den Styrol-Anteil in den Copolymeren sukzessive durch Methacrylsäure-derivate, die normalerweise keine aromatischen Systeme enthalten, so verringert sich gleichzeitig der Anteil der Benzol-Kerne. Damit werden bei den klassischen, auf S_E -Reaktionen basierenden Modifizierungen unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen stets geringere Ausbeuten erhalten als bei den reinen PS-DVB-Harzen. Dieser Trend läßt sich durch drastischere Reaktionsbedingungen teilweise kompensieren, jedoch werden ab einem Methacrylat-Anteil von etwa 75 % nur noch sehr geringe Umsätze beobachtet [75]. Dieser Effekt tritt auf, da zwar noch 25 % DVB im Polymer enthalten sind, sich dieser Anteil aber statistisch im gesamten Partikel verteilt. Damit stehen, wenn zunächst die Porosität der Teilchen vernachlässigt wird, in unmittelbarer Nähe der Oberfläche nur noch sehr wenige aromatische Kerne zur Verfügung, von denen wiederum nur ein Bruchteil einer Umsetzung zugänglich ist. Trotz der genannten Probleme sind aber auch bei Polymeren mit größerem Anteil an Methacrylat Austauschkapazitäten von ca. 1 mMol/g erreichbar, wenn die in Abschnitt 3.3.1.3 vorgestellte Chloromethylierung nach Hauptmann angewendet wird [75].

Einige Methacrylat-DVB-Copolymere bieten die Möglichkeit, auf S_E -Reaktionen zu verzichten und die funktionellen Gruppen auf anderem Wege einzuführen. Dies ist dann der Fall, wenn die Methacrylsäure-Derivate außer der zur Polymerisation notwendigen Doppelbindung noch zusätzliche ‚aktive‘ Zentren enthalten, die einer weiteren Umsetzung zugänglich sind. Zwei Beispiele für solche Monomere sind in Abbildung 3-17 aufgeführt, Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und Glycidylmethacrylat (GMA).

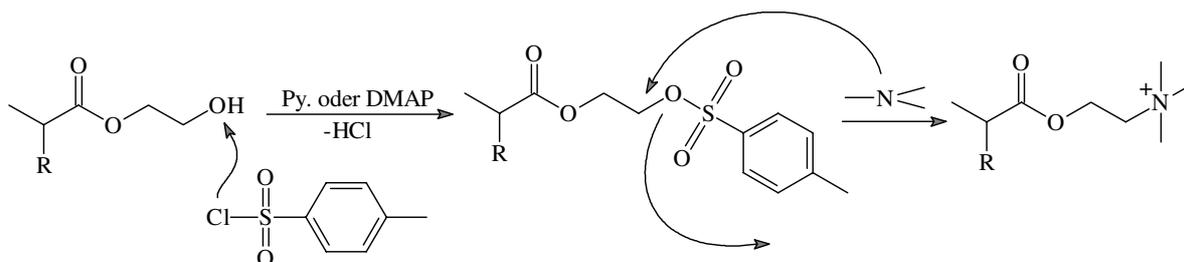


Abbildung 3-17.

Strukturformeln von Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und Glycidylmethacrylat (GMA).

Beide Monomere sind, unter der Voraussetzung, daß die Strukturen nach der Polymerisation mit DVB erhalten bleiben, zumindest theoretisch der Einführung von funktionellen Gruppen zugänglich ohne auf S_E -Reaktionen zurückgreifen zu müssen.

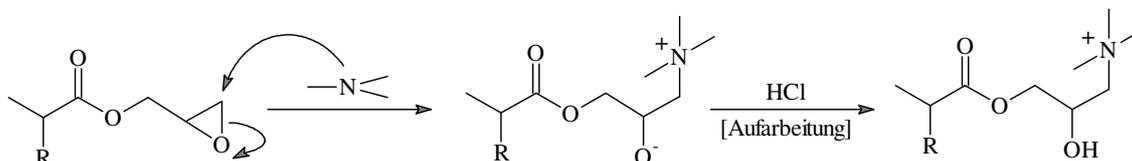
Bei **HEMA-Copolymeren** läßt sich die Hydroxylgruppe nicht direkt durch ein tertiäres Amin ersetzen, da sie keine Fluchtgruppenqualitäten besitzt. Eine Umsetzung nach Protonierung ist zwar denkbar, nur würde unter solchen Bedingungen das Amin ebenfalls protoniert vorliegen und seine Nucleophile verlieren. Mit Hilfe eines präparativen Tricks können die OH-Gruppen zunächst in eine bessere Fluchtgruppe überführt und dann mit einem entsprechenden Amin umgesetzt werden [92,98]. Dies geschieht durch Reaktion mit p-Toluolsulfonsäurechlorid (Tosylierung). Die entstehende Tosylat-Gruppe (-OTs) zeichnet sich durch sehr gute Fluchtgruppenqualitäten aus und ist einfach in einer S_N2 -Reaktion durch ein Amin zu ersetzen. Abbildung 3-18 zeigt den prinzipiellen Reaktionsmechanismus. Im ersten Schritt ist zusätzlich eine Base notwendig (Pyridin oder DMAP), um das entstehende HCl zu binden und damit das Gleichgewicht auf die rechte Seite zu schieben.

**Abbildung 3-18.**

Reaktion von HEMA-DVB-Copolymeren mit p-Toluolsulfonsäurechlorid und anschließende Aminierung mit einem tertiären Amin. R = Polymergrundkörper; Py. = Pyridin; DMAP = 4-Dimethylaminopyridin.

Die in Abbildung 3-18 beschriebene Route ist eine Standardreaktion zur Modifizierung von Hydroxylgruppen [90,98], wurde aber bisher nicht auf Polymer-Harze angewendet. Zwar liegt auch in diesem Fall eine zweistufige Reaktion vor, jedoch ist die gesamte Reaktionsführung inklusive aller Aufarbeitungsschritte wesentlich einfacher als bei den konventionellen Modifizierungen (vergl. Abbildung 3-6). Daher liegt in diesem Syntheseweg bei der Herstellung von Anionenaustauschern auf HEMA-DVB-Basis ein besonderes Potential.

Die Umsetzung von **GMA-Copolymeren** zu Anionenaustauschern ist dagegen in nur einem Schritt möglich. Grund hierfür ist der stark gespannte Oxiran-Ring, der eine hohe Reaktivität besitzt [91]. Er wird daher wahrscheinlich schon zu einem Teil bei der Polymerisation geöffnet. Die verbleibenden Oxiran-Ringe können aber in einer S_N2 -Reaktion direkt mit einem Amin umgesetzt werden. Bei der Ringöffnung unter S_N -Bedingungen können prinzipiell beide Kohlenstoffatome des Ringes angegriffen werden, jedoch ist aus sterischen Gründen die Methylengruppe bevorzugt und wird deshalb schneller reagieren (kinetische Kontrolle), wie in Abbildung 3-19 dargestellt ist.

**Abbildung 3-19.**

Direkte Aminierung von GMA-DVB-Copolymeren mit einem tertiären Amin. R = Polymergrundkörper.

Das intermediär entstehende Alkoholat-Anion wird bei der sauren Aufarbeitung der Aminierung in den korrespondierenden Alkohol überführt. Dies ist nicht als eigener Reaktionsschritt anzusehen, da alle Aminierungen sauer aufgearbeitet werden müssen.

Die in Abbildung 3-19 gezeigte Reaktion ist elegant und sehr einfach durchzuführen. Sie wurde bereits zur Herstellung von pellicularen [89] und oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauschern [64,115] für die IC beschrieben und die resultierenden Materialien eingehend auf chromatographischem Wege charakterisiert. Dabei wurden neutrale bis saure Eluenten verwendet, so daß die mögliche Deprotonierung der Hydroxylgruppe bei hohen pH-Werten nicht beobachtet wurde. Das entstehende Alkoholat-Anion wäre in der Lage, mit der funktionellen Gruppe ein ‚inneres‘ Ionenpaar zu bilden. Die Folge könnte ein deutlicher Verlust an Austauschkapazität bei hohen pH-Werten sein.

3.5 Funktionelle Gruppen in der Anionenchromatographie

Wie bereits in Kapitel 3.3 skizziert, wird die eigentliche funktionelle Gruppe im Bereich der Anionenchromatographie üblicherweise durch die Umsetzung einer Ankergruppe mit einem geeigneten Amin erzeugt. Dadurch entstehen auf der Polymeroberfläche fixierte Ammonium-Ionen. Zur Trennung von Anionen mittels IC werden fast ausschließlich auf Stickstoff basierende funktionelle Gruppen verwendet. Dies ist vor allem in ihrer außerordentlichen chemischen Stabilität und der fast unbegrenzten Zahl der möglichen Substituenten am Stickstoffatom begründet. Dennoch können aber auch auf anderen Elementen basierende Kationen auf Polymeroberflächen etabliert werden, wie in Abbildung 3-20 dargestellt ist.

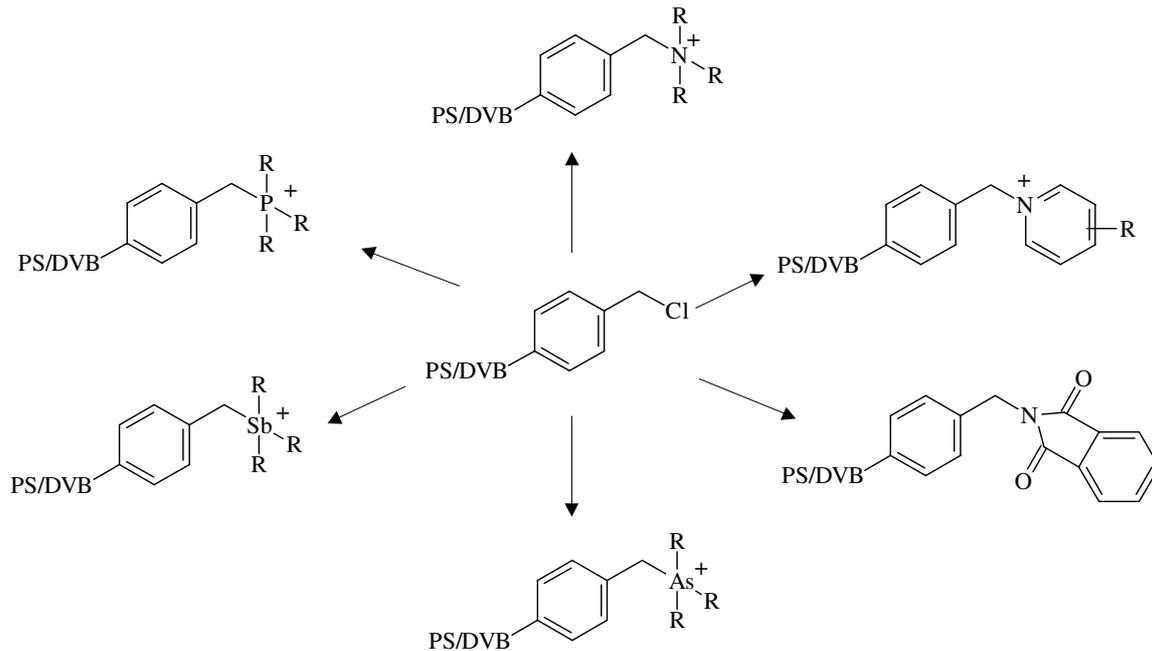


Abbildung 3-20.

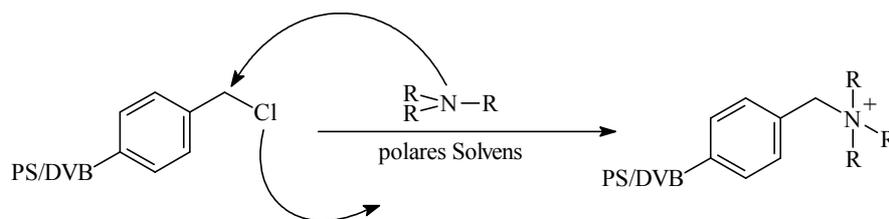
Einige mögliche funktionelle Gruppen in der Anionenchromatographie, ausgehend von einem chloromethylierten Polymer. Darstellung nach [92].

Die chemische Natur der funktionellen Gruppe übt einen entscheidenden Einfluß auf das chromatographische Verhalten der Packungsmaterialien (Selektivitäten) aus, welcher in der Praxis noch größer ist als der Einfluß des Grundgerüsts. Eine auf Stickstoff basierende Funktionalität wird sich trotz gleicher Substitution (Alkylreste R) anders verhalten als diejenige mit Arsen oder Phosphor als Zentralatom.

3.5.1 Klassische Funktionelle Gruppen auf Stickstoffbasis

Die Generierung von Ammoniumgruppen auf Polymeroberflächen erfolgt durch Umsetzung einer Ankergruppe mit einem Amin. Diese nucleophile Substitution (S_N -Reaktion) ist in Abbildung 3-21 dargestellt.

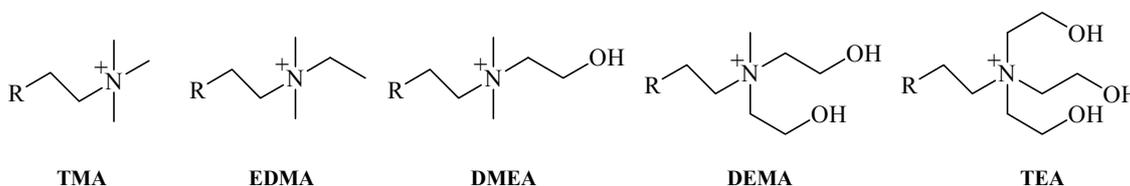
Diese Aminierung ist präparativ sehr einfach durchzuführen. Das z.B. chloromethylierte Polymer wird mit einer Mischung des entsprechendenamins und einem geeigneten Lösemittel für 6 bis 24 h rückflusiert. Als Lösemittel werden üblicherweise Methanol oder Ethanol verwendet, aber auch der Einsatz von Wasser ist möglich [49]. Niederviskose Amine können auch ohne Lösemittel direkt eingesetzt werden. Aufgrund der polaren, protischen Solventien verläuft die Reaktion über einen pseudo-ionischen Übergangszustand (S_N1 -Mechanismus) [91].

**Abbildung 3-21.**

Die Aminierung als Reaktion zur Etablierung von fixierten Ammonium-Ionen auf Polymeroberflächen.

Die Alkylreste am positiv geladenen Stickstoff können in weiten Grenzen variiert werden [64,115-118]. Im einfachsten Fall ist $R = H$ und es entsteht ein primäres (1°) Ammonium-Ion. Dieses kann aber bei höheren pH-Werten deprotoniert werden und damit seine Ladung verlieren. Bei Packungsmaterialien dieser Art ist die Austauschkapazität vom pH-Wert des Eluenten abhängig, weshalb sie auch als schwach basisch bezeichnet werden. Substituiert man nun sukzessive die Wasserstoffatome durch Alkylgruppen, entstehen zunächst sekundäre (2°) und tertiäre (3°) Ammoniumgruppen, die ebenfalls noch deprotoniert werden können. Erst wenn alle Reste R aus Alkylgruppen bestehen, ist die Kapazität oder Ladung vom pH-Wert des Eluenten unabhängig und man erhält stark basische, quartäre (4°) Anionenaustauscher. Für die Chromatographie strebt man üblicherweise eine pH-unabhängige Kapazität an, so daß nur vollständig alkylierte Materialien verwendet werden. Bei speziellen Anwendungen wie der Protein-Analytik oder Anreicherungstechniken kommen aber auch schwach basische Materialien zum Einsatz [88,119].

Die beiden wichtigsten funktionellen Gruppen in der Anionenchromatographie leiten sich vom Trimethylamin (TMA) und Dimethylethanolamin (2-Dimethylaminoethanol, DMEA) ab. Praktisch alle kommerziell verfügbaren Trennmaterialien verwenden eine dieser Gruppen. TMA-Gruppen werden in der Literatur auch als Typ I, DMEA-Gruppen als Typ II bezeichnet. Im Rahmen dieser Arbeit werden noch weitere Funktionalitäten untersucht, die mit den beiden erstgenannten in enger Beziehung stehen (Abbildung 3-22).

**Abbildung 3-22.**

Übersicht über die wichtigen bzw. in Rahmen dieser Arbeit verwendeten funktionellen Gruppen.

TMA: Trimethylamin (Typ I)

DEMA: Diethanolmethylamin

EDMA: Ethyldimethylamin

TEA: Triethanolamin

DMEA: Dimethylethanolamin (Typ II)

Die in Abbildung 3-22 gezeigten Funktionalitäten leiten sich vom TMA ab. Beim EDMA wird zunächst eine Methyl- durch eine Ethylgruppe ersetzt. EDMA ist bei nahezu identischer Struktur präparativ leichter zu handhaben, da es im Gegensatz zu TMA bei Raumtemperatur flüssig ist. Alle weiteren Austauschgruppen können dann vom EDMA abgeleitet werden, wobei zunächst die Ethyl- und dann die beiden Methylgruppen durch Hydroxyethylgruppen ersetzt werden. Dadurch kann, ausgehend von den unpolaren Gruppen TMA oder EDMA, die Polarität und damit die Hydrophilie der funktionellen Gruppen deutlich erhöht werden. Die Auswirkungen der Substitution auf das Retentionsverhalten von Anionenaustauschern soll im folgenden kurz diskutiert werden. Alle Untersuchungen wurden überwiegend mit nicht kommerziellen, selbst hergestellten Trennsäulen durchgeführt. Bei kommerziellen Materialien, die sich ohnehin meist vom Typ I oder II ableiten, ist der genaue Aufbau der funktionellen Gruppe ein gut gehütetes Geheimnis [21].

3.5.1.1 Einfluß der Länge der Alkylsubstituenten

Umfangreiche Untersuchungen zum Einfluß der Länge der Alkylsubstituenten auf das Selektivitätsverhalten wurden von Fritz et al. durchgeführt [116,118]. Bei vergleichbarer Austauschkapazität (ca. 30 mMol/Säule) wurden Funktionalitäten vom Trimethylamin bis zum Trioctylamin unter Verwendung des gleichen Eluenten (Benzoessäure) charakterisiert. Die Untersuchungen sind auf monovalente Anionen beschränkt, vergleichbare Experimente wurden aber auch für multivalente Analyten durchgeführt, allerdings mit einem anderen Basismaterial und Eluenten (Phthalsäure) [64,117]. Die Ergebnisse sind hier zusammengefaßt, wobei die beschriebenen Effekte für die auf Chlorid normierten (relativen) Retentionszeiten gelten:

- die Anionen schwacher Säuren (z.B. Fluorid, Acetat) werden praktisch nicht beeinflusst
- die Retention von Anionen wie Bromat, Nitrit oder Chlorat steigt mit zunehmender Kettenlänge
- für polarisierbare Anionen wie Nitrat oder Bromid ist dieser Trend noch stärker, besonders prägnant jedoch bei Iodid, Tetrafluoroborat und Perchlorat
- multivalente Anionen wie Sulfat oder Wolframat werden mit zunehmender Kettenlänge weniger retardiert

Abbildung 3-23 zeigt graphisch einen Teil der Ergebnisse der Untersuchungen von Fritz et al., wobei die Auswahl der Analyten im Bezug auf die für diese Arbeit relevanten Anionen erfolgt.

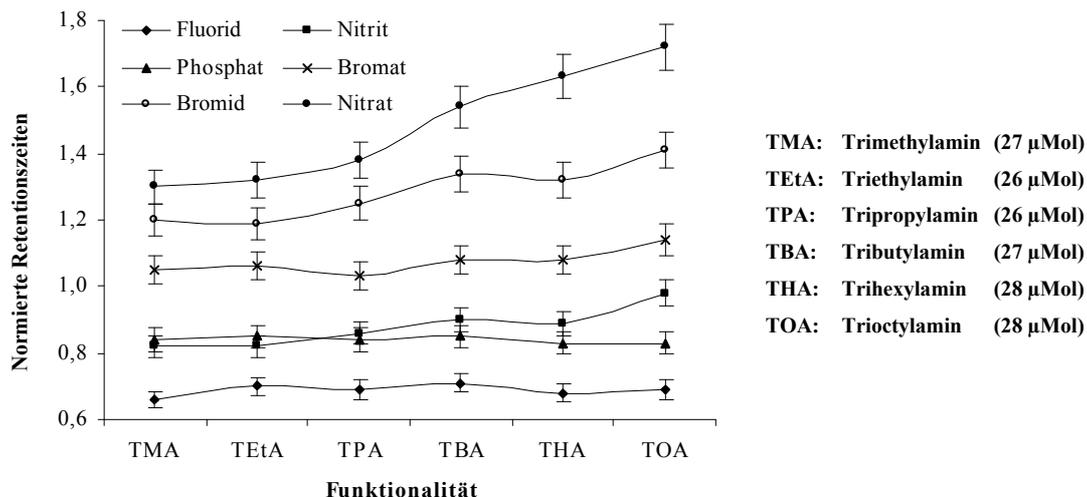


Abbildung 3-23.

Einfluß der Länge der Alkylsubstituenten auf das Selektivitätsverhalten monovalenter Anionen [118]. Chromatographische Bedingungen: Trennsäulen: 500 x 2 mm ID; Eluent: 1 mMol/kg Benzoessäure mit 0,93 mL/min; Direkte Leitfähigkeitsdetektion.

Die Ergebnisse konnten für hochkapazitive Anionenaustauscher im wesentlichen bestätigt werden [97]. Die Erklärung für das beobachtete Verhalten kann über die Hydratisierung und Polarisierbarkeit der funktionellen Gruppen erfolgen [120,121]. Die Basizität der Gruppen nimmt mit steigender Länge aufgrund des +I-Effektes der Alkylketten zu. Damit erhöht sich zwar die Ladungsdichte des Stickstoffatoms, gleichzeitig werden die Funktionalitäten aber auch größer, so daß die Ladungsdichte abnimmt. Die funktionellen Gruppen werden weicher, woraus eine geringere Hydratisierung resultiert. Für Anionen wie Fluorid ist dieser Umstand nur von untergeordneter Bedeutung, da sie aufgrund ihrer hohen Ladungsdichte und Hydratisierung kaum retardiert werden. Für weichere Anionen, die weniger hydratisiert sind, nimmt die Affinität mit steigender Länge der Alkylketten deshalb zu, weil sich immer stabilere, nach außen neutrale Ionenpaare bilden können, die als ganzes eine Art Cavitation in der Wasserstruktur bilden und sich nur schwer wieder trennen lassen. Dieser Effekt tritt bei ohnehin

nur sehr schwach hydratisierten Anionen wie Iodid besonders drastisch hervor. Für multivalente und deshalb stark hydratisierte Anionen wie Sulfat, die theoretisch an zwei funktionellen Gruppen gebunden werden, ist eine umgekehrte Abhängigkeit der relativen Retention von der Länge der Alkylketten zu beobachten, weil die Ladungen der funktionellen Gruppen aufgrund ihrer zunehmenden Größe weniger gut verfügbar sind, was zu einer geringeren Ladungsdichte führt. Dieser Effekt wird auch als Elektroselektivität bezeichnet [21].

3.5.1.2 Einfluß der Struktur der Alkylsubstituenten

Der Einfluß der Struktur der Alkylsubstituenten zeigt keine so ausgeprägten Effekte wie die Variation der Kettenlänge [118]. Untersucht wurden verschiedene funktionelle Gruppen basierend auf Pyridin, N-Methylmorpholin, N-Methylpiperidin und N,N-Dimethylbenzylamin, wobei als Referenz ein mit Trimethylamin funktionalisierter Anionenaustauscher verwendet wurde. Bezogen auf das TMA-Material ergaben sich zwar z.T. deutliche Unterschiede in den absoluten Retentionszeiten, die relativen Retentionszeiten blieben aber praktisch konstant. Lediglich für weiche Anionen wie Iodid zeigte sich ein geringer Anstieg der relativen Retention, der aber im Rahmen der Meßungenauigkeiten als nicht signifikant zu erachten ist.

Bei hochkapazitiven Materialien wurde bei Verwendung von sperrigen Aminen wie Dimethylcyclohexylamin eine im Vergleich zu TMA-Austauschern geänderte Selektivität beobachtet [97]. Allerdings hatten die untersuchten Trennsäulen deutlich unterschiedliche Kapazitäten, so daß die Interpretation der Ergebnisse nicht unproblematisch ist.

3.5.1.3 Einfluß der Polarität der Alkylsubstituenten

Die Polarität der Alkylsubstituenten kann, wie bereits erwähnt, durch sukzessives Ersetzen der Methylgruppen des TMA durch Hydroxyethylgruppen erhöht werden. Untersuchungen dazu wurden bisher an chloromethylierten, oberflächenfunktionalisierten Austauschern [118] sowie an pellikularen Materialien [122] durchgeführt. Im ersteren Fall wurde mit Benzoesäure eluiert, während die pellikularen Materialien mit Natronlauge bzw. Carbonatpuffern, also mit alkalischen Eluenten, charakterisiert wurden. Aufgrund der völlig verschiedenen Elutionssysteme wurden sehr unterschiedliche Effekte festgestellt.

Bei der Untersuchung der oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauscher wurde nur eine geringe Abhängigkeit der relativen Retention von der funktionellen Gruppe beobachtet, wobei die Daten, im Gegensatz zu den Untersuchungen der Kettenlänge, keinem bestimmten Trend folgen. Die Autoren diskutieren zwar gewisse Abhängigkeiten für bestimmte Anionen wie Iodid, die allerdings als nicht signifikant zu betrachten sind (vergl. Kapitel 11). Die beschriebenen, im Vergleich zu den anderen Trennsäulen recht hohen relativen Retentionszeiten bei dem TEA-Material sind vor allem auf dessen höhere Kapazität zurückzuführen (31 statt durchschnittlich 25 μMol) und weniger auf einen eventuell vorhandenen Überschuß an nicht abreagierten Chloromethylgruppen, die nachweislich keinen meßbaren Einfluß auf die chromatographische Trennung haben [108]. Leider wurden im Rahmen dieser Studie keine divalenten Anionen untersucht. Damit bleibt festzuhalten, daß die Polarität der funktionellen Gruppe bei Verwendung von neutralen bis schwach sauren Elutionssystemen, die sich von aromatischen Carbonsäuren ableiten, zumindest keinen Einfluß auf das Selektivitätsverhalten monovalenter Anionen hat.

Eindeutige Effekte werden bei der Verwendung von pellikularen Anionenaustauschern in Verbindung mit alkalischen Eluenten beobachtet. Hier wurde das Retentionsverhalten von mono- und divalenten Anionen untersucht. Bei Verwendung des Carbonat-Eluenten wird für alle Anionen eine Verkürzung der relativen Retentionszeiten mit steigender Polarität der funktionellen Gruppe beobachtet, mit Ausnahme von Sulfat, welches den entgegengesetzten Trend zeigt. Wird dagegen mit Natronlauge eluiert, so verkürzt sich für alle Analyten unabhängig von ihrer Ladung oder chemischen Natur die

relative Retention, wenn die Polarität der funktionellen Gruppe erhöht wird. Besonders drastisch sind die Auswirkungen für Sulfat und Phosphat, wie Abbildung 3-24 deutlich macht, in der die entsprechenden Retentionsfaktoren dargestellt sind.

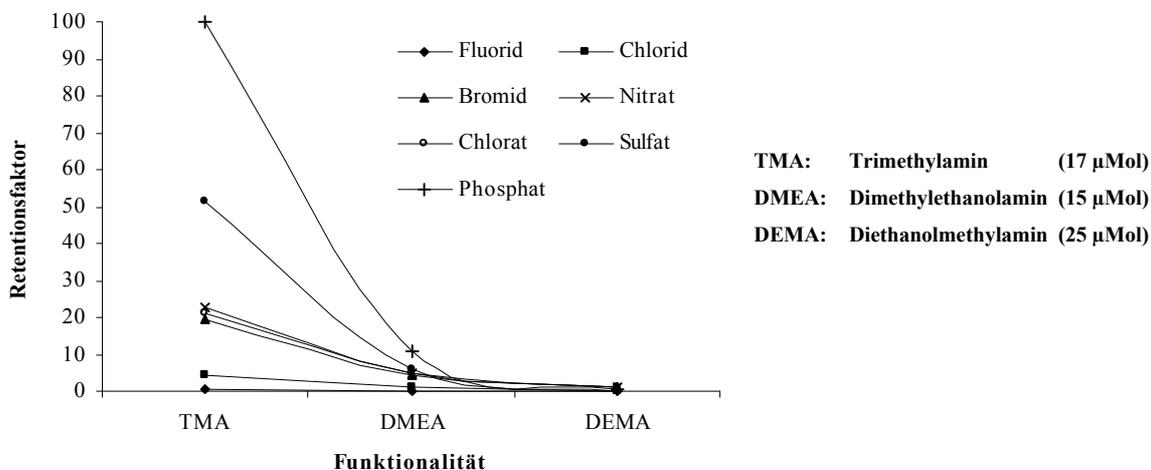


Abbildung 3-24.

Einfluß der Polarität der Alkylsubstituenten auf das Selektivitätsverhalten ausgesuchter Anionen [122]. Chromatographische Bedingungen: Trennsäulen: 250 x 4 mm ID; Eluent: 100 mMol/kg NaOH; Flußrate: 1 mL/min; Direkte Leitfähigkeitsdetektion nach chemischer Suppression.

Die beobachteten Effekte können mit dem Begriff der Hydroxid-Selektivität erklärt werden [21]. Mit zunehmendem Anteil an Hydroxyl-Gruppen im Amin nimmt dessen Polarität deutlich zu. Die Folge ist eine bei vergleichbarer Ladungsdichte wesentlich stärkere Hydratisierung. Die polaren Amine (DEMA, TEA) können besser mit dem ebenfalls stark hydratisierten Hydroxid-Ion wechselwirken als die unpolaren funktionellen Gruppen (TMA). Dadurch erhöht sich die Elutionskraft des Hydroxids auf diesen Anionenaustauschern deutlich, was in gewisser Weise eine Inversion der in Abschnitt 3.5.1.1 gemachten Überlegungen ist. Die gesteigerte Hydroxid-Selektivität ist, allerdings weniger ausgeprägt, auch beim Carbonat-Eluenten zu beobachten. Der Grund ist, daß die OH^- -Konzentration in diesem Fall um Größenordnungen geringer ist als bei der Verwendung von Natronlauge allein.

Das Elutionssystem hat nach den bisherigen Betrachtungen einen entscheidenden Einfluß darauf, ob sich durch die Polarität der funktionellen Gruppe das Retentionsverhalten von Anionen manipulieren läßt. Bislang sind aber keine Untersuchungen mit alkalischen und neutralen bis schwach sauren Eluenten durchgeführt worden, die auf nur ein Basismaterial zurückgreifen. Dies ist aber notwendig, weil sich die Selektivitäten von pellicularen und oberflächenfunktionalisierten Trennmaterialien nur sehr begrenzt vergleichen lassen. In Kapitel 9.3 dieser Arbeit werden daher solche vergleichenden Untersuchungen mit oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauschern beschrieben.

3.5.2 Neue funktionelle Gruppen auf Stickstoffbasis

Die in Abschnitt 3.5.1 diskutierten funktionellen Gruppen sind in der Anionenchromatographie wohl etabliert und ihre Auswirkungen auf das Trennverhalten bekannt. Seit etwa 1990 werden in der Literatur einige neue Funktionalitäten erwähnt, die zum Teil zwar noch nicht auf chromatographischem Wege charakterisiert wurden, an dieser Stelle aber kurz vorgestellt werden sollen.

Die erste Gruppe von neuen Funktionalitäten enthält statt n-Alkyl-Substituenten ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Bisher wurden Dimethylallylamin (DMAA) und Dimethylaminopropin (DMAP) beschrieben (Abbildung 3-25) [89].

**Abbildung 3-25.**

Funktionelle Gruppen mit ungesättigten Substituenten [89]. DMAA: Dimethylallylamin, DMAP: Dimethylaminopropin.

Die in Abbildung 3-25 dargestellten Funktionalitäten wurden bei entsprechender Konstanz der anderen Säulenparameter mit einem Typ-I-Material (TMA) verglichen, wobei ein Carbonat-Eluent zum Einsatz kam. Dabei wurde das Retentionsverhalten von Anionen wie Chlorid, Nitrit oder Fluorid nicht beeinflusst. Auch bei den divalenten Analyten Sulfat und Phosphat zeigten sich keine Unterschiede. Weichere Anionen wie Bromid oder Nitrat wurden dagegen an der DMAA-Phase stärker und mit besserer Auflösung retardiert. Beim DMAP-Material kehrte sich dieser Trend wieder um. Die Beobachtungen wurden mit dem unterschiedlichen Gehalt an Wasserstoffatomen in den Substituenten erklärt. Scheinbar ist eine Doppelbindung eher in der Lage, hydrophobe Wechselwirkungen oder Charge-Transfer mit weichen Analyten zu ermöglichen als eine Dreifachbindung. Mit diesen Funktionalitäten bietet sich die Möglichkeit, ähnlich wie durch die Kettenlänge, vor allem die Selektivitäten weicher und wenig hydratisierter Anionen zu manipulieren.

Die zweite, wichtige Gruppe an neuen funktionellen Gruppen basiert auf Substituenten mit mehreren Stickstoffatomen, weshalb solche Gruppen auch als polyfunktionell bezeichnet werden [123]. Abbildung 3-26 zeigt die Strukturen der bisher beschriebenen Materialien mit Diethylentriamin-Gruppen (DETA).

**Abbildung 3-26.**

Polyfunktionelle Gruppen mit mehreren Stickstoffatomen [123]. Links: Lineares Diethylentriamin (n-DETA), rechts verzweigtes Diethylentriamin (i-DETA).

Dieser Typ von funktionellen Gruppen ist schwach basisch, so daß die Austauschkapazität vom pH-Wert des Eluenten abhängt. Dieser ist damit auch der wichtigste Parameter zur Manipulation der Selektivitäten. Zur Elution können keine alkalischen Eluenten verwendet werden, wie sie bei der Suppressionstechnik notwendig sind. Die Charakterisierung der Materialien, die eine Austauschkapazität von 175 μMol pro Trennsäule besitzen, wurde deshalb mit neutralen bis sauren Phthalat- oder Perchlorat-Eluenten durchgeführt. Auf die eingehende Diskussion der Rolle des pH-Wertes sei auf die Originalliteratur verwiesen [123], jedoch zeigte sich, daß bei Verwendung saurer Eluenten divalente Anionen wie Sulfat oder Chromat deutlich stärker retardiert werden als monovalente Analyten. Der Grund für dieses Verhalten liegt zunächst in der hohen Hydratisierung der funktionellen Gruppen, da sich drei positive Ladungen auf engem Raum befinden, woraus eine besondere Affinität zu ebenfalls stark hydratisierten Anionen resultiert. Durch die Verfügbarkeit mehrerer Ladungen können multivalente Anionen an einer Gruppe fixiert werden, was bei monofunktionellen Gruppen nicht möglich ist. Damit tritt der Effekt der Elektroselektivität bei diesen Packungsmaterialien besonders stark hervor.

Abbildung 3-27 zeigt eine weitere, interessante Klasse von polyfunktionellen Austauschgruppen, die sogenannten Dendrimere. Dendrimere sind kaskadenförmige Moleküle, die multidimensionale Elemente einer sich wiederholenden Struktur bzw. Symmetrie beinhalten, welche an Fraktale erinnern [80].

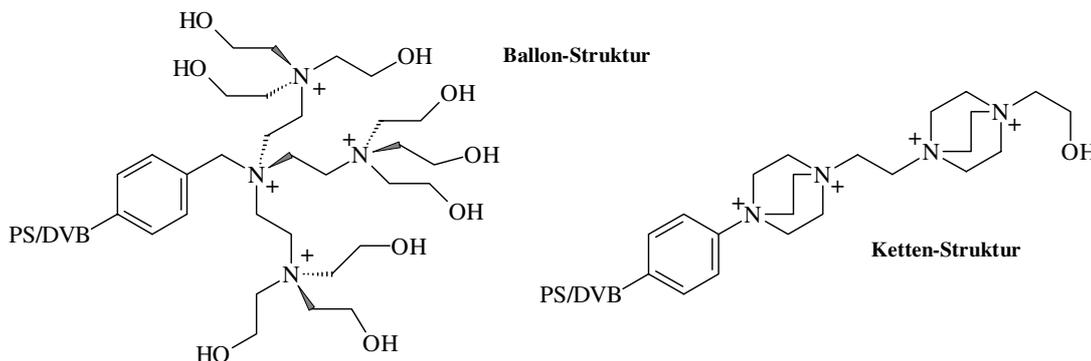


Abbildung 3-27.

Dendrimere Anionenaustauscher auf Polymerbasis [124,125]. Links: Ballon-Struktur, rechts: Ketten-Struktur.

Die Ballon-Strukturen sind zugänglich, indem ein chloromethyliertes Polymer zunächst mit Triethanolamin (TEA) umgesetzt wird. Der weitere Syntheseweg ist analog der Umsetzung von HEMA-Polymeren (siehe Kapitel 3.4). Die OH-Gruppen des TEA werden tosyliert und anschließend wiederum mit TEA umgesetzt. Damit entsteht die in Abbildung 3-27 gezeigte Ballon-Struktur. Der Vorgang läßt sich im Prinzip beliebig wiederholen, jedoch ist das Wachstum der Ballon-Struktur aus theoretischen Überlegungen heraus begrenzt [124]. Die Ketten-Strukturen sind in ähnlicher Weise zugänglich, allerdings wird dann statt TEA das zyklische Amin 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]-octan (DABCO) verwendet.

Diese Materialien wurden bisher nicht in der HPLC eingesetzt. Insbesondere die Ballon-Strukturen sind aber sehr interessant, da durch sie die Möglichkeit eröffnet wird, sehr polare und hydrophile Materialien von hoher Austauschkapazität zu erzeugen. Dies ist vor allem deshalb wichtig, da TEA im Vergleich zu unpolaren Aminen wie TMA bei der Aminierung generell sehr unreaktiv ist. Die Autoren haben, ausgehend von einem nur sehr gering quervernetzten, chloromethylierten PS-DVB-Copolymer (Merrifield-Polymer, 2 % DVB, 1 mMol Cl/g), stufenweise Austauschkapazitäten von 4,1, 9,3 und 14 mMol/g erzielt. Zwar sind bei höher quervernetzten und damit nicht quellfähigen Polymeren geringere Umsätze zu erwarten, jedoch besitzt dieser Syntheseweg ein besonderes Potential bei der Herstellung von Anionenaustauschern auf TEA-Basis, wobei zusätzlich interessante chromatographische Effekte zu erwarten sind.

3.5.3 Funktionelle Gruppen mit anderen Zentralatomen

Wie bereits erwähnt, können neben Stickstoff noch eine Reihe weiterer Zentralatome in funktionellen Gruppe eingesetzt werden, die üblicherweise ebenfalls aus der 5. Hauptgruppe stammen (P, As, Sb, Bi) und in der Lage sind, quartäre Ionen zu bilden [92]. Die nahezu uneingeschränkte Variation der Substituenten wie beim Stickstoff ist hier aber nur sehr schlecht möglich.

In der Praxis haben Phosphonium-Ionen noch die größte Bedeutung, da sie im Gegensatz zu Arsonium- oder Stibinium-Ionen redox- und pH-stabil sind. Die Einführung von Phosphonium-Ionen vollzieht sich analog der Aminierung durch Verwendung von alkylierten Phosphinen (PR_3). Es konnte gezeigt werden, daß Phosphonium-Ionen gleicher Substitution eine höhere Selektivität für weiche Anionen zeigen als Ammonium-Ionen, wodurch z.B. ‚Nitrat-selektive‘ Packungsmaterialien hergestellt werden können [108,126]. Diese Selektivität läßt sich durch die Größe der Phosphonium-Ionen erklären, die wegen ihrer geringeren und diffuseren Ladungsdichte weniger stark solvatisiert sind werden. Daher treten stärkere Wechselwirkungen zu ebenfalls wenig hydratisierten Anionen auf.

3.6 Die Bedeutung der Kapazität von Ionenaustauschern

Neben der Natur des Grundgerüsts und der Art der funktionellen Gruppe ist die Austauschkapazität Q die entscheidende Größe zur Charakterisierung von Ionenaustauschern. Durch sie läßt sich angeben, wie viele Plätze für einen Ionenaustausch zur Verfügung stehen.

Die Austauschkapazität wird üblicherweise pro Gramm trockenes Packungsmaterial angegeben, entweder in Mikroäquivalenten ($\mu\text{eq/g}$) oder Mikromolen ($\mu\text{Mol/g}$) [6]. Daneben sind auch eine Reihe weiterer Angaben gebräuchlich [92]. Für analytische Zwecke lassen sich Ionenaustauscher grob nach ihrer Kapazität einstufen in:

- niederkapazitive Materialien: $Q < 100 \mu\text{Mol/g}$
- mittelkapazitive Materialien: $100 < Q < 200 \mu\text{Mol/g}$
- hochkapazitive Materialien: $Q > 100 \mu\text{Mol/g}$

Die im klassischen Ionenaustausch verwendeten Trennphasen sind mit 3 bis 5 mMol/g durchweg hochkapazitiver Natur [21].

Die obige Definition der Kapazität beruht auf einer vollständigen Gleichgewichtseinstellung zwischen stationärer und mobiler Phase, weshalb sie auch als statische Kapazität bezeichnet wird. Unter der dynamischen (effektiven) Kapazität versteht man dagegen die Zahl der funktionellen Gruppen, die tatsächlich während eines chromatographischen Prozesses zur Verfügung steht. Sie wird immer kleiner sein als die statische Kapazität [6,21].

Die Austauschkapazität läßt sich auf verschiedene Arten bestimmen [92]:

- volumetrisch bzw. titrimetrisch
- durch Elementaranalyse
- über die Bestimmung von Retentionszeiten

Alle Verfahren werden bei demselben Material unterschiedliche Werte für Q liefern. In der Praxis werden volumetrische Verfahren am häufigsten angewendet. Bei Anionenaustauschern wird dabei eine gepackte Trennsäule oder eine definierte Menge an Harz z.B. mit einer Chlorid-Lösung beladen. Nach Auswaschen der Chlorid-Reste kann mit Nitrat eluiert werden. Die eluierte Menge an Chlorid, welche der statischen Austauschkapazität unter Gleichgewichtsbedingungen entspricht, wird dann mit einer AgNO_3 -Lösung titriert und quantifiziert.

Die pH-Abhängigkeit von Anionenaustauschern wurde bereits in Kapitel 3.5.1 behandelt. Bei Kationenaustauschern ist die Kapazität der schwach sauren Carbonsäure-Gruppen (R-COOH) nur bei höheren pH-Werten gegeben (Deprotonierung), während die stark sauren Sulfonsäure-Gruppen ($\text{R-SO}_3\text{H}$) stets vollständig deprotoniert vorliegen und eine pH-unabhängige Kapazität liefern.

Im Zusammenhang mit dem Retentionsmodell für die Anionenchromatographie (Kapitel 2.5) ist die Bedeutung von Q für die Auswahl von Elutions- und Detektionssystemen deutlich geworden. Die universelle Leitfähigkeitsdetektion war mit Eluenten hoher Ionenstärke praktisch nicht zu realisieren, gleichgültig welche speziellere Technik angewendet wurde (vergl. Kapitel 4). Dies ist der Grund, warum seit Einführung der Ionenchromatographie 1975 fast nur niederkapazitive Trennsäulen verwendet werden. Hochkapazitive Ionenaustauscher sind in der IC bisher nur in Verbindung mit Detektionstechniken beschrieben worden, die nicht so stark vom Elutionssystem limitiert werden, wie etwa die UV/VIS-Detektion [6,21,49]. Elutionssysteme zur Verwendung mit der Leitfähigkeitsdetektion sind für hochkapazitive Materialien erst in letzter Zeit entwickelt worden [75,88].

Während niederkapazitive Trennmaterialien recht gut zur Analytik von Proben geringer Ionenstärke, also geringer Matrixbelastung, geeignet sind, erreichen sie bei hohen Ionenstärken schnell ihre Grenzen. Aufgrund ihrer geringen Anzahl an funktionellen Gruppen kommt es schnell zu Überladungseffekten und damit zur Peakdeformation und einem drastischen Einbruch der Effizienz. Auch treten Probleme auf, wenn die Analyten in sehr unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen vorliegen, was im Bereich der Ultraspurenanalytik nahezu immer der Fall ist.

Ionenaustauscher hoher Kapazität sollten sich in diesen Fällen besonders gut anwenden lassen. Sie ermöglichen vor allem:

- die Analytik von Proben hoher Ionenstärke oder konzentrierter Proben
- die Verwendung großer Injektionsvolumina (> 100 μL)
- die Trennung von Analyten, deren Verteilungskoeffizienten sich nur wenig unterscheiden

Abbildung 3-28 zeigt das chromatographische Verhalten eines kommerziellen, mittelkapazitiven Anionenaustauschers im Vergleich zu einem hochkapazitiven eigener Herstellung. Das Injektionsvolumen wurde dabei für eine Fragestellung aus der Trinkwasseranalytik von 20 bis 885 μL variiert.

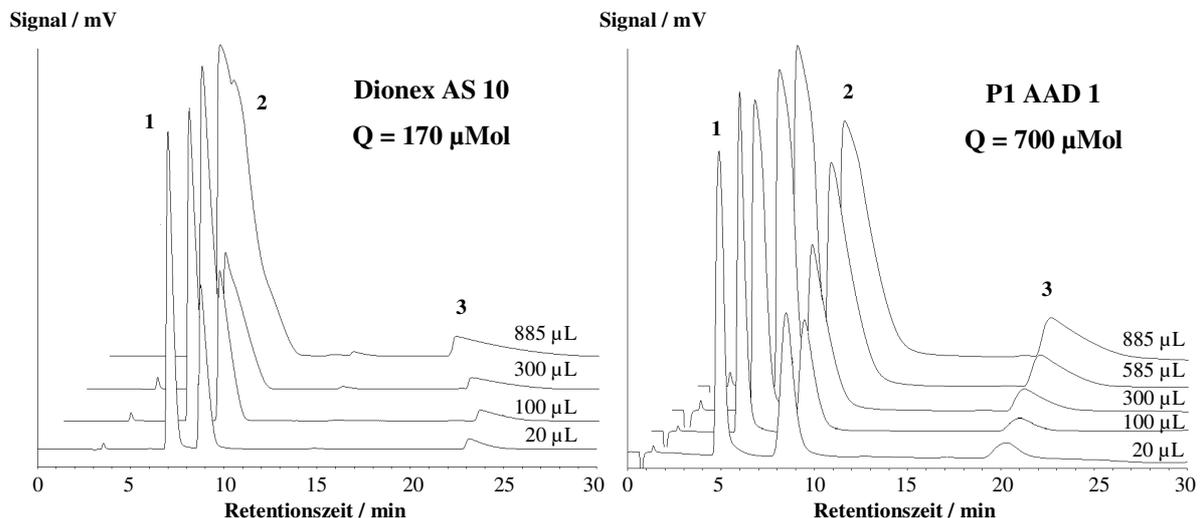


Abbildung 3-28.

Vergleich von nieder- und hochkapazitiven Packungsmaterialien in der Trinkwasseranalytik bei Variation des Injektionsvolumens. Analyten: 1 Chlorid (250 mg/kg), 2 Sulfat (240 mg/kg), 3 Nitrat (50 mg/kg).

Links: Dionex AS 10 A (250 x 4 mm ID); Eluent: 85 mM/kg NaOH mit 1 mL/min; Rechts: P1 AAD 1 (PS-DVB-DMEA, 125 x 4 mm ID); Eluent 0,5 mM HClO_4 + 50,5 mM NaOH mit 1 mL/min; Detektion für beide: Leitfähigkeit nach chemischer Suppression.

Man erkennt in Abbildung 3-28 deutlich den dramatischen Verlust der Trennleistung bei der niederkapazitiven Säule, wenn das Probevolumen 300 μL überschreitet, sowie eine Verschiebung der Retentionszeiten. Bei weiterer Steigerung des Aufgabevolumens kommt es sogar zur Peaküberlappung von Chlorid und Sulfat. Bei der hochkapazitiven Trennsäule beobachtet man zwar auch eine geringe Peakdeformation, alle Analyten können aber auch bei 885 μL noch getrennt und quantifiziert werden. Die Retentionszeiten sind dabei vom Aufgabevolumen unabhängig. Die hochkapazitive Trennsäule zeigt sich also gegenüber der größeren aufgegebenen Analytmenge deutlich robuster.

Die Vorteile hochkapazitiver Anionenaustauscher scheinen mittlerweile auch bei kommerziellen Anbietern Beachtung gefunden zu haben, die nun erstmals Kapazitäten von über 200 μMol /Trennsäule im Programm haben [127].

Abschließend ist darauf hinzuweisen, daß sich mit steigender Kapazität auch die Polarität der stationären Phase erhöht. Nach dem klassischen Retentionsmodell (Kapitel 2.5.1) bedeuten höhere Kapazitäten bei konstantem Elutionssystem lediglich größere Retentionsfaktoren und keine geänderten Selektivitäten. Für niederkapazitive Anionenaustauscher wurde dies auch bestätigt [66]. Bei Kationenaustauschern konnte jedoch ab etwa 500 $\mu\text{Mol/g}$ eindeutig eine Abhängigkeit der Selektivitäten von der Kapazität beobachtet werden [67]. Dies ist verständlich, da aufgrund der höheren Polarität der hochkapazitiven Materialien sekundäre Wechselwirkungen (Adsorption) zurückgedrängt werden, was sich vor allem auf polarisierbare Analyten auswirkt. Aber auch für Ionen hoher Ladung und Hydratisierung (z.B. Sulfat) sollten sich Effekte zeigen, da multivalente Analyten stärker als monovalente von der Zahl und räumlichen Dichte der Gegen-Ionen auf der stationären Phase beeinflusst werden.

4 Mobile Phasen in der Anionenchromatographie

Wie bei allen flüssigchromatographischen Trennungen stellt auch in der Ionenchromatographie die mobile Phase denjenigen Parameter dar, der am leichtesten variiert werden kann, um eine Trennung zu beeinflussen. Die Trennsäule oder das Detektionssystem sind dagegen in den meisten Fällen vorgegeben.

Die Auswahl eines geeigneten Elutionssystems kann anhand der verschiedensten Kriterien erfolgen. Zu beachten sind für die Anionenchromatographie unter anderem folgende Parameter [21]:

- Kompatibilität mit der Detektionsmethode
- Chemische Natur und Konzentration des Eluent-Ions
- pH-Wert
- Pufferkapazität
- Gehalt an organischen Lösemitteln (Modifier)

In der gängigen Literatur [6,21,49] erfolgt die Diskussion der mobilen Phasen im wesentlichen unter dem Aspekt, ob sie für die sogenannte Einsäulen- oder Zweisäulentechnik geeignet sind. Dies soll auch im folgenden durchgeführt werden, wobei der Schwerpunkt aber im Hinblick auf die Thematik dieser Arbeit auf die Austauschkapazität Q der Trennsäulen gelegt wird. Zunächst erfolgt eine kurze Erläuterung der Begriffe ‚Einsäulentechnik‘ und ‚Zweisäulentechnik‘. Die Betrachtungen beschränken sich wie in den vorausgehenden Kapiteln hauptsächlich auf die Anionenchromatographie.

4.1 Die Begriffe der Ein- und Zweisäulentechnik

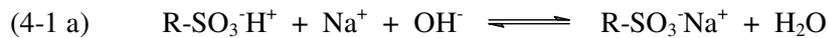
Einsäulentechnik

Bei der Einsäulentechnik, welche durch Gjerde und Mitarbeiter 1979 in der Ionenchromatographie etabliert wurde [77], ist der Ausgang einer Trennsäule direkt mit einem Detektor verbunden, was dem klassischen Aufbau einer HPLC-Apparatur entspricht. In Abgrenzung zur zweiten prinzipiellen Variante der IC wird diese Technik auch als ‚Nicht-Supprimierte-Ionenchromatographie‘ bezeichnet [6,21]. Der die Trennsäule verlassende Eluent und die darin enthaltenen Analyten werden chemisch nicht verändert. Die Anzahl möglicher Elutionssysteme der unterschiedlichsten chemischen Natur ist praktisch unbegrenzt. Zu berücksichtigen ist, vom eigentlichen Trennproblem abgesehen, lediglich die Kompatibilität des Eluenten mit dem Detektor. Wenn z.B. die direkte UV-Detektion angewendet werden soll, darf der Eluent nicht im betreffenden Spektralbereich absorbieren. Bezüglich der Detektionsmethoden gibt es bei der Einsäulentechnik keine Beschränkungen, so daß im Prinzip alle gängigen HPLC-Detektoren Verwendung finden können (vergl. Kapitel 2.3.2).

Zweisäulentechnik

Die Zweisäulentechnik ist die bei der Einführung der IC ursprünglich verwendete Detektionstechnik [48]. Im Gegensatz zur Einsäulentechnik verwendet diese Methode ausschließlich die Leitfähigkeitsdetektion (LF-Detektion). Bei der Zweisäulentechnik wird zwischen Trennsäule und Detektor ein sogenannter Suppressor geschaltet, weshalb diese auch als ‚Supprimierte-Ionenchromatographie‘ bezeichnet wird [6,21]. Im Suppressor werden sowohl der Eluent als auch die Analyten chemisch modifiziert, was im Hinblick auf die nachfolgende Leitfähigkeitsdetektion von besonderer Bedeutung ist. Der Suppressor hat die Aufgabe, die Eigenleitfähigkeit des Eluenten zu reduzieren und, wenn möglich, die Detektierbarkeit der Analyten zu erhöhen.

Das Prinzip der chemischen Suppression ist in Gleichung 4-1 für einen Anwendungsfall aus der Anionenchromatographie dargestellt. Verwendet wird ein NaOH-Eluent, als Analyt fungiert das Chlorid-Ion. Die Suppression erfolgt mit einem stark sauren Kationenaustauscher in der H⁺-Form.



Die Suppressoreinheit besteht im einfachsten Fall aus einer der Trennsäule nachgeschalteten Säule, woraus sich der Begriff ‚Zweisäulentechnik‘ erklärt. Der Eluent Natronlauge wird gemäß Gleichung 4-1 a neutralisiert, da die Natrium-Ionen durch Protonen ersetzt werden. Dadurch wird die Eigenleitfähigkeit des Eluenten drastisch herabgesetzt. Der Analyt Cl⁻ wird selbst nicht verändert (Gleichung 4-1 b), allerdings wird sein Gegen-Ion Na⁺ durch H⁺ ausgetauscht, welches eine deutlich größere Equivalentleitfähigkeit besitzt [19]. Da der Detektor die Summe der Leitfähigkeiten von Analyt- und Gegen-Ion als Signal registriert, ergibt sich also aus beiden in Gleichung 4-1 ablaufenden Reaktionen ein deutlicher Empfindlichkeitsgewinn.

Die ursprünglich als Suppressoren verwendeten Säulen mit Kationenaustauschern in der H⁺-Form tragen deutlich zur Bandenverbreiterung bei. Außerdem können sie nur diskontinuierlich betrieben werden, da der Kationenaustauscher regeneriert werden muß. Deshalb werden heute überwiegend kontinuierlich arbeitende Membransuppressoren verwendet, bei denen der Regenerant, normalerweise verdünnte Schwefelsäure, und der Eluent im Gegenstromprinzip aneinander vorbei geführt werden [6]. Die planaren Membranen bestehen aus semipermeablen Kationenaustauschern, die aufgrund des Donnan-Ausschlusses (vergl. Kapitel 2.4.3.3) theoretisch nur von Kationen passiert werden können. Zu Einzelheiten der technischen Realisierung sei auf die Literatur verwiesen [6,21].

Der Vorteil der Membransuppressoren sind ihr geringes Totvolumen, da die Suppression praktisch nur zweidimensional abläuft, und ihre hohe dynamische Kapazität, die sich durch die Flußrate und die Konzentration des Regeneranten in weiten Grenzen variieren lassen. Mittlerweile sind aber auch kontinuierlich arbeitende Suppressoren auf Säulen-Basis bekannt, die ebenfalls nur ein geringes Totvolumen besitzen und über hohe Austauschkapazitäten verfügen [128,129].

Die Zweisäulentechnik hat trotz ihrer Vorzüge aber auch einige entscheidende Nachteile. In der Praxis lassen sich in der Anionenchromatographie nur solche Eluenten erfolgreich suppressieren, die auf Alkalihydroxiden oder -carbonaten basieren. Anionen schwacher Säuren, z.B. Acetat oder Fluorid, liegen nach der Suppressionsreaktion praktisch vollständig protoniert vor, so daß ihre Detektierbarkeit im Vergleich zur Einsäulentechnik wesentlich geringer ist. Höherwertige Kationen müssen vor der Analyse entfernt werden, da sie schwer lösliche Hydroxide bilden, die auf der Trennsäule ausfallen und zur Verstopfung führen können.

4.2 Eluenten für die Einsäulentechnik

4.2.1 Elutionssysteme für niederkapazitive Anionenaustauscher

Für niederkapazitive Anionenaustauscher ($Q < 100 \mu\text{Mol/Trennsäule}$) stehen für die Einsäulentechnik eine ganze Reihe von Eluenten unterschiedlicher chemischer Natur zur Verfügung. Die Konzentration der Eluenten liegt dabei üblicherweise im unteren mMol/kg-Bereich oder noch darunter. Verwendet werden können unter anderem die unten genannten Substanzklassen [21]. Daneben können in spezielleren Fällen auch Komplexbildner wie EDTA oder Borat-Mannitol-Komplexe zum Einsatz kommen.

- Aromatische Carbonsäuren
- Aliphatische Carbonsäuren
- Sulfonsäuren
- Alkalihydroxide
- Anorganische Säuren wie H_2SO_4 , HCl oder H_3PO_4

Die wichtigste Verbindungsklasse stellen die aromatischen Carbonsäuren und ihre Salze dar. Die am häufigsten verwendeten Vertreter sind in Abbildung 4-1 dargestellt.

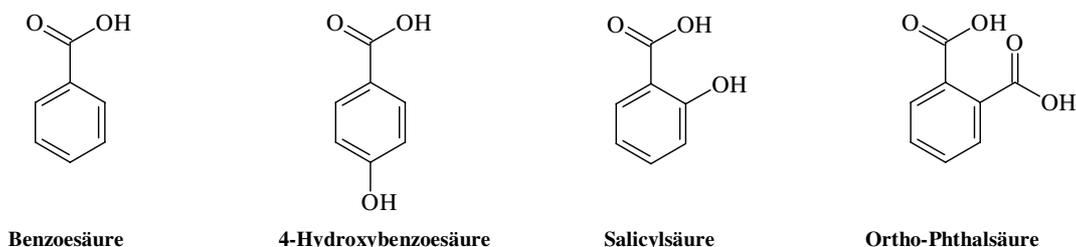


Abbildung 4-1.

Strukturen der wichtigsten aromatischen Carbonsäuren zur Verwendung mit der Einsäulentchnik.

Diese Substanzklasse findet deshalb so starke Verwendung, da die Lösungen der Säuren und deren Salze eine sehr hohe Elutionskraft bei relativ geringer Eigenleitfähigkeit besitzen, so daß sie zur direkten LF-Detektion eingesetzt werden können. Bei den mehrbasigen Säuren kann die Ladung und damit die Elutionskraft über den pH-Wert gesteuert werden. Dieser muß allerdings sehr exakt eingehalten werden. Aromatische Carbonsäuren besitzen eine hohe Absorption im UV-Bereich, so daß sie auch vorteilhaft mit der indirekten UV/VIS-Detektion angewendet werden können. [130,131].

Für aromatische Sulfonsäuren wie para-Toluolsulfonsäure gelten im Prinzip die gleichen Aussagen, wobei diese aber immer deprotoniert vorliegen und daher keine Pufferkapazität besitzen. Ihre Elutionskraft läßt sich nur über die Konzentration steuern.

Aliphatische Carbonsäuren wie Oxalsäure und Citronensäure zeigen hohe Eigenleitfähigkeiten, sind aber UV-transparent, so daß sie mit der direkten UV/VIS-Detektion eingesetzt werden. Dies gilt ebenso für aliphatische Sulfonsäuren, von denen Methansulfonsäure am häufigsten verwendet wird. Die höheren Homologen beider Verbindungsklassen bieten aufgrund ihrer langen Kohlenwasserstoffketten und der damit verbundenen geringen Equivalentleitfähigkeiten die Möglichkeit der Anwendung der direkten LF-Detektion [6,21].

Alkalihydroxide lassen sich nur sehr begrenzt in der Einsäulentchnik einsetzen, da das OH^- -Ion von allen möglichen Eluent-Anionen die geringste Affinität zu quartären Ammonium-Gruppen besitzt. Daher sind selbst bei niedrigen Kapazitäten hohe Eluentkonzentrationen notwendig, so daß allenfalls die indirekte LF-Detektion verwendet werden kann. Gut möglich ist dagegen die direkte UV/VIS-Detektion, wobei aber auch das eigentlich UV-transparente Hydroxid-Ion bei höheren Konzentrationen eine deutliche Absorption unterhalb 220 nm zeigt [88].

Bei Verwendung von anorganischen Säuren oder deren Salzen ist man aufgrund ihrer nahezu vollständigen Dissoziation und damit hohen Leitfähigkeit auf spektrophotometrische Detektoren angewiesen. Beim Einsatz von Phosphorsäure oder Phosphaten läßt sich aber die Pufferkapazität und die Elutionskraft über den pH-Wert des Eluenten steuern.

Die meisten der hier genannten Eluenten lassen auch andere Detektionssysteme wie Amperometrie, Fluorimetrie oder Kopplungstechniken zu. Zur Verwendung der genannten Elutionssysteme mit diesen Detektoren sei aber an dieser Stelle auf die einschlägige Literatur verwiesen [6,21,49].

4.2.2 Elutionssysteme für hochkapazitive Anionenaustauscher

Aus dem Retentionsmodell (Gleichung 2-27, Kapitel 2.5.1) folgt, daß sich die durch eine höhere Austauschkapazität Q verursachten größeren Retentionszeiten kompensieren lassen, indem die Konzentration eines Eluenten proportional erhöht wird. Werden aber die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Elutionssysteme auf hochkapazitive Anionenaustauscher angewendet, stößt man sehr schnell auf Probleme.

Die Elutionskraft der gängigen Eluent-Anionen in der Einsäulentchnik ist auch bei sehr hohen Konzentrationen viel zu gering, um Trennmaterialien mit Kapazitäten über 200 $\mu\text{Mol/Säule}$ effektiv und in überschaubaren Zeiträumen zu eluieren. Eine weitere Erhöhung der Konzentration führt zu drastischen Störungen in der Detektion. So macht bei Anwendung eines Anionenaustauschers mit einer Kapazität von 250 $\mu\text{Mol/Säule}$ ein 8 mMol/kg Phthalsäure-Eluent sogar die relativ robuste indirekte UV-Detektion unmöglich, da die Eigenabsorption des Eluenten bereits zu stark ist [97]. Die Leitfähigkeitsdetektion ist bei der Einsäulentchnik in Kombination mit hochkapazitiven Materialien auch in ihrer indirekten Variante generell nicht möglich.

Um hochkapazitive Anionenaustauscher dennoch effektiv eluieren zu können, sind Eluent-Anionen notwendig, die über eine extrem hohe Affinität zu den funktionellen Gruppen verfügen. Dies können entweder sehr weiche monovalente Anionen wie Nitrat oder Perchlorat oder divalente Anionen wie Sulfat sein. In der Praxis sind Nitrat und Sulfat trotz ihrer recht hohen Affinitäten zu schwache Eluenten, wobei aber Nitrat sehr effektiv in Kombination mit Kopplungstechniken verwendet werden kann [40,132].

Der größte Teil der bisher in der Literatur beschriebenen Eluenten für hochkapazitive Anionenaustauscher basiert wegen der außergewöhnlich hohen Affinität zu quartären Ammonium-Funktionalitäten auf Perchlorsäure (HClO_4) oder dem Perchlorat-Ion [21,49,68,74,88,97,133,134].

Die eingesetzten Detektionstechniken sind ausschließlich spektrophotometrischer Natur. Das Perchlorat-Ion ist völlig UV-transparent, so daß sich UV-aktive Anionen wie Nitrit, Nitrat oder Bromid sehr gut und empfindlich bestimmen lassen [21,88,134]. Durch Zusatz von ebenfalls UV-transparenten Phosphaten kann eine Pufferwirkung eingeführt werden, was unter anderem bei der Speziierung von Selen angewendet wurde [68,74].

Bei der direkten UV/VIS-Detektion können photometrisch inaktive Anionen nicht bestimmt werden. Durch Zusatz einer chromophoren Substanz zum Perchlorat-Eluenten kann dieser zur indirekten UV/VIS-Detektion verwendet werden, so daß grundsätzlich alle Analyten zugänglich sind. Dies kann durch Zugabe von aromatischen Carbonsäuren, z.B. Phthalsäure, geschehen [97]. Damit steht ein Elutionssystem zur Verfügung, das zusätzlich zum Perchlorat noch ein Anion enthält, dessen Elutionskraft über den pH-Wert gesteuert werden kann. Durch Zusatz von Methanol als Modifier (8 % v/v) enthält man so ein ternäres Elutionssystem, das auch Anionenaustauscher mit Kapazitäten von über 500 $\mu\text{Mol/Säule}$ effektiv eluieren kann und eine Empfindlichkeit im unteren mg/kg -Bereich gewährleistet. Die Perchlorat-Konzentration liegt dabei im Bereich von 2 bis 5 mMol/kg , die des Phthalats bei etwa 0,5 bis 1 mMol/kg .

Ein weiteres Elutionssystem zur indirekten UV/VIS-Detektion beruht auf der Verwendung von Ammoniumperrenat [97]. Das ReO_4^- -Ion ist dem Perchlorat chemisch sehr ähnlich, verfügt jedoch über eine noch größere Affinität zur stationären Phase. Da es stark im UV-Bereich absorbiert, ist der Zusatz einer chromophoren Verbindung nicht notwendig. Allerdings ist dieser Eluent nicht so leistungsfähig wie das zuvor beschriebene ternäre Elutionssystem, da man ein relativ starkes Detektorrauschen und starke Schwankungen der Grundlinie beobachtet [88,97].

4.3 Eluenten für die Zweisäulentchnik

4.3.1 Elutionssysteme für niederkapazitive Anionenaustauscher

Wie bereits deutlich wurde, ist die Zweisäulentchnik gleichbedeutend mit der chemischen Suppression des Eluenten und der Anwendung der direkten LF-Detektion [6,21]. Diese Technik ist in der Anionenchromatographie außerordentlich weit verbreitet, vor allem weil sie in vielen Fällen empfindlicher als die direkte LF-Detektion in der Einsäulentchnik ist. Die Eigenleitfähigkeit von klassischen Eluenten (z.B. 2 mMol/kg Phthalat, pH = 8) in der Einsäulentchnik liegt bei etwa 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Bei suppressierbaren Eluenten ist sie mindestens um eine Größenordnung niedriger [127,128].

Die chemische Unterdrückung der Eigenleitfähigkeit ist nur bei sehr wenigen Eluenten möglich. Dies sind Lösungen von [21]:

- Alkalihydroxiden
- Alkalicarbonaten und -hydrogencarbonaten
- Boraten (z.B. $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$)
- Aminosäuren

In der Praxis haben von den genannten Eluenten aber nur die Alkalihydroxide und die Carbonat-Puffer eine größere Bedeutung, womit die Auswahl an potentiellen mobilen Phasen sehr beschränkt ist.

Das Hydroxid-Ion ist ein extrem schwaches Eluent-Ion, so daß auch bei niederkapazitiven Trennmaterialien bereits mit hohen Konzentrationen oberhalb von 50 mMol/kg gearbeitet werden muß. Bei Anwendung sehr polarer funktioneller Gruppen (vergl. Kapitel 3.5.1.3) kann die relative Retentionskraft des OH-Ions unter Ausnutzung der Hydroxid-Selektivität deutlich erhöht werden. Bei OH-Eluenten ist eine Manipulation von Retentionszeiten oder Selektivitäten nur über die Konzentration möglich. Der Einsatz sehr hoher Konzentrationen an Alkalihydroxiden (z.B. 100 mMol/kg) macht den Einsatz von Membransuppressoren notwendig [6,21]. Trotz der Limitierungen ist der große Vorteil dieser Eluenten, daß die Eigenleitfähigkeit des Eluenten nach der Suppression zumindest theoretisch nur noch durch die Autoprotolyse des Wassers bestimmt wird.

Der Einsatz von Alkalihydrogencarbonaten und -carbonaten ermöglicht den Einsatz wesentlich flexiblerer Elutionssysteme. Beide Spezies, HCO_3^- und CO_3^{2-} , liegen nach der Suppression als Kohlensäure H_2CO_3 vor, die nur zu einem sehr geringen Anteil dissoziiert ist. Hydrogencarbonat ist in seiner Elutionskraft nur geringfügig stärker als Hydroxid, während Carbonat einen relativ starken Eluenten darstellt. Beide Anionen werden üblicherweise zusammen verwendet, was zu einem Eluenten mit Pufferwirkung führt, dessen Elutionskraft sehr leicht über die Konzentrationen der beiden Komponenten und deren Konzentrationsverhältnis gesteuert werden kann. Aufgrund der Ladungen der Eluent-Spezies lassen sich die Selektivitäten für mono- und multivalente Analyten sehr gezielt beeinflussen. Das Konzentrationsverhältnis beider Eluent-Ionen läßt sich zudem sehr genau über den pH-Wert einstellen, weshalb der sinnvolle pH-Bereich für $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ -Eluenten zwischen 8 und 11 liegt. Wie auch bei den OH-Eluenten kann die Elution durch Verwendung stationärer Phasen mit polaren funktionellen Gruppen beschleunigt werden.

Beide Elutionssysteme lassen sich bei oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauschern mit Erfolg nur dann anwenden, wenn entweder das Grundgerüst (Methacrylat-Copolymere) oder aber die funktionellen Gruppen eine hohe Polarität besitzen. Bei auf PS-DVB basierenden Trennsäulen werden für weiche Analyten (Nitrat, Bromid) auch bei Anwendung polarer Funktionalitäten sehr schlechte Peaksymmetrien und lange Retentionszeiten [135] beobachtet. Bei pellicularen Materialien treten

diese Effekte nicht so stark hervor, was ihre außerordentlich große Verbreitung in der Zweisäulentechnik erklärt [6,21].

4.3.2 Elutionssysteme für hochkapazitive Anionenaustauscher

Die Anwendung der Leitfähigkeitsdetektion für hochkapazitive Anionenaustauscher ist bisher nicht beschrieben worden, weder für die Ein- noch für die Zweisäulentechnik. Damit steht die universellste Detektionstechnik für Ionen bei Anwendung solcher stationärer Phasen nicht zur Verfügung. Dies ist der Grund, warum hochkapazitive Ionenaustauscher bis heute keine breitere Verwendung in der IC gefunden haben und somit nicht kommerziell verfügbar sind.

Die Gründe, warum die LF-Detektion in Verbindung mit hochkapazitiven Anionenaustauschern zunächst wenig aussichtsreich erscheint, sind offensichtlich und nachfolgend skizziert..

In der Einsäulentechnik ist die direkte LF-Detektion ohne Suppression wegen der notwendigerweise hohen Ionenstärken der Eluenten nicht realisierbar, und auch die indirekte Variante kann nicht eingesetzt werden, weil durch die hohen Eigenleitfähigkeiten die vom Analyten ausgelöste Signaldepression nicht mehr registriert werden kann.

Bei Verwendung der in der suppressierten Leitfähigkeitsdetektion etablierten Eluenten auf Hydroxid- oder Carbonat-Basis müssen so hohe Konzentrationen angewendet werden, daß die chemische Suppression erhebliche Probleme bereitet.

Bei Verwendung eines oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauschers mit einer Kapazität von 380 $\mu\text{Mol/Säule}$ müssen Hydroxid-Konzentrationen von über 150 mMol/kg eingesetzt werden [97]. Unter diesen Bedingungen eluiert z.B. Chlorid aber erst nach 17 Minuten. Analyten wie Nitrat oder Bromid verlassen die Trennsäule überhaupt nicht. Bei diesen hohen OH-Konzentrationen werden selbst bei kontinuierlich arbeitenden Suppressoren sehr instabile Grundlinien und hohe Grundleitfähigkeiten von 400 $\mu\text{S/cm}$ beobachtet. Höhere Konzentrationen an Schwefelsäure im Regeneranten führen trotz des Donnan-Ausschlusses zum Durchbruch von Sulfat in den Eluenten, wodurch sich die Leitfähigkeit noch weiter erhöht.

Der Einsatz der stärkeren Eluenten auf Carbonat-Basis kann ebenfalls nicht erfolgen, da die notwendigen Konzentrationen weit über 20 mMol/kg liegen müssen [97,134]. Die nach der chemischen Suppression vorliegende Kohlensäure ist bei diesen hohen Konzentrationen nicht mehr physikalisch im Eluenten gelöst und gast aus diesem aus. Dabei kommt es zunächst zu deutlichen Störungen der Grundlinienstabilität. Bei weiterer Anhebung der Carbonat-Konzentration blockieren Gasblasen die Elektroden im Detektor, so daß eine Detektion nicht mehr möglich ist.

Um dennoch eine Leitfähigkeitsdetektion für hochkapazitive Anionenaustauscher zu etablieren, muß auf sehr starke Eluent-Anionen zurückgegriffen werden, die dennoch chemisch suppressierbar sind [21]. Umfangreiche Untersuchungen dazu wurden von Köhler durchgeführt [134]. Es wurden unter anderem das starke Eluent-Anion Oxalat ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) eingesetzt, welches sich mit Übergangsmetall-Kationen wie Ni^{2+} in das schwerlösliche Nickeloxalat überführen läßt. Die Suppressionsreaktion verläuft dann wie in Abbildung 4-1 dargestellt.

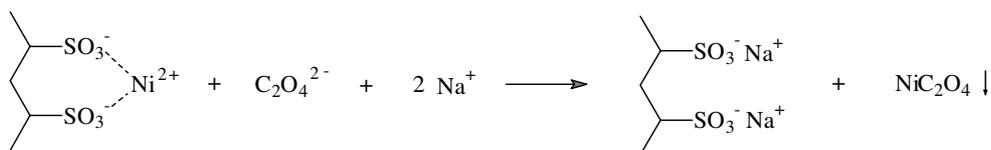


Abbildung 4-1.

Chemische Suppression eines Oxalat-Eluenten mit Ni^{2+} -Ionen [134].

Durch die in Abbildung 4-1 gezeigte Suppression des Oxalat-Eluenten läßt sich dessen Eigenleitfähigkeit drastisch reduzieren [134]. Probleme bereitet aber die praktische Durchführung der Suppression. Säulensuppressoren werden durch das schwerlösliche Nickeloxalat sehr schnell zugesetzt, und auch kontinuierlich arbeitende Membransuppressoren lassen sich nur kurzzeitig betreiben. Aus diesen Gründen konnte mit diesem zunächst recht erfolgversprechenden Ansatz kein Durchbruch erzielt werden.

Dennoch gelang es 1996, ein Elutionssystem zu etablieren, welches die Möglichkeit eröffnete, erstmals hochkapazitive Anionenaustauscher mit der LF-Detektion zu verwenden [88]. Die Grundidee beruhte dabei auf einem stark alkalischen Perchlorat-Eluenten, welcher mit der direkten UV-Detektion eingesetzt werden sollte. Aufgrund der starken Absorption des OH-Ions bei Konzentrationen über 10 mMol/kg wurde ein Membransuppressor der Trennung nachgeschaltet, um die Natronlauge zu neutralisieren, was zu einer ‚suppressierten‘ UV-Detektion führte. Die nur sehr geringen Perchlorat-Konzentrationen von 0,2 mMol/kg führten zu der Überlegung, den UV- durch einen LF-Detektor zu ersetzen. Dabei zeigte sich, daß bei dieser Konzentration an Perchlorat die Eigenleitfähigkeit nach Suppression bei etwa 80 $\mu\text{S}/\text{cm}$ liegt, womit man sich im Bereich der Grundleitfähigkeiten der Eluenten für die Einsäulentchnik befindet. Die LF-Detektion war dabei der UV-Detektion bezüglich der Empfindlichkeit deutlich überlegen [88]. Das Elutionssystem (0,2 mMol/kg HClO_4 , 50 mMol/kg NaOH) war in der Lage, selbst Analyten wie Nitrat innerhalb von 25 Minuten von einer Trennsäule mit $Q = 700 \mu\text{Mol}$ zu eluieren.

Dieses Grundkonzept wurde in der Arbeit von Köhler [75] und zeitgleich in dieser Arbeit zu einem ternären Elutionssystem weiterentwickelt, basierend auf HClO_4 , NaOH und Na_2CO_3 . Es überträgt also die für die LF-Detektion nach chemischer Suppression etablierten Eluenten NaOH und Na_2CO_3 auf hochkapazitive Anionenaustauscher, wobei als treibendes Eluent-Anion das Perchlorat hinzugefügt wird. Mit diesem ternären Eluenten ist es möglich, selbst Trennsäulen mit Kapazitäten von weit über 1 mMol der direkten LF-Detektion zugänglich zu machen. Die Konzentrationen der Komponenten lassen sich in der Praxis in weiten Grenzen variieren (Tabelle 4-1).

Tabelle 4-1.

In der Praxis sinnvolle Konzentrationsbereiche für das ternäre Elutionssystem. Alle Konzentrationen in mMol/kg Eluent.

Komponente	Untere Grenze	Obere Grenze
HClO_4	0,1	1,0
NaOH	10	100
Na_2CO_3	0	20

Selbst wenn alle Konzentrationen an der oberen Grenze liegen, befindet sich die Grundleitfähigkeit des Eluenten, die fast ausschließlich durch die nicht suppressierbare Perchlorsäure bestimmt wird, mit unter 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ noch in einem Bereich, der den Nachweis gängiger Anionen auch unterhalb des mg/kg-Bereiches erlaubt [25,135]. Die oberen Grenzen für NaOH und Na_2CO_3 ergeben sich aus den bereits erwähnten Problemen bei der chemischen Suppression.

Durch den Perchlorat-Anteil lassen sich die Retentionszeiten an die jeweilige Kapazität der Trennsäule anpassen, wohingegen die Selektivitäten vor allem über den Hydroxid- und Carbonat-Anteil variiert werden können.

Eine eingehende und auf statistischen Methoden beruhende Charakterisierung dieses neuen Typs von Elutionssystem, welches bereits erfolgreich angewendet wurde und wird [25,75,135], erfolgt in Kapitel 8 der vorliegenden Arbeit.

5 Grundlagen der experimentellen Versuchsplanung

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluß verschiedener Parameter auf die chromatographische Trennung von Anionen untersucht. Zu diesen Parametern zählen unter anderem die Zusammensetzung der mobilen Phase, die Austauschkapazität oder die Polarität der funktionellen Gruppe. Es können also mehrere Variablen gleichzeitig auftreten, die ein Ergebnis oder eine Zielgröße beeinflussen. Als Beispiel sei die Zusammensetzung eines ternären Elutionssystems genannt. Die Konzentrationen der drei Komponenten können im Prinzip willkürlich gewählt werden. Diese drei auch als Faktoren zu bezeichnenden Variablen werden einen unterschiedlichen Einfluß auf eine Zielgröße, etwa den Retentionsfaktor k' oder die theoretische Trennstufenzahl N , haben. Es besteht dabei auch die Möglichkeit, daß diese Faktoren nicht unabhängig voneinander auf eine Zielgröße wirken, so daß es zu sogenannten Wechselwirkungen der Faktoren untereinander kommt. So wird z.B. in einem Eluenten für die Anionenchromatographie der Anteil an Hydrogencarbonat vom pH-Wert der mobilen Phase abhängen.

Um solche komplexen Systeme richtig beschreiben zu können, ist eine systematische Untersuchung der Parametereinflüsse notwendig [136,137]. Dies ist mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung möglich, die eine große Auswahl an Werkzeugen zur Charakterisierung und Optimierung komplizierter Systeme oder Prozesse bietet.

In diesem Kapitel werden die in der vorliegenden Arbeit verwendeten statistischen Versuchspläne vorgestellt. Zuvor ist es aber notwendig, sich mit einigen grundlegenden Begriffen der Statistik vertraut zu machen.

5.1 Wichtige Begriffe der Statistik

Gauß-Verteilung

Meßwerte sind immer mit Fehlern behaftet und deswegen ungenau. So wird die zehnmahlige Wiederholung einer Analyse zehn verschiedene Werte liefern, die eine Verteilung bilden. Die wichtigste Verteilung, auf der auch der größte Teil der beschreibenden Statistik beruht, ist die bereits in Kapitel 2-1 vorgestellte Gauß- oder Normalverteilung [136-138,140]. Die in Abbildung 2-1 dargestellte Kurve läßt sich mathematisch wie folgt beschreiben:

$$(5-1) \quad F_{(x)} = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

$F_{(x)}$ = Häufigkeits- oder Wahrscheinlichkeitsdichte
 σ = Standardabweichung; σ^2 = Varianz
 μ = Mittelwert
 x = Meßwert oder allgemeine Variable

Im Bereich der idealen Chromatographie wäre $F_{(x)}$ die Elutionsbande (Peak) und μ die Retentionszeit. Der Meßwert x wird dann durch das Detektorsignal repräsentiert. Die Breite des Peaks oder die Streuung der Meßwerte um den Mittelwert μ kann durch die Standardabweichung σ oder die Varianz σ^2 beschrieben werden.

Die Gauß-Verteilung gilt im Prinzip nur für unendlich viele Meßwerte, die aber im Realfall nicht vorliegen. Daher müssen die Parameter aus Gleichung 5-1 geschätzt werden, so daß diese übergeht in:

$$(5-2) \quad F_{(x)} = \frac{1}{s \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(x-m)^2}{2 \cdot s^2}}$$

s = Schätzung der Standardabweichung
 m = Schätzung des Mittelwertes

Damit berechnen sich der Mittelwert m und die Standardabweichung s (engl. Standard Deviation, SD) für n Wiederholmessungen zu:

$$(5-3) \quad m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (5-4) \quad s = \text{SD} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - m)^2}{n-1}}$$

Streuungsmaße

Das wichtigste Streuungsmaß ist, wie in Gleichung 5-4 dargestellt, die Standardabweichung s oder SD. Das Quadrat der Standardabweichung kennzeichnet den Schätzwert der Varianz s^2 . S wird häufig als relative Standardabweichung s_r (engl. Relative Standard Deviation, RSD) angegeben:

$$(5-5) \quad s_r = \text{RSD} = \frac{s}{m} \quad \text{oder} \quad s_r(\%) = \text{RSD}(\%) = s_r \cdot 100$$

Im Rahmen dieser Arbeit wird die relative Standardabweichung als RSD bezeichnet und grundsätzlich in % angegeben.

Der Quotient aus der Standardabweichung und der Quadratwurzel der Wiederholmessungen n wird als Standardfehler s_m oder mittlerer Fehler des Mittelwertes m bezeichnet:

$$(5-6) \quad s_m = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Vertrauensintervall (Coinfidence Intervall, CI)

Jede Standardabweichung ist als eine Zufallsgröße anzusehen [137]. Das Vertrauens- oder Coinfidenzintervall (engl. Coinfidence Intervall, CI) beschreibt daher den Bereich um den Mittelwert einer Zufallsgröße, in dem ein Meßwert mit einer Wahrscheinlichkeit P oder einer Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha = 1 - P$ erwartet werden kann [136]. Als statistischen Faktor verwendet man einen tabellierten t -Wert der Student-Verteilung [137]. Das Vertrauensintervall Δm für einen Mittelwert m aus n Wiederholmessungen berechnet sich für $f = n - 1$ Freiheitsgrade nach Gleichung 5-7, die nach Einsetzen der Standardabweichung für den Mittelwert übergeht in Gleichung 5-8.

$$(5-7) \quad \Delta m = t \cdot \left(\frac{1-\alpha}{2}; f \right) \cdot s_m \quad (5-8) \quad \Delta m = \frac{t \cdot \left(\frac{1-\alpha}{2}; f \right) \cdot s}{\sqrt{n}}$$

Das Vertrauensintervall wird auch als Streubereich oder Mißtrauensintervall bezeichnet. Die korrekte Angabe für einen Mittelwert m lautet damit [139]:

$$(5-9) \quad m_{\text{gesucht}} = m_{\text{gefunden}} \pm \Delta m$$

Signifikanz

Bei Betrachtung zweier Mittelwerte m_1 und m_2 sind diese nur dann mit einer bestimmten statistischen Sicherheit P voneinander verschieden, wenn der numerische Unterschied beider Werte größer ist als die Summe der beiden Vertrauensintervalle $\pm \Delta m_1$ und $\pm \Delta m_2$ [139] (vergl. Abbildung 5-1). Während in Abbildung 5-1 a) m_1 und m_2 zwei verschiedenen Grundgesamtheiten (Verteilungen) angehören, stammen sie in 5-1 b) aus derselben Grundgesamtheit.

**Abbildung 5-1.**

Verdeutlichung des Signifikanzbegriffes beim Vergleich zweier Mittelwerte [139].

a) Signifikanter Unterschied, b) nicht signifikanter Unterschied.

Signifikante Unterschiede werden auch systematische oder symptomatische Unterschiede genannt. Ein Maß für die Signifikanz stellen die sogenannten Wahrscheinlichkeiten bzw. Signifikanz-Niveaus oder -Stufen dar [137]:

- **P = 0,90** oder **90 %** symptomatische Abweichung
- **P = 0,95** oder **95 %** signifikante Abweichung
- **P = 0,99** oder **99 %** sehr signifikante Abweichung
- **P = 0,999** oder **99,9 %** hochsignifikante Abweichung

Fehler 1. und 2. Art

Wird z.B. die Annahme (Hypothese H), daß die beiden Mittelwerte m_1 und m_2 in Abbildung 5-1 b) aus der gleichen Grundgesamtheit stammen mit einer Wahrscheinlichkeit P abgelehnt, so nimmt man einen Unterschied beider Werte an. Man geht ein Risiko α ein, daß beide Werte doch der gleichen Grundgesamtheit angehören und die Hypothese H abgelehnt wird, obwohl sie in Wahrheit zutrifft. Die Wahrscheinlichkeit dafür berechnet sich zu:

$$(5-10) \quad \alpha = 1 - P \quad \text{Fehler 1. Art } (\alpha - \text{Risiko})$$

Dies ist in $\alpha \cdot 100 \%$ aller Fälle möglich. Der umgekehrte Fall, wenn eine Hypothese als richtig angenommen wird, obwohl sie in Wirklichkeit falsch ist, wird durch das β -Risiko gekennzeichnet:

$$(5-11) \quad \beta = 1 - P \quad \text{Fehler 2. Art } (\beta - \text{Risiko})$$

α - und β -Risiko sind unter gleichbleibenden Bedingungen voneinander abhängig. Der Zusammenhang ist in Tabelle 5-1 dargestellt.

Tabelle 5-1.

Zusammenhang zwischen dem Testen von Hypothesen und den Fehlern 1. und 2. Art. [136].

Entscheidung für:	Es liegt vor H_0	Es liegt vor H_1
H_0	Richtige Entscheidung $P = 1 - \alpha$	Fehler 2. Art $P = \beta$
H_1	Fehler 1. Art $P = \alpha$	Richtige Entscheidung $P = 1 - \beta$

Die Wahl der beiden Risiken ist eine Frage der Übereinkunft und an keine festen Regeln gebunden. Während für innerbetriebliche Fragestellungen ein Fehler 1. Art von $\alpha = 0,1$ oft ausreichend ist, müssen z.B. in der Pharmakologie, wenn toxische Nebenwirkungen eines Medikamentes beurteilt werden, Aussagen von sehr hoher statistischer Sicherheit gemacht werden, so daß hier oft $\alpha = 0,001$ angenommen wird [137].

Eine Verkleinerung beider Risiken ist nur durch eine in der Praxis oft nicht durchführbare Vergrößerung der Messungen n möglich, da sich nur so die Größe der Vertrauensbereiche $\pm\Delta$ m (Gleichung 5-8) beider Mittelwerte verkleinern läßt.

Vergleich zweier Standardabweichungen: F-Test

Soll untersucht werden, ob mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit P zwischen zwei unterschiedlich großen Schätzwerten von Standardabweichungen s_1 und s_2 mit $f_1 = n_1 - 1$ und $f_2 = n_2 - 1$ Freiheitsgraden ein Unterschied besteht oder ob sie der gleichen, normalverteilten Grundgesamtheit angehören, wird der sogenannte F-Test durchgeführt:

$$(5-12) \quad F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad \text{mit } s_1^2 > s_2^2$$

Da F größer Eins sein muß, steht die größere Standardabweichung stets im Zähler des Quotienten. Der Prüfwert F wird mit den tabellierten Werten der F-Verteilung $F(P; f_1; f_2)$ verglichen [136,137]. Die Hypothese H , daß beide Werte der gleichen Grundgesamtheit angehören, wird verworfen, wenn $F > F(P; f_1; f_2)$. Ist $F < F(P; f_1; f_2)$, so besteht zwischen beiden Schätzwerten für s kein signifikanter Unterschied. Sollen mehr als zwei Standardabweichungen verglichen werden, ist ein Test nach Bartlett durchzuführen [137,140].

Vergleich zweier Mittelwerte: t-Test

Betrachtet werden zwei Mittelwerte m_1 und m_2 aus zwei unabhängigen Meßserien n_1 und n_2 . Es ist zu prüfen, ob zwischen beiden Werten mit der Wahrscheinlichkeit P ein zufälliger oder ein systematischer Unterschied vorhanden ist. Dazu wird zunächst gemäß Gleichung 5-12 einen F-Test durchgeführt. Ergibt sich kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Standardabweichungen, berechnet man zunächst die Standardabweichung für die Differenz der beiden Mittelwerte:

$$(5-13) \quad s_{m_1 - m_2} = s \cdot \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 \cdot n_2}} \quad \text{mit } f = n_1 + n_2 - 2 \text{ Freiheitsgraden}$$

Aus Gleichung 5-13 läßt sich die Formel zur Berechnung des Prüfwertes t ableiten:

$$(5-14) \quad t = \frac{|m_1 - m_2|}{s} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}$$

Der berechnete Prüfwert t wird mit den tabellierten Werten der t-Verteilung (Student-Verteilung) verglichen [136,137]. Ist $t > t(P; f)$, so besteht mit der Wahrscheinlichkeit P ein signifikanter Unterschied zwischen beiden Mittelwerten. Für $t < t(P; f)$ gehören m_1 und m_2 der gleichen Grundgesamtheit an. Es besteht dann ein zufälliger Unterschied. Für den Fall $n_1 = n_2$ vereinfacht sich Gleichung 5-14 zu:

$$(5-15) \quad t = \frac{|m_1 - m_2|}{s} \cdot \sqrt{\frac{n}{2}} \quad \text{mit } f = 2(n - 1) \text{ Freiheitsgraden}$$

Hat der F-Test einen signifikanten Unterschied der Standardabweichungen ergeben, so muß eine Näherungslösung nach Welch berechnet werden [142,143]. Zwischen dem t-Test und dem F-Test besteht die folgende Beziehung:

$$(5-16) \quad F = t^2$$

Ausreißernachweis nach Grubbs

Bei mehrfacher Wiederholung einer Messung kann sich manchmal ein Wert besonders stark von den übrigen Werten unterscheiden („ausreißer“). Um einen Ausreißer nachzuweisen, kann ein Test nach Grubbs durchgeführt werden [136]. Er gilt für normalverteilte Werte und Meßreihen, die aus 3 bis 150 Messungen bestehen. Mit einer Wahrscheinlichkeit P ist innerhalb einer Meßreihe mit n Werten x^* kein Ausreißer, wenn für die Prüfgröße T gilt:

$$(5-17) \quad T = \frac{|m - x^*|}{s} < T(P; n)$$

Dabei sind der Mittelwert m und die Standardabweichung s über alle Werte zu berechnen. Mit T wird demnach der Abstand des ausreißerverdächtigen Wertes zum Mittelwert m bestimmt, bezogen auf die Standardabweichung s . Die Prüfwerte für T können der Literatur entnommen werden [136,137].

Einfache (einfaktorielle) Varianzanalyse (ANOVA)

Um Mittelwerte mehrerer Gruppen oder Faktoren miteinander vergleichen zu können, bedient man sich der einfachen oder einfaktoriellen Varianzanalyse (engl. Analysis of Variance, ANOVA). Die Meßdaten werden dabei in einer Tabelle 5-2 entsprechenden Anordnung gegenübergestellt.

Tabelle 5-2.

Anordnung der Meßdaten zur Ausführung einer einfaktoriellen Varianzanalyse (ANOVA) [136].

Messung	Gruppe 1	Gruppe 2	Gruppe	Gruppe q
1	y_{11}	y_{12}	y_{1q}
2	y_{21}	y_{22}	y_{2q}
3	y_{31}	y_{32}	y_{3q}
....
....	$y_{(n)1}$	$y_{(n)2}$	$y_{(n)q}$
Mittelwert	m_1	m_2	$m_{Ges.}$

Es wird angenommen, daß jeder Meßwert y_{ij} der Wiederholungsmessung i in der Gruppe j als Summe des Gesamtmittelwertes $m_{Ges.}$, des Gruppenmittelwertes m_j und eines zufälligen Restfehlers e_{ij} dargestellt werden kann:

$$(5-18) \quad y_{ij} = m_{gesamt} + m_j + e_{ij}$$

Die gesamte Streuung der Meßwerte kann aus den Streuungen innerhalb und zwischen den verschiedenen Gruppen bestimmt werden. Für die Schätzwerte der Varianzen folgt daraus, daß sich die um den Mittelwert korrigierte Varianz $s_{Korr.}^2$ als Summe der Varianzen zwischen den Faktoren oder Gruppen $s_{Fakt.}^2$ und der Restvarianz s_{Rest}^2 darstellen läßt:

$$(5-19) \quad s_{Korr.}^2 = s_{Fakt.}^2 + s_{Rest}^2$$

Die Berechnung der einzelnen Varianzen erfolgt gemäß den Gleichungen 5-20 bis 5-25. Dabei entspricht q der Anzahl der Gruppen, n_j der Anzahl der Parallelbestimmungen pro Gruppe j und n der Anzahl der Gesamtmessungen.

$$(5-20) \quad s_{\text{Korr.}}^2 = \sum_{j=1}^q \sum_{i=1}^{n_j} (y_{ij} - m_{\text{Ges.}})^2 \quad (5-23) \quad m_{\text{Ges.}} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{j=1}^q \sum_{i=1}^{n_j} y_{ij}$$

$$(5-21) \quad s_{\text{Fakt.}}^2 = \sum_{j=1}^q n_j \cdot (m_j - m_{\text{Ges.}})^2 \quad (5-24) \quad m_j = \frac{1}{n_j} \cdot \sum_{i=1}^{n_j} y_{ij}$$

$$(5-22) \quad s_{\text{Rest}}^2 = \sum_{j=1}^q \sum_{i=1}^{n_j} (y_{ij} - m_j)^2 \quad (5-25) \quad n = \sum_{j=1}^q n_j$$

Zur Klärung der Frage, ob die Mittelwerte der gleichen Grundgesamtheit angehören, sich also nur zufällig unterscheiden, oder ob systematische Effekte vorliegen, wird gemäß Gleichung 5-12 ein F-Test durchgeführt, der folgende Form annimmt:

$$(5-26) \quad F = \frac{s_{\text{Fakt.}}^2}{s_{\text{Rest}}^2} \cdot \frac{n - q}{q - 1}$$

F wird wiederum mit den tabellierten Werten der F-Verteilung $F(P; f_1; f_2)$ verglichen [136,137]. Die Mittelwerte gehören nicht der gleichen Grundgesamtheit an, wenn gilt $F > F(P; f_1; f_2)$. Ist dagegen aber $F < F(P; f_1; f_2)$, so besteht zwischen den Mittelwerten nur ein zufälliger Unterschied.

Epsilon-Quadrat-Test (ϵ^2 -Test)

Können mehrere Faktoren auf eine Zielgröße wirken, so werden sich die Beiträge der Faktoren an der Gesamtwirkung üblicherweise unterscheiden. Um den praktischen Einfluß eines Faktors auf eine Zielgröße zu bestimmen, z.B. den Einfluß der Temperatur auf den Umsatz einer chemischen Reaktion, kann der sogenannte ϵ^2 -Test durchgeführt werden. Wie bei der ANOVA wird davon ausgegangen, daß man für jeden Faktor die Gesamtvarianz $s_{\text{Ges.}}^2$ als Summe der Varianzen der betreffenden Faktoren $s_{\text{Fakt.}}^2$ und einer Restvarianz s_{Rest}^2 darstellen kann. Die Prüfgröße ϵ^2 berechnet sich nun als das Verhältnis der Varianz eines Faktors zur gesamten Varianz [144]:

$$(5-27) \quad \epsilon^2 = \frac{s_{\text{Fakt.}}^2}{s_{\text{Ges.}}^2}$$

ϵ^2 drückt das Ausmaß der Veränderlichkeit aus, die durch einen bestimmten Faktor hervorgerufen wird. Der ϵ^2 -Test ist innerhalb der Statistik umstritten, gibt jedoch einen guten Hinweis auf die praktische Signifikanz einer Auswirkung.

5.2 Faktorielle Versuchspläne

5.2.1 Allgemeine Grundsätze

Das einfachste Verfahren, um den Einfluß eines von mehreren Faktoren auf eine Zielgröße zu untersuchen, ist die sogenannte Ein-Faktor-zur-Zeit-Methode (engl. One-factor-at-a-time, OFAT) [136]. Dabei wird ein Faktor variiert, während alle anderen Variablen konstant bleiben. Anhand der Veränderungen einer Zielgröße kann das Ausmaß der Beeinflussung durch den zu untersuchenden Faktor erkannt werden. Sind aber mehrere Faktoren beteiligt, die sich auch untereinander beeinflussen können, was in der Chemie fast immer der Fall ist, können OFAT-Verfahren nicht angewendet werden, da sie Wechselwirkungen der Faktoren untereinander nicht aufdecken können [136-138].

Die statistische oder faktorielle Versuchsplanung erlaubt es, alle als wichtig erachteten Faktoren innerhalb eines Versuchsplanes mit einer begrenzten Anzahl von Faktoreinstellungen (Stufen) gleichzeitig zu verändern. Man hat so die Möglichkeit, bei minimalem experimentellen Aufwand und hoher Präzision den Einfluß von Variablen und deren Wechselwirkungen untereinander zu quantifizieren. Die Ergebnisse gelten für den gesamten untersuchten Bereich (Parameterraum) und sind somit allgemein interpretierbar.

Abbildung 5-2 verdeutlicht den prinzipiellen Unterschied zwischen der klassischen Ein-Faktor-Zur-Zeit-Methode und einem faktoriellen Versuchsplan.

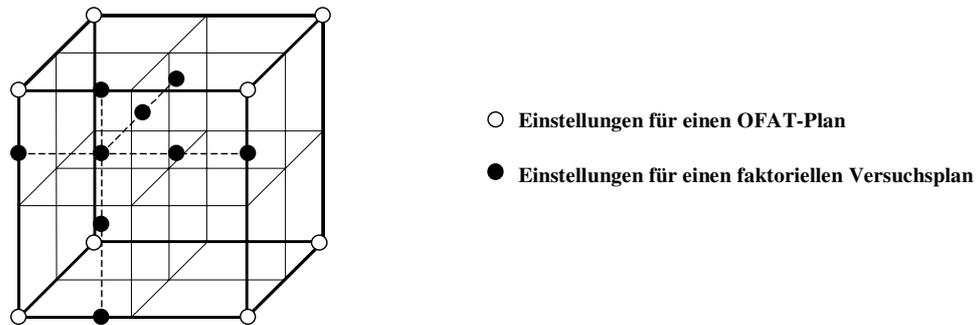


Abbildung 5-2.

Vergleich der Versuchseinstellungen für ein klassisches Ein-Faktor-zur-Zeit-Experiment mit denen eines faktoriellen Versuchsplanes [150].

Bei dem herkömmlichen Ein-Faktor-zur-Zeit-Verfahren liegen zwei der drei Variablen immer zwei in der Mitte des zu untersuchenden Bereiches, während die dritte variiert wird. Der faktorielle Versuchsplan enthält dagegen keinen Punkt des klassischen Experimentes, da diese an den Grenzen des Untersuchungsgebietes liegen. Während bei der klassischen Verfahrensweise die Lage und die Anzahl der Meßpunkte willkürlich gewählt werden kann, sind diese bei einem faktoriellen Versuchsplan genau festgelegt.

Faktorielle Experimente eignen sich zur Optimierung oder für sogenannte Screening-Experimente, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden. Diese haben das Ziel, den Einfluß eines vermeintlichen Faktors auf eine Zielgröße zu erkennen und zu quantifizieren. Bei der Ausführung faktorieller Experimente sind einige Grundsätze zu beachten, die hier kurz erwähnt werden sollen [136].

Wiederholung von Experimenten

Um den experimentellen Fehler abschätzen zu können, ist eine Wiederholung der Versuche bei einer bestimmten Faktorkombination notwendig. Gemäß Gleichung 5-6 läßt sich der experimentelle Fehler durch Mittelwertbildung minimieren.

Randomisierung

Wenn systematische Fehler nicht ausgeschlossen werden können und diese erkannt werden sollen, muß eine Randomisierung der Experimente durchgeführt werden. Dies bedeutet die Ausführung der Experimente in einer zufälligen Reihenfolge, wie dies z.B. bei der Kalibrierung von Analyseverfahren notwendig ist [145]. Insbesondere bei der Untersuchung mehrerer Faktoren ist eine Randomisierung notwendig, damit die gewonnenen Werte statistisch unabhängige Zufallsdaten sind [146].

Blockbildung

Durch eine Blockbildung können vermutete, aber unkontrollierbare Faktoren berücksichtigt werden. Man teilt den Versuchsplan in Blöcke ein und geht davon aus, daß innerhalb eines Blockes nur eine minimale Streuung (Varianz) auftritt. Bei geeigneter Auswertung der Daten können Block-zu-Block-Effekte erkannt und die Wirkungen der Faktoren diesbezüglich korrigiert werden.

Symmetrie und Orthogonalität

Alle faktoriellen Experimente sollen im zu untersuchenden Parameterraum in ausgewogener Weise angeordnet sein, was ebenso auch für die Wiederholung von Experimenten gilt. Die symmetrische und orthogonale Anordnung von Faktorexperimenten stellt sicher, daß die anhand der Versuchsergebnisse bestimmten Effekte voneinander unabhängig sind und nur den Einfluß eines Faktors oder einer Wechselwirkung widerspiegeln. Bei nicht-orthogonaler Anordnung der Experimente können sogenannte Faktorvermengungen auftreten, insbesondere wenn die Einstellungen von zwei Faktoren in einem konstanten Verhältnis variiert werden. Die Wirkung dieser beiden Faktoren auf eine Zielgröße kann dann nicht mehr unterschieden werden.

5.2.2 Zweistufige faktorielle Versuchspläne

Die einfachsten Faktorenversuchspläne sind die zweistufigen Pläne, bei denen man k Faktoren auf $n = 2$ Stufen oder Niveaus variiert [136-138,146]. Diese auch als Screening-Pläne bezeichneten Versuchspläne (VP) werden oft dazu benutzt, die wichtigsten von mehreren möglichen Variablen zu erkennen [136].

Die Anzahl der notwendigen Experimente berechnet sich bei vollständigen faktoriellen Versuchsplänen (FVP) zu n^k , bei zweistufigen Plänen also zu 2^k . Abbildung 5-3 zeigt die räumliche Anordnung (Parameterraum) für einen FVP mit 3 Faktoren auf 2 Stufen.

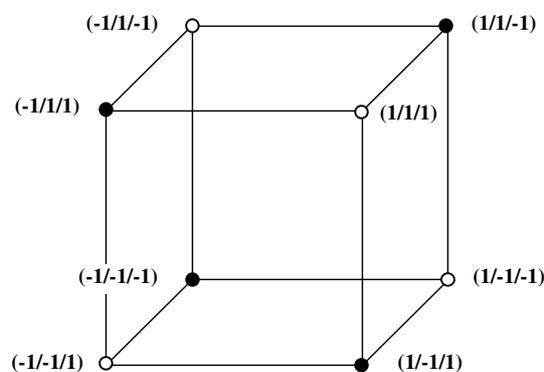


Abbildung 5-3.

Vollständiger faktorieller Versuchsplan (FVP) mit $k = 3$ und $n = 2$ [136]. Die weißen oder schwarzen Punkte entsprechen einem verkürztem FVP. Zu erkennen sind die Symmetrie und Orthogonalität eines FVP.

Der eigentliche Versuchsablauf (Matrix) ist in Tabelle 5-3 dargestellt. Dabei ist die untere Faktoreinstellung mit -1 gekennzeichnet, die obere mit $+1$. Dies entspricht einer Kodierung der tatsächlichen Faktoreinstellungen (z.B. Konzentrationen).

Tabelle 5-3.

Versuchsmatrix eines FVP mit 3 Faktoren auf 2 Stufen. Die mit einem Stern gekennzeichneten Meßpunkte entsprechen einem verkürzten FVP (vergl. Abbildung 5-3).

Experiment	Faktor A	Faktor B	Faktor C	Zielgröße
1	-1	-1	-1	y_1
2*	+1	-1	-1	y_2
3	+1	+1	-1	y_3
4*	-1	+1	-1	y_4
5*	-1	-1	+1	y_5
6	+1	-1	+1	y_6
7*	+1	+1	+1	y_7
8	-1	+1	+1	y_8

Der Vorteil der Kodierung ist, daß der quantitative Zusammenhang zwischen Zielgröße und Faktoren sehr einfach zu bewerten ist und Effekte direkt verglichen werden können (vergl. Abschnitt 5.2.3). Zudem kann ein und derselbe Plan für die verschiedensten Fragestellungen angewendet werden.

Vollständige faktorielle Versuchspläne lassen sich solange anwenden, wie die Zahl der Faktoren k klein bleibt. Der experimentelle Aufwand wächst jedoch potentiell mit k . So sind bei 7 Faktoren schon $2^7 = 128$ Experimente durchzuführen. Die Anzahl der Experimente kann jedoch durch Teil-Faktorenversuchspläne drastisch reduziert werden, deren Aussageschärfe allerdings geringer ist. Die FVP werden um eine Zahl p zu n^{k-p} reduziert. Ist $p = 1$, liegen sogenannte Halbzellenpläne vor. In Tabelle 5-3 entsprechen die mit einem Stern gekennzeichneten Experimente einem 2^{3-1} -Halbzellenplan mit 4 Versuchen, gemäß den schwarzen oder weißen Punkten in Abbildung 5-3. Zu weiteren verkürzten Versuchsplänen, z.B. nach Plackett und Burman, sei auf die Literatur verwiesen [136-140].

5.2.3 Auswertung zweistufiger faktorieller Versuchspläne

Die Auswertung eines zweistufigen faktoriellen Versuchsplanes erfolgt beispielhaft am 2^3 -Versuchsplan aus Tabelle 5-3. Der prinzipielle Weg der Auswertung ist bei den höheren Versuchsplänen (vergl. Kapitel 5.3) gleich, aber mathematisch wesentlich komplexer und weniger anschaulich.

Betrachtet man z.B. den Faktor A aus Tabelle 5-3, so läßt sich die **Wirkung** W_A dieses Faktors durch vier Ergebnispaaire darstellen (Gleichungen 5-28 bis 5-31). Die Differenz der beiden Ergebnisse eines Paares wird dabei ausschließlich durch den Faktor A verursacht. Die Ziffern geben dabei die Experimente gemäß Tabelle 5-3 an.

$$(5-28) \quad W_A = 1 - 2$$

$$(5-30) \quad W_A = 5 - 6$$

$$(5-29) \quad W_A = 4 - 3$$

$$(5-31) \quad W_A = 8 - 7$$

Die Wirkungen W_B und W_C der beiden anderen Faktoren lassen sich analog berechnen. Die graphische Auftragung dieser Ergebnispaaire ergibt eine Geradenschaar, deren Steigungen die Wirkungen widerspiegeln. Liegen keine Wechselwirkungen vor, sind die vier Geraden parallel zueinander.

Als **Effekt** E wird der Mittelwert der Unterschiede der einzelnen Ergebnispaaire bezeichnet. Anschaulich ändert sich die Zielgröße um den Zahlenwert des Effektes, wenn ein Faktor von der niedrigen (-1) auf die hohe Stufe (+1) springt [146]. Die Effekte der drei Faktoren aus Tabelle 5-3 berechnen sich wie folgt:

$$(5-32) \quad E_A = \frac{(2-1) + (4-3) + (6-5) + (7-8)}{4}$$

$$(5-33) \quad E_B = \frac{(4-1) + (3-2) + (8-5) + (7-6)}{4}$$

$$(5-34) \quad E_C = \frac{(5-1) + (6-5) + (8-4) + (7-3)}{4}$$

Die **Wechselwirkungen WW** der Faktoren untereinander ist durch die Beeinflussung der Wirkung eines Faktors durch die Einstellung eines oder mehrerer anderer Faktoren gekennzeichnet. So wird etwa die Wechselwirkung zwischen Faktor A und B (WW_{AB}) durch den Unterschied der Wirkung von A bei hohem und niedrigem B beschrieben. Die Wechselwirkungen berechnen sich zu:

$$(5-35) \quad WW_{AB} = \frac{[(3-4+7-8) - (2-1+6-5)]}{4}$$

$$(5-36) \quad WW_{AC} = \frac{[(6-5+7-8) - (2-1+3-4)]}{4}$$

$$(5-37) \quad WW_{BC} = \frac{[(8-5+7-6) - (4-1+3-2)]}{4}$$

$$(5-38) \quad WW_{ABC} = \frac{[(2+4+5+7) - (1+3+6+8)]}{4}$$

Während eine Hauptwirkung angibt, wie sich die Zielgröße ändert, wenn ein Faktor von der niedrigen auf die hohe Stufe springt, verdeutlichen die Wechselwirkungen, um welchen Wert die Zielgröße zusätzlich zu den anderen Wirkungen verändert wird [113].

Die **Signifikanz** der Haupt- oder Wechselwirkungen wird durch **Varianzanalyse** (ANOVA) bestimmt [136,140]. Eine Wirkung oder ein Effekt ist nur als signifikant nachzuweisen, wenn er sich mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit P von der Versuchsstreuung abhebt, die üblicherweise durch mehrfache Wiederholung eines Meßpunktes des FVP bestimmt wird. Der Schätzwert der Varianz s^2 ist das Quadrat der Standardabweichung s (Gleichung 5-4):

$$(5-39) \quad s^2 = \frac{\sum (x_i - m)^2}{n-1}$$

Es wird angenommen, daß die Varianzen für alle Messungen der gleichen Grundgesamtheit angehören, da sie mit der gleichen Methode oder Apparatur bestimmt wurden [146]. Damit berechnet sich die Varianz der Meßgrößen s_0^2 aus dem Mittelwert der Varianzen der einzelnen Messungen nach Gleichung 5-40. Die Ziffern in Klammern entsprechen den Experimenten aus Tabelle 5-3. Aus Gleichung 5-40 kann für die Varianz eines Effektes Gleichung 5-41 abgeleitet werden.

$$(5-40) \quad s_0^2 = \frac{1}{2^k} \cdot [s_{(1)}^2 + s_{(2)}^2 + s_{(3)}^2 + \dots] \quad (5-41) \quad s_{\text{Effekt}}^2 = \frac{1}{2^k} \cdot s_0^2$$

Mit Gleichung 5-41 erhält man einen einfachen Zusammenhang zwischen der Varianz einer Meßgröße und der Varianz eines Effektes. Die Signifikanz eines Effektes wird nun durch einen F-Test bestimmt

(Gleichung 5-12). Zunächst wird aus den zu vergleichenden Mittelwerten eine formale Varianz ermittelt, die im F-Test mit den Varianzen der Meßwerte verglichen wird. Die formale Varianz s_A^2 des Faktors A ist bei 2^k -Plänen gleich dem Quadrat des Effektes A (Gleichung 5-42) [146]. Für den F-Test wird die formale Varianz in Relation zur gesamten Varianz $s_{Ges.}^2$ gesetzt (Gleichung 5-43).

$$(5-42) \quad s_A^2 = A^2 \qquad (5-43) \quad F = \frac{s_A^2}{s_{Ges.}^2}$$

Ist der Prüfwert größer als der tabellierte Wert, also $F > F(P; f_1; f_2)$, ist der Test positiv und der Effekt kann als signifikant nachgewiesen werden, beruht also nicht auf der Versuchsstreuung.

Wird ein Meßpunkt des FVP zweimal wiederholt, so läßt sich bei einem 2^k -Plan die Varianz für einen Meßpunkt (z.B. Punkt 5 aus Tabelle 5-3) berechnen, woraus dann die Varianz für die Meßgröße abgeleitet werden kann:

$$(5-44) \quad s_{(5)}^2 = \frac{[(5)_1 - (5)_2]^2}{2}$$

Wird bei einem FVP kein Versuch zur Schätzung der Varianz wiederholt, so muß die Versuchsvarianz aus den nicht signifikanten Wechselwirkungen höherer Ordnung bestimmt werden [146]. Dies sind meist Drei- oder Vierfachwechselwirkungen, deren Effekte oft Null sind. Es ist aber vorher zu prüfen, daß tatsächlich keine signifikanten Wechselwirkungen höherer Ordnung vorliegen.

Als Ergebnis eines FVP kann eine Modellgleichung aufgestellt werden, welche einen Zusammenhang zwischen den Faktoren (A, B, C) und der Zielgröße (y) herstellt [147]. Sie nimmt für den 2^3 -FVP aus Tabelle 5-3 folgende Form an:

$$(5-44) \quad y_{(A,B,C)} = \beta_0 + \beta_A A + \beta_B B + \beta_C C + \beta_{AB} AB + \beta_{AC} AC + \beta_{BC} BC + \beta_{ABC} ABC$$

In Gleichung 5-44 ist y die Zielgröße. A, B und C entsprechen den zu variierenden Faktoren. Die acht Koeffizienten β sind aus den acht Experimenten des FVP zugänglich. Sind die Faktoren in ihrer kodierten Form angegeben, so entsprechen die Koeffizienten genau den Effekten und können direkt miteinander verglichen werden. Die kodierte kann in die unkodierte Modellgleichung transformiert werden und umgekehrt. Da in der unkodierten Gleichung die absoluten Faktoreinstellungen bei der Berechnung der Koeffizienten berücksichtigt werden, kann nicht direkt von der Größe eines Koeffizienten auf den zugehörigen Effekt geschlossen werden.

Die Modellgleichungen sind nur für den Parameterraum gültig, in dem sie erstellt wurden. Je nach Güte des Modells, also der Anpassung der Gleichung an die realen Meßdaten, lassen sich im untersuchten Parameterraum Zielgrößen bei beliebigen Faktoreinstellungen mit hoher Genauigkeit berechnen.

5.2.4 Dreistufige faktorielle Versuchspläne (Response Surface Designs)

Faktorielle Versuchspläne mit zwei Stufen (2^k -Pläne) können nur lineare Effekte erfassen [136,147]. Oft müssen zur adäquaten Beschreibung oder Optimierung von Prozessen aber auch Nichtlinearitäten berücksichtigt werden. Dazu sind Versuchspläne mit mindestens $n = 3$ Stufen notwendig. Diese dreistufigen Pläne werden auch als Response Surface Designs bezeichnet, da man den Zusammenhang zwischen der Veränderung einer Zielgröße und den Faktoreinstellungen graphisch als Fläche darstellen kann.

5.2.4.1 Vollständige Faktorenversuchspläne auf drei Stufen

Die Konstruktion eines dreistufigen FVP kann analog Tabelle 5-3 erfolgen. Für die FVP auf drei Stufen gelten im wesentlichen die gleichen Aussagen wie für die zweistufigen Pläne (vergl. Abschnitt 5.2.2). 3^k -FVP werden eingesetzt, wenn nur zwei oder drei Faktoren k zu berücksichtigen sind, so daß aufgrund des sehr großen experimentellen Aufwandes FVP mit mehr als vier Stufen in der Praxis keine Rolle spielen. Abbildung 5-4 zeigt einen FVP mit 2 Faktoren auf drei Stufen (3^2 -Plan).

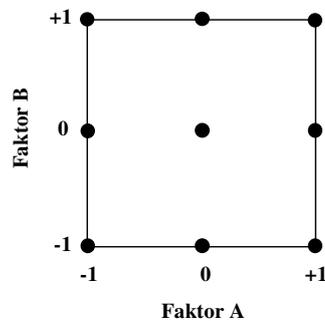


Abbildung 5-4.

FVP mit $k = 2$ Faktoren auf $n = 3$ Stufen (3^2 -Plan) [136].

Die Auswertung eines solchen Planes erfolgt im Prinzip wie die eines 2^3 -Planes. Es ist allerdings zu beachten, daß bei mehrstufigen Plänen die Zusammenhänge zwischen Effekten und Faktoreinstellungen nicht so einfach sind wie bei zweistufigen. Zur genaueren Diskussion dieser Problematik sei an dieser Stelle aber auf die Literatur verwiesen [148].

5.2.4.2 Central-Composite-Designs (CCD)

Die Zentral-Zusammengesetzten-Versuchspläne (engl. Central-Composite-Designs, CCD) sind im engeren Sinne keine vollständigen faktoriellen Versuchspläne. Diese von Box und Wilson entwickelten Pläne bestehen aus einer Kombination eines vollständigen oder verkürzten FVP auf zwei Stufen, in den ein sogenannter Sternplan eingeschrieben wird [147]. Damit ist ein CCD ein verkürzter oder reduzierter dreistufiger FVP. Durch die Sternpunkte werden Nichtlinearitäten erfaßt. Abbildung 5-5 zeigt ein Beispiel für einen CCD mit drei Faktoren.

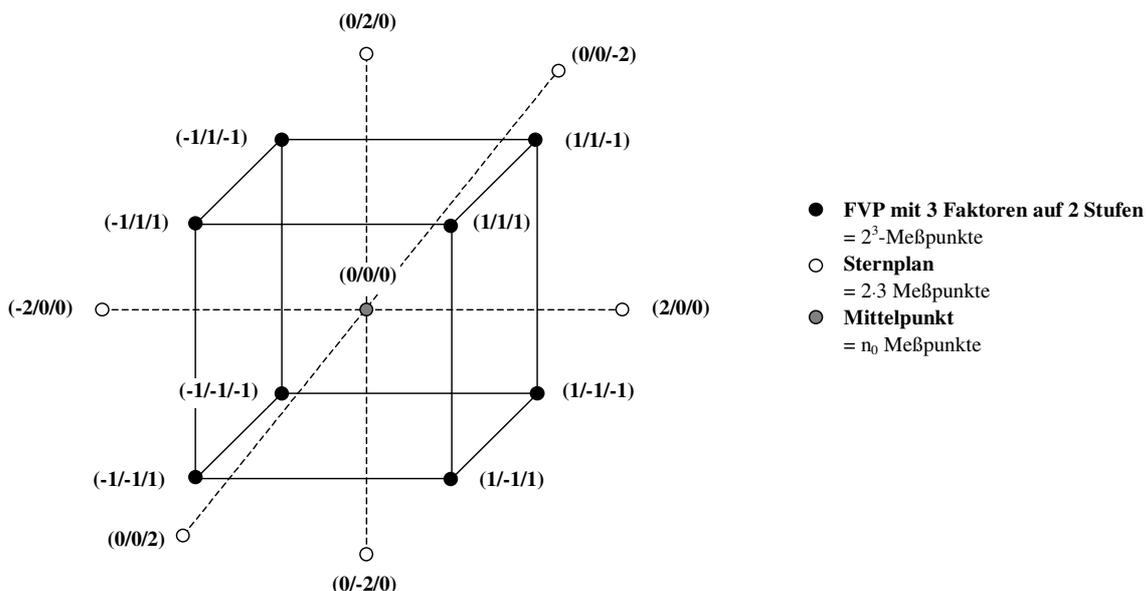


Abbildung 5-5.

Beispiel für einen Central-Composite-Design für drei Faktoren bei fünfmaliger Wiederholung des Mittelpunktes [149]. Die Koordinaten entsprechen den kodierten Faktoreinstellungen.

Die Anzahl r der notwendigen Experimente berechnet sich für k Faktoren wie folgt:

$$(5-45) \quad r = 2^k + 2k + n_0$$

Die drei Terme in Gleichung 5-45 beziehen sich auf den FVP, den Sternplan und den Mittelpunkt (vergl. Abbildung 5-4). Für den in Abbildung 5-5 gezeigten CCD ergeben sich somit mindestens 15 Experimente.

Der Abstand der Sternpunkte zum Mittelpunkt wird mit α bezeichnet und ist von der Zahl der Faktoren und der Anzahl der Wiederholmessungen n_0 des Mittelpunktes abhängig [146,150]. α wird typischerweise so gewählt, daß die Punkte des FVP und des Sternplanes auf einer Hyperkugel liegen, so daß der CCD punktsymmetrisch und orthogonal ist.

Durch die Wiederholmessungen n_0 des Mittelpunktes wird der Versuchsfehler abgeschätzt. Da aber, wie bereits erwähnt, die Zahl der Wiederholmessungen unmittelbaren Einfluß auf die Symmetrie des CCD hat, kann n_0 nicht willkürlich gewählt werden.

Ein CCD kann experimentell sehr aufwendig werden, wenn die Sternpunkte außerhalb des durch den FVP beschriebenen Würfels oder Hyperwürfels liegen. Man wählt daher zweckmäßig für alle zu untersuchenden Faktoren fünf statt drei Stufen, wie es bei einem konventionellen Dreistufenplan der Fall wäre. Tabelle 5-4 zeigt die Versuchsmatrix für den in Abbildung 5-5 dargestellten CCD, der auch in dieser Arbeit (vergl. Kapitel 8) verwendet wird.

Tabelle 5-4.

Versuchsmatrix eines CCD mit 3 Faktoren auf 5 Stufen [149]. Der Abstand der Sternpunkte ist aufgrund der fünfmaligen Wiederholung des Mittelpunktes $\alpha = 2$ (vergl. Abbildung 5-5). Die Reihenfolge der Experimente ist nicht randomisiert.

Experiment	Faktor A	Faktor B	Faktor C	Zielgröße
1	-1	-1	-1	y_1
2	+1	-1	-1	y_2
3	+1	+1	-1	y_3
4	-1	+1	-1	y_4
5	-1	-1	+1	y_5
6	+1	-1	+1	y_6
7	+1	+1	+1	y_7
8	-1	+1	+1	y_8
9	-2	0	0	y_9
10	+2	0	0	y_{10}
11	0	-2	0	y_{11}
12	0	+2	0	y_{12}
13	0	0	-2	y_{13}
14	0	0	+2	y_{14}
15 – 20	0	0	0	$y_{15} - y_{20}$

Die Berechnung der Haupt- und Wechselwirkungen sowie der Effekte erfolgt bei einem CCD prinzipiell genauso wie die einem FVP. Aufgrund der höheren Anzahl an Faktoren und Stufen ist die mathematische Auswertung solcher Pläne sehr komplex und wird heute per Computer durchgeführt.

Die Modellgleichungen für mehrstufige Designs werden durch multiple lineare Regression berechnet [136,147,148]. Die Modellgleichung für den CCD aus Tabelle 5-4 enthält im Vergleich zu Gleichung 5-44 zusätzlich nicht-lineare (quadratische) und sogenannte Wechselwirkungsterme.

$$(5-46) \quad y_{(A,B,C)} = \beta_0 + \beta_A A + \beta_B B + \beta_C C + \beta_{AB} AB + \beta_{AC} AC + \beta_{BC} BC \\ + \beta_{AA} AA + \beta_{BB} BB + \beta_{CC} CC + \beta_{ABC} ABC$$

Gleichung 5-46 beschreibt im vorliegenden Fall eine vierdimensionale Hyperfläche (Antwortfläche), die sich in dieser Form allerdings nicht darstellen läßt. Um dennoch die Antwortflächen dennoch generieren zu können, wird die Zielgröße in Abhängigkeit von nur zwei Faktoren dargestellt, während der dritte Faktor bei einer mittleren Einstellung konstant gehalten wird. Zur Veranschaulichung von Antwortflächen sei auf die Literatur [146] und auf Kapitel 8 verwiesen.

5.2.4.3 Box-Behnken-Designs (BBD)

Die Central-Composite-Designs sind sehr gut geeignet, wenn man den Einfluß mehrerer Faktoren auf fünf Stufen untersuchen will. Sind diese Faktoreinstellungen aus experimentellen Gründen nicht möglich, so können die von Box und Behnken entwickelten Versuchspläne verwendet werden [151]. Diese stellen einen der wenigen Teilversuchspläne für k Faktoren auf drei Stufen dar, was daran liegt, daß bei dreistufigen, verkürzten Plänen die Symmetrie und Orthogonalität des ursprünglichen FVP schwer zu erhalten ist.

Bei einem BBD liegen alle Faktorkombinationen im gleichen Abstand vom Zentrum des Planes auf einer Hyperkugel. Abbildung 5-6 zeigt einen BBD für drei Faktoren auf 3 Stufen, wie er auch in dieser Arbeit verwendet wird (vergl. Kapitel 9.3).

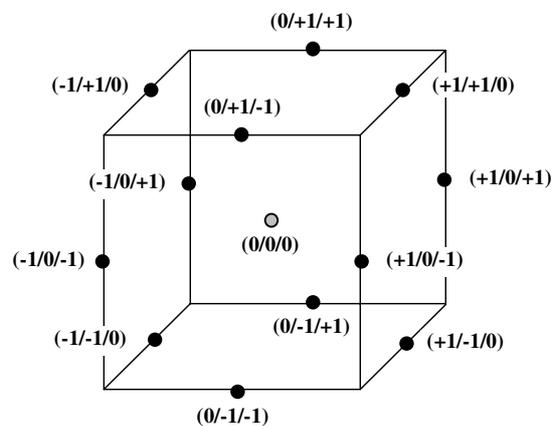


Abbildung 5-6.

Versuchsplan nach Box und Behnken für 3 Faktoren auf drei Stufen [136]. Die Meßpunkte entsprechen den kodierten Faktoreinstellungen aus Tabelle 5-5.

Tabelle 5-5 stellt die zu dem in Abbildung 5-6 dargestellten Box-Behnken-Design gehörige Versuchsmatrix dar.

Tabelle 5-5.

Versuchsmatrix eines Box-Behnken-Designs mit 3 Faktoren auf 3 Stufen [136]. Die Reihenfolge der Experimente ist nicht randomisiert.

Experiment	Faktor A	Faktor B	Faktor C	Zielgröße
1	+1	+1	0	y_1
2	+1	-1	0	y_2
3	-1	+1	0	y_3
4	-1	-1	0	y_4
5	+1	0	+1	y_5
6	+1	0	-1	y_6
7	-1	0	+1	y_7
8	-1	0	-1	y_8
9	0	+1	+1	y_9
10	0	+1	-1	y_{10}
11	0	-1	+1	y_{11}
12	0	-1	-1	y_{12}
13 - 15	0	0	0	$y_{13} - y_{15}$

Die mathematische Auswertung erfolgt wie bei den Central-Composite-Designs und führt auf ähnliche Modellgleichungen (Gleichung 5-46).

Nachteilig an BB-Designs ist, daß die Meßpunkte nicht auf den Ecken des ursprünglichen FVP liegen, so daß die Zielgröße dort nur durch Interpolation aus der Modellgleichung bestimmt werden kann, was bei einer schlechten Modellanpassung zu Fehlinterpretationen führen kann.

Verglichen mit den Central-Composite-Designs sind bei den Versuchsplänen nach Box und Behnken weniger Experimente durchzuführen. Die Zahl der durchzuführenden Experimente in Abhängigkeit von der Zahl der zu berücksichtigenden Faktoren ist in Tabelle 5-6 aufgeführt. Auch in diesem Fall wächst der experimentelle Aufwand sehr stark mit der Zahl der Faktoren. Daher ist auch bei verkürzten Plänen eine Eingrenzung der Zahl der Faktoren notwendig, die durch vorausgehende Experimente wie etwa Screening-Designs erfolgen kann.

Tabelle 5-6.

Anzahl der durchzuführenden Experimente bei einem Versuchsplan nach Box und Behnken als Funktion der Anzahl der Faktoren [136]. Der Mittelpunkt im Zentrum des Planes wird jeweils dreifach bestimmt.

Anzahl der Faktoren	Anzahl der Experimente
3	15
4	27
5	46
6	54
7	62

6 Herstellung neuer Anionenaustauscher für die HPLC

6.1 Charakterisierung der verwendeten Polymer-Grundgerüste

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Packungsmaterialien für die Anionenchromatographie basieren auf sehr unterschiedlichen Polymer-Grundgerüsten. Es werden jeweils drei PS-DVB und DVB-Methacrylat-Copolymere verwendet, die aus unterschiedlichen Quellen stammen.

Das Polymer BioGel SEC 30-5 ist ein kommerzielles PS-DVB-Copolymer der Firma BioRad, welches in seiner ursprünglichen Form für die Größenausschlußchromatographie bestimmt ist. Dieses Polymer wurde bereits in verschiedenen Arbeiten erfolgreich als Ausgangsmaterial für Anionen- und Kationenaustauscher eingesetzt [23,88,97,113]. Die beiden anderen PS-DVB-Copolymere, P 150497 und P 130198, sind nicht kommerziell erhältlich und wurden von Köhler im Rahmen seiner Dissertation hergestellt [75]. Der überwiegende Teil der präparativen Arbeiten in der vorliegenden Dissertation beruht auf der Modifizierung dieser beiden Copolymere.

Daneben werden für einige Modifizierungsversuche drei unterschiedliche DVB-Methacrylat-Copolymere verwendet, die alle nicht kommerziell verfügbar sind. Die Polymere P 100897 und P 120898 enthalten neben DVB einen Anteil von 50 % (P 100897) und 25 % (P 120897) Glycidylmethacrylat (GMA). Sie wurden ebenfalls im Rahmen der Dissertation von Köhler hergestellt [75]. Das dritte Methacrylat-Copolymer (P 021298) stammt aus der laufenden Dissertation von R. Füssler [152]. Es enthält einen Anteil von 25 % Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) neben 75 % DVB.

Die zur Charakterisierung der Ausgangspolymere verfügbaren Daten sind recht inhomogen und teilweise unvollständig. Für die Polymere BioGel SEC 30-5 und P 150497 stehen neben lichtmikroskopischen Aufnahmen und der spektroskopischen Charakterisierung mittels FT-IR und ¹³C-NMR-Spektroskopie auch die Ergebnisse von Adsorptionsmessungen nach Brunauer-Emmet-Teller (BET) zur Verfügung. Diese Messungen charakterisieren die spezifische Oberfläche (BET-Oberfläche) der Polymere, den mittleren Porendurchmesser sowie die Größenverteilung der Poren. Es hat sich gezeigt, daß diese Parameter im Verlauf der Funktionalisierungen drastischen Veränderungen unterworfen sind [75]. So kann sich die BET-Oberfläche um etwa 75 %, die Mikroporenoberfläche von Poren < 2 nm sogar um über 95 % verringern. Beides ist eine Folge von Quervernetzungsreaktionen, die während der Modifizierungen stattfinden. Damit sind die Oberflächeneigenschaften der Basispolymere nicht mehr vergleichbar mit denen der daraus hergestellten Anionenaustauscher. Das chromatographische Verhalten der resultierenden Anionenaustauscher kann daher nur sehr schlecht mit der Porosität der Ausgangspolymere korreliert werden [75].

Die aus diesen Gründen sinnvollereren BET-Messungen an fertigen Anionenaustauschern scheitern aber an den hohen Kosten von ca. DM 400 pro Messung, so daß auf eine eingehende Charakterisierung der Packungsmaterialien mittels Adsorptionsmessungen im Rahmen dieser Arbeit verzichtet wird.

Für das Polymer P 130198 und die Methacrylat-Copolymere sind daher keine BET-Messungen verfügbar. Die Charakterisierung dieser Materialien kann somit nur durch lichtmikroskopische Aufnahmen und spektroskopische Untersuchungen erfolgen.

Das Polymer BioGel SEC 30-5

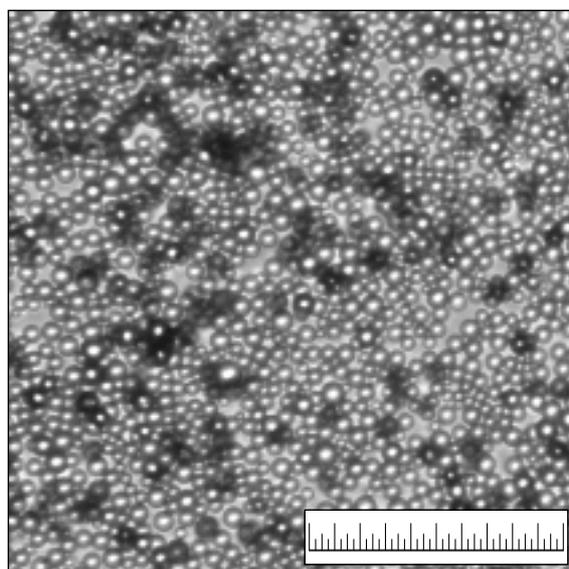
Das kommerzielle Polymer BioGel SEC 30-5 ist bereits in vorausgehenden Arbeiten sehr genau charakterisiert worden [88,97]. Tabelle 6-1 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen, die im Rahmen der Diplomarbeit von Nowak ermittelt wurden [88].

Tabelle 6-1.

Ausgewählte Eigenschaften des Polymers BioGel SEC 30-5 [88].

Eigenschaft	Wert
BET-Oberfläche / m ² /g	650
Porenvolumen / mL/g	0,62
Mittlerer Porendurchmesser nach BET / nm	3,8
Mittlerer Partikeldurchmesser / μm	ca. 5
Quervernetzungsgrad / %	> 50

Aufgrund der BET-Oberfläche und des mittleren Porendurchmessers kann das Polymer als mesoporös bezeichnet werden. Der mittlere Teilchendurchmesser von 5 μm, welcher ebenso wie der Quervernetzungsgrad auf den Herstellerangaben beruht [153], kann durch lichtmikroskopische Aufnahmen im wesentlichen bestätigt werden (Abbildung 6-1).

**Abbildung 6-1.**

Lichtmikroskopische Aufnahme des Polymers BioGel SEC 30-5. Vergrößerung: 400-fach. Ein Teilstrich entspricht 2,5 μm, die gesamte Skala 100 μm.

In Abbildung 6-1 ist erkennbar, daß die Größe der Polymerteilchen zwischen 2,5 und 10 μm schwankt und eine große Zahl an Polymerpartikeln vom mittleren Teilchendurchmesser von 5 μm abweicht. Die vom Hersteller angegebene Korngrößenverteilung von $\pm 1,5 \mu\text{m}$ für 10 % der Teilchen [153] muß aufgrund Abbildung 6-1 nach oben korrigiert werden. Trotz dieser eher breiten Größenverteilung zeigen Anionenaustauscher auf der Basis dieses Polymers eine sehr gute chromatographische Effizienz [88,97].

Die eingehende spektroskopische Charakterisierung dieses Materials erfolgte bereits in der Arbeit von Nowak [88], so daß auf die Darstellung der entsprechenden FT-IR und ¹³C-NMR-Spektren an dieser Stelle verzichtet wird.

Das Polymer P 150497

Das Polymer wurde im Rahmen der Dissertation von Köhler nach der Zweischnitt-Quellmethode (vergl. Kapitel 3.2.2) hergestellt [75]. Während der Saat-Latex nur aus Polystyrol bestand, wurde im Quellschnitt allein technisches DVB verwendet. Dieses enthält 65 % DVB und 35 % Ethylvinylbenzol (EVB). EVB wirkt als Nebenprodukt der Synthese von DVB nicht quervernetzend und kann von

diesem nicht destillativ getrennt werden. Der theoretische Quervernetzungsgrad des Polymers P 150497 ergibt sich damit zu 65 %.

Bereits während der ersten Reaktion mit diesem Polymer beobachtet man einen deutlichen Gewichtsverlust im Verlauf der Umsetzung. Das Polymer muß daher noch Reste an DVB, Emulgatoren und Radikalstartern enthalten, die durch die in den Modifizierungsreaktionen als Lösemittel eingesetzten halogenierten Kohlenwasserstoffe entfernt werden. Die bei der Aufarbeitung der Polymersynthese benutzten Lösemittel Ethanol und Aceton [75] sind dagegen nicht in der Lage, die oben genannten Reststoffe aus dem Polymer zu beseitigen.

Aus diesen Gründen wird das Polymer P 150497 jeweils zweifach mit Toluol und 1,2-Dichlorpropan (DCP) extrahiert. Dazu werden 100 g Rohpolymer mit 500 mL des entsprechenden Lösemittels für 5 h rückflusiert. Nach Abkühlen auf RT läßt man die Suspension absetzen und pipettiert den Überstand, der auch kleinere Polymerteilchen enthält, ab. Der Rückstand wird jeweils für den nächsten Extraktionsschritt verwendet. Die Massenbilanz nach vier Extraktionsschritten ist in Tabelle 6-2 dargestellt.

Tabelle 6-2.

Massenbilanz der Extraktion des Polymers P 150497 nach vier Extraktionsschritten.

Parameter	Menge /g
Einwaage	100
Auswaage Extraktionsrückstand	- 61
Auswaage Extraktionsüberstand	- 8
Gewichtsverlust insgesamt	31

Aus Tabelle 6-2 geht hervor, daß sich die Gesamtmasse durch die Extraktion um etwa 31 % verringert, wobei die Verluste mit der Entfernung von nicht abreagiertem Monomer bzw. von inerten Lösemitteln erklärt werden können. Weitere Extraktionsversuche führen zu keinem erneuten Massenverlust, so daß eine viermalige Extraktion ausreichend ist. Der Massenverlust von 31 % ist für weitere Extraktionsansätze sehr gut reproduzierbar. Die RSD beträgt für 3 Ansätze nur etwa 1 %. Das extrahierte Harz kann daher für die weiteren Untersuchungen und Reaktionen eingesetzt werden.

An dem extrahierten Polymer P 150497 wurden im Rahmen der Arbeit von Köhler Adsorptionsmessungen nach BET durchgeführt [75], deren Ergebnisse in Tabelle 6-3 zusammengestellt sind.

Tabelle 6-3.

Ausgewählte Eigenschaften des Polymers P 150497 [75].

Eigenschaft	Wert
BET-Oberfläche / m ² /g	576
Porenvolumen / mL/g	0,62
Mittlerer Porendurchmesser nach BET / nm	4,3
Mittlerer Partikeldurchmesser / µm	5-6
Quervernetzungsgrad / %	ca. 65 %

Aus den BET-Daten in Tabelle 6-3 geht hervor, daß sich das Polymer 150497 wie das Polymer BioGel SEC 30-5 als mesoporös klassifizieren läßt. Der mittlere Teilchendurchmesser kann aus Abbildung 6-2 abgeschätzt werden, die eine lichtmikroskopische Aufnahme des Polymers P 150497 zeigt. Daraus geht hervor, daß die Korngrößenverteilung deutlich schmaler ist als beim Polymer BioGel SEC 30-5 (Abbildung 6-1). Es liegen nur wenige größere Partikel bis ca. 10 µm vor. Allerdings sind viele sehr kleine Teilchen mit einem Durchmesser von etwa 1 µm erkennbar, die sich auch durch mehrmalige Sedimentation des Materials nicht vollständig entfernen lassen.

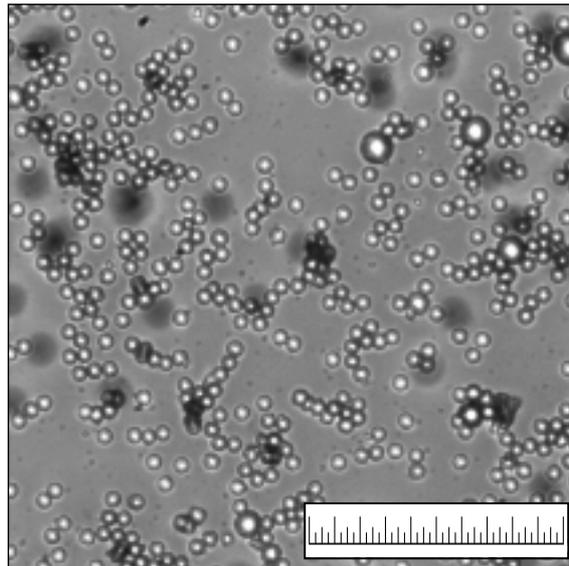


Abbildung 6-2.

Lichtmikroskopische Aufnahme des Polymers P 150497. Vergrößerung: 400-fach. Ein Teilstrich entspricht 2,5 μm , die gesamte Skala 100 μm .

Die kleineren Teilchen können entweder auf nicht gequollenen Saat-Latex oder auf Polymerteilchen zurückgeführt werden, die erst während des Quellschrittes entstehen (Sekundärwachstum) [75]. Sie sind für die zum Teil recht hohen Staudrücke verantwortlich, die bei Verwendung von Anionenaustauschern auf der Basis des Polymers P 150497 beobachtet werden.

Abbildung 6-3 zeigt ein FT-IR-Spektrum des Polymers P 150497, aufgenommen als KBr-Preßling. Zu den Grundlagen der IR-Spektroskopie und ihrer Anwendung auf Polymere sei an dieser Stelle auf die einschlägige Literatur verwiesen [154-158].

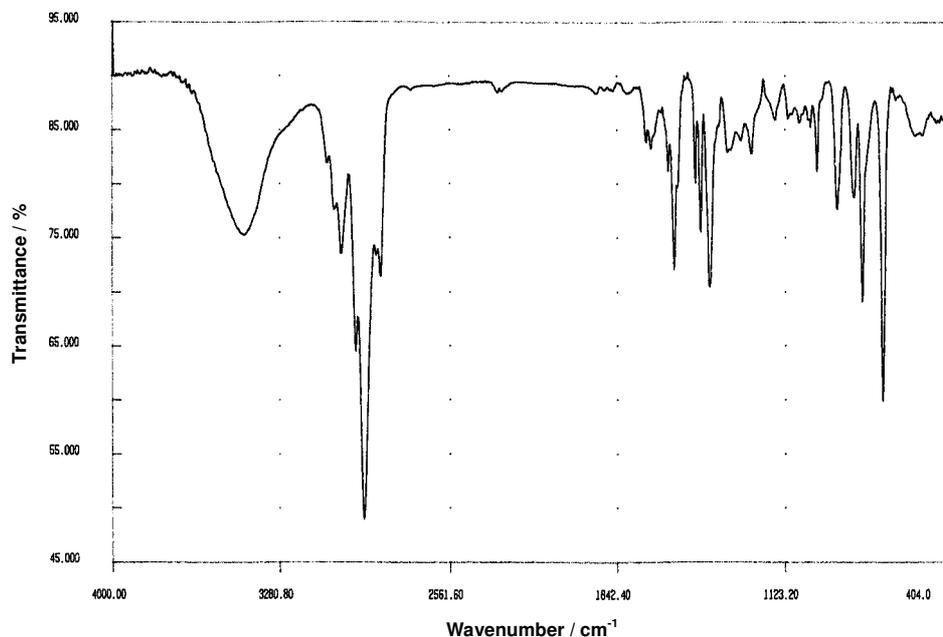


Abbildung 6-3.

FT-IR-Spektrum des Polymers P 150497.

Das dargestellte FT-IR-Spektrum zeigt ein für PS-DVB-Copolymere typisches Bandenmuster. Die Spektren unterscheiden sich auch bei verschiedenen Gehalten an PS oder DVB nur geringfügig im Fingerprint-bereich unterhalb 1000 cm^{-1} .

Die aromatischen C-H-Valenzschwingungen sind bei 3084, 3048 und 3020 cm^{-1} zu finden. Im Bereich zwischen 1720 und 1700 cm^{-1} liegen, allerdings wenig ausgeprägt, aromatische Kombinations- und Oberschwingungen. Sehr charakteristisch sind dagegen die C=C-Valenzschwingungen des aromatischen Ringsystems. Sie liegen bei 1628, 1604 und 1512 cm^{-1} . Im Fingerprint-bereich unterhalb von 1000 cm^{-1} sind Absorptionsbanden erkennbar, die auf aromatische out-of-plane-Schwingungen (oop-Schwingungen) der aromatischen =C-H-Gruppen hinweisen (900 cm^{-1}). Hinweise auf das Substitutionsmuster der aromatischen Ringsysteme geben Schwingungen unterhalb 900 cm^{-1} . Bei 828 cm^{-1} liegt eine Bande, die auf eine 1,4-Disubstitution der Aromaten hinweist. Die bei 796 und 708 cm^{-1} auftretenden Absorptionen werden durch monosubstituierte aromatische Ringsysteme verursacht. Die C-H-Valenzschwingungen der gesättigten Brückenglieder des Polymers unterhalb 3000 cm^{-1} sind die intensivsten Banden im Spektrum. Sie liegen bei 2960, 2924 und 2872 cm^{-1} . Daneben sind starke -CH₂-Deformationsschwingungen bei 1444 cm^{-1} zu erkennen. Die breite Bande bei 3432 cm^{-1} wird durch H₂O-Spuren im KBr-Preßling verursacht.

Die Darstellung des ¹³C-NMR-Spektrums des Polymers P 150497 erfolgt im nächsten Abschnitt im direkten Vergleich mit dem Polymer P 130198.

Das Polymer P 130198

Das dritte im Rahmend dieser Arbeit eingesetzte PS-DVB-Copolymer P 130198 entstammt ebenfalls der Dissertation von Köhler [75]. Ausgehend vom gleichen Saat-Latex wie beim P 150497 wurde für den Quellschritt ein Gemisch aus Styrol und Divinylbenzol im Verhältnis 30:70 (v/v) verwendet. Damit ist das Polymer P 130198 theoretisch zu etwa 45 % quervernetzt.

Das Polymer P 130198 wird wie das Polymer P 150497 einer mehrfachen Extraktion unterworfen, wobei allerdings kein Massenverlust beobachtet wird. Dies bedeutet, daß im Verlauf des Quellschrittes und der Polymerisation das gesamte Monomergemisch umgesetzt worden sein muß. Unwahrscheinlich ist dagegen, daß aufgrund der Oberflächenstruktur dieses Polymers das nicht umgesetzte Monomergemisch bei der Aufarbeitung der Polymerisation vollständig entfernt werden konnte.

Beim Polymer P 130198 tritt eine Eigenschaft aller Polymer-Harze auf PS-DVB-Basis besonders drastisch und unvorteilhaft in Erscheinung: Die elektrostatische Aufladung im trockenen Zustand. Sie führt beim P 130198 zu einer starken Agglomeration der Polymerteilchen. Es bilden sich große, auch ohne Mikroskop erkennbare Aggregate. Diese lassen sich zwar zum Teil mechanisch zerstören, ohne daß die Polymerteilchen Schaden nehmen (Mörsern), werden aber praktisch sofort an anderer Stelle neu gebildet. Aus diesem Grund wird das Polymer P 130198 mit Hilfe eines Siebes der Maschenweite 200 μm gesiebt. Dazu muß das Polymer in 2-Propanol aufgeschlämmt werden, da ein Sieben im trockenem Zustand wegen der elektrostatischen Aufladung nicht durchgeführt werden kann. Die Verwendung engerer Maschenweiten ist ohne größeren technischen Aufwand nicht zu realisieren. Dennoch ist es auf diese Weise möglich, zumindest die größeren, fast styroporartigen Agglomerate zu entfernen. Die aber immer noch vorhandenen, kleineren Agglomerate erweisen sich als sehr stabil. Sie lassen sich auch nach Suspension in einem Lösemittel und durch Behandlung mit Ultraschall nicht zerstören. Durch die Agglomerate wird eine homogene Säulenpackung verhindert. Dies kann als Erklärungsansatz für die im Vergleich zum Polymer P 150497 geringe Trennleistung der Packungsmaterialien auf der Basis des Polymers P 130198 herangezogen werden.

Abbildung 6-4 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des Polymers P 130198, in der die agglomerierten Polymerteilchen deutlich zu erkennen sind.

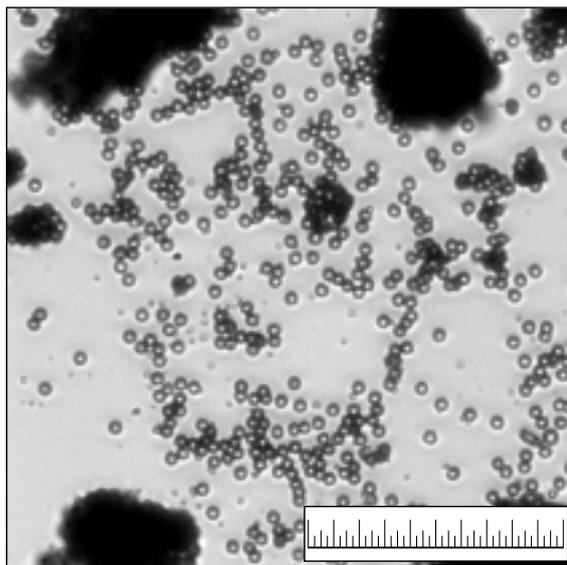


Abbildung 6-4.

Lichtmikroskopische Aufnahme des Polymers P 130198. Vergrößerung: 400-fach. Ein Teilstrich entspricht 2,5 μm , die gesamte Skala 100 μm .

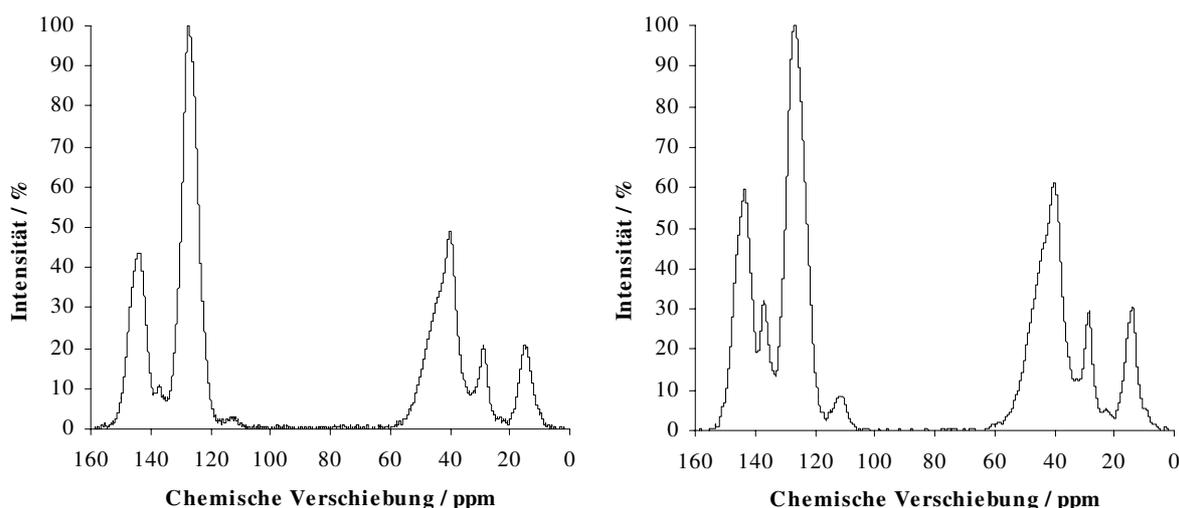
Der Durchmesser der Agglomerate kann in ungünstigen Fällen bis zu 100 μm betragen. Allerdings sind die Polymerteilchen selbst nahezu völlig uniform und besitzen eine durchschnittliche Größe von 5 μm . Die Größenverteilung der Teilchen ist damit deutlich enger als etwa bei dem kommerziellen Material BioGel SEC 30-5. Wie beim Polymer P 150497 findet man auch hier eine gewisse Anzahl an Teilchen mit einem Durchmesser von etwa 1 μm .

Wie bereits erwähnt, unterscheiden sich die FT-IR-Spektren von PS-DVB-Copolymeren nur geringfügig, so daß aufgrund dieser Spektren keine Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Polymere gezogen werden können.

Aussagekräftiger ist der Vergleich von ^{13}C -NMR-Spektren. Die Untersuchung von Festkörpern erfordert eine spezielle Untersuchungstechnik, weshalb die NMR-Experimente im vorliegenden Fall korrekterweise als ^{13}C -CP-MAS-NMR bezeichnet werden müssen. Die Abkürzungen ‚CP‘ (Cross-Polarization) und ‚MAS‘ (Magic-Angle-Spinning) stehen für besondere Techniken, um auch bei Festkörpern hochaufgelöste NMR-Spektren zu erhalten. Zu den Grundlagen der Festkörper-NMR-Spektroskopie insbesondere an Polymeren sei auf die Literatur verwiesen [159,160].

Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie kann wie die FT-IR-Spektroskopie nur qualitative Aussagen treffen. Sinnvoll ist daher der direkte Vergleich verschiedener Materialien, bei der Unterschiede in der Zusammensetzung von Basispolymeren erkannt werden können. Weiterhin können so Veränderungen des Grundgerüsts während einer Funktionalisierung sichtbar gemacht werden [75,88].

Abbildung 6-5 zeigt den Vergleich der ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren der Polymere P 150497 und P 130198, die gegen Adamantan als internen Standard aufgenommen wurden. Die große Signalbreite verglichen mit Lösungsspektren ist charakteristisch für amorphe Festkörper [154]. Dennoch lassen sich trotz der geringen Auflösung der Signale aromatische, olefinische und aliphatische Kerne unterscheiden. Eine Zuordnung der Signale zu bestimmten Strukturelementen erfolgt in Tabelle 6-4. Beide Polymere unterscheiden sich vor allem in der Intensität der Signale bei 137 und 112 ppm. Diese werden durch Vinylsubstituenten aus nicht quervernetztem DVB verursacht. Während beim Polymer P 130198, das etwa 45 % DVB enthält, die vinylischen C-Atome nur sehr schwach zu erkennen sind, treten diese beim Polymer P 150497 (DVB-Anteil 65 %) deutlich hervor. Dies kann als Indiz dafür betrachtet werden, daß das DVB in Abhängigkeit von seinem Anteil im Monomergemisch während der Polymerisation nur unvollständig abreagiert [75].

**Abbildung 6-5.**

^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren der Polymere P 130198 (links) und P 150497 (rechts).

Tabelle 6-4.

Zuordnung der Signale der ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren aus Abbildung 6-5 zu bestimmten Strukturelementen. Siehe dazu auch Abbildung 6-10.

Strukturelement	Chemische Verschiebung / ppm
Aromatische C-Atome mit Ethylsubstituent	144
Aromatische C-Atome mit Vinylsubstituent	137
Aromatische C-Atome mit H-Substituent	126
Olefinische C-Atome (endständig) an Vinylsubstituenten	112
Aliphatische C-Atome von –CH-Gruppen	40
Aliphatische C-Atome von –CH ₂ -Gruppen	29
Aliphatische C-Atome von –CH ₃ -Gruppen	15

Während der Funktionalisierungen verschwinden die Signale bei 112 und 137 ppm. Aufgrund der höheren Elektronendichte reagieren die Vinylsubstituenten deutlich schneller mit den Funktionalisierungsreagenzien als die aromatischen Kerne [88]. Die Folge ist eine Zunahme der Quervernetzung, so daß, wie bereits in Abbildung 3-9 dargestellt, bei kleinen Reagenzmengen und in Abhängigkeit von der Beschaffenheit des betreffenden Polymers keine Austauschkapazität beobachtet wird.

Die Polymere mit Methacrylat-Anteil

Einige Modifizierungs-Reaktionen werden mit DVB-Methacrylat-Copolymeren durchgeführt. Die Polymere P 100897 und P 120897 enthalten 50 % (P 100897) und 25 % (P 120897) Glycidylmethacrylat (GMA). Damit beträgt die theoretische Quervernetzung der Polymere 32 bzw. 16 %. Das Polymer P 021298 enthält 25 % Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) neben 75 % DVB, entsprechend einer theoretischen Quervernetzung von 16 %. Die DVB-Methacrylat-Copolymere müssen nicht durch Extraktion oder Sieben vorbehandelt werden.

Abbildung 6-6 zeigt die lichtmikroskopischen Aufnahmen der beiden Methacrylat-Copolymere. Die Teilchengröße liegt in beiden Fällen bei etwa 3 µm. Die Größenverteilung der Teilchen ist sehr schmal. Wie auch bei den PS-DVB-Copolymeren beobachtet man eine größere Anzahl kleiner Teilchen mit einem Durchmesser von 1 µm. Die insgesamt sehr kleinen Polymerpartikel verursachen hohe Staudrücke, die bei einer 125 x 4 mm ID Trennsäule und einer Flußrate von 1 mL/min bis zu 40 MPa betragen können. Bei den Polymeren P 100897 und 120897 tritt keine Agglomeration der Polymerpartikel auf.

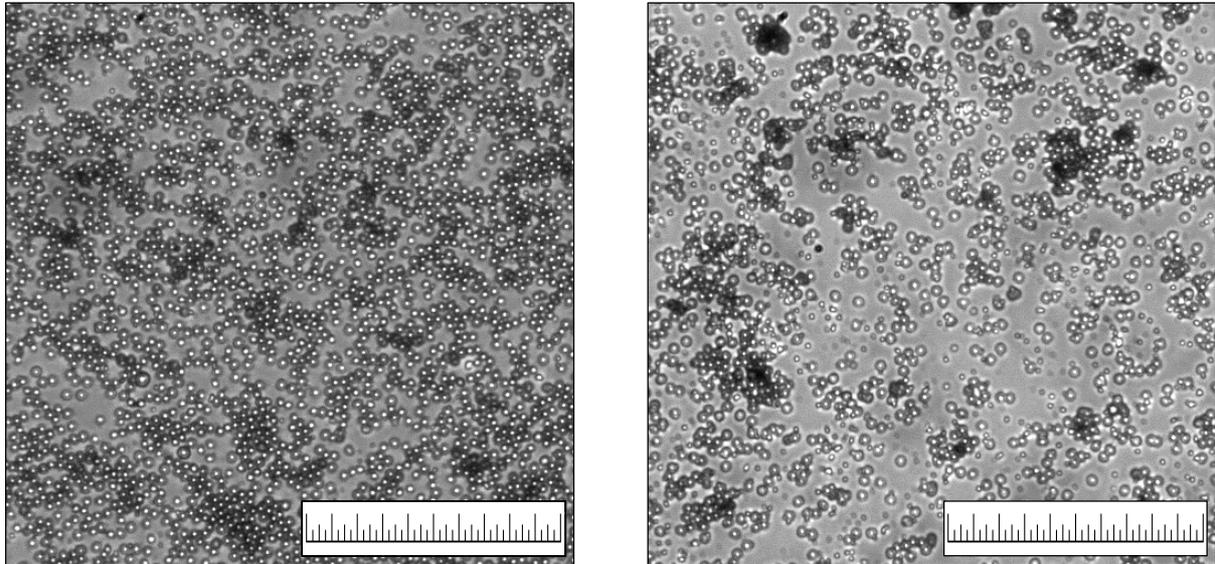


Abbildung 6-6.

Lichtmikroskopische Aufnahmen der Polymere P 100897 (links) und P 120897 (rechts). Vergrößerung: 400-fach. Ein Teilstrich entspricht 2,5 μm , die gesamte Skala 100 μm .

Das DVB-HEMA-Copolymer P 021298 ist in Abbildung 6-7 gezeigt. Dieses aus der laufenden Dissertation von R. Füssler stammende Polymer [152] läßt sich mikroskopisch nicht von den DVB-GMA-Polymeren unterscheiden.

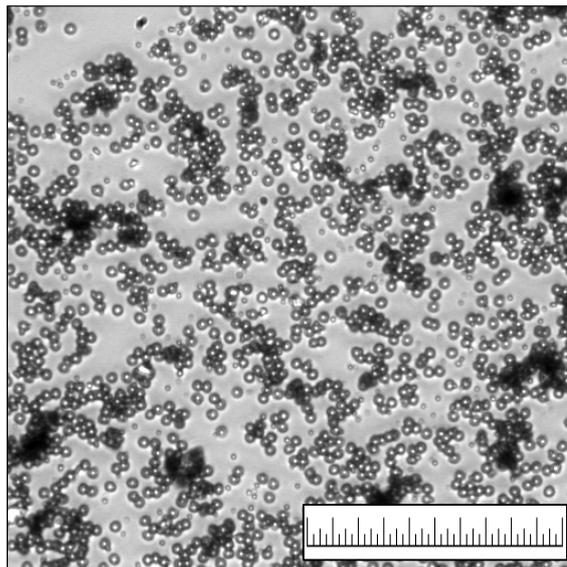


Abbildung 6-7.

Lichtmikroskopische Aufnahme des Polymers P 021298. Vergrößerung: 400-fach. Ein Teilstrich entspricht 2,5 μm , die gesamte Skala 100 μm .

Wie bei den DVB-GMA-Teilchen liegt der mittlere Partikeldurchmesser bei ca. 3 μm , wobei die Korngrößenverteilung sehr eng ist. Scheinbar ist der Saat-Latex nicht in der Lage, Gemische mit größeren Anteilen an polaren Monomeren ebenso aufzunehmen wie die völlig unpolaren PS-DVB-Gemische. Allen drei Methacrylat-Polymeren ist gemeinsam, daß keine Agglomerate ausgebildet werden. Allerdings müssen sie vor ihrem Einsatz aufgrund ihrer bröseligen Konsistenz durch Behandlung mit Ultraschall vollständig homogenisiert werden.

Die FT-IR-Spektren der Methacrylat-DVB-Copolymere unterscheiden sich deutlich von den entsprechenden Spektren der PS-DVB-Harze. Die Unterschiede zwischen den drei Methacrylat-DVB-Copolymeren sind aber nur geringfügig, trotzdem die Massenanteile und die chemischen Strukturen der verwendeten Methacrylat-Monomere deutlich verschieden sind. Abbildung 6-8 zeigt exemplarisch das FT-IR-Spektrum des Polymers P 021298 (25 % HEMA). Dieses ist nahezu identisch mit dem Spektrum des Polymers P 120897 (25 % GMA). Lediglich beim Polymer P 100897 (50 % GMA) wirkt sich der größere Methacrylat-Anteil auf die Bandenstruktur im Fingerprint-Bereich aus.

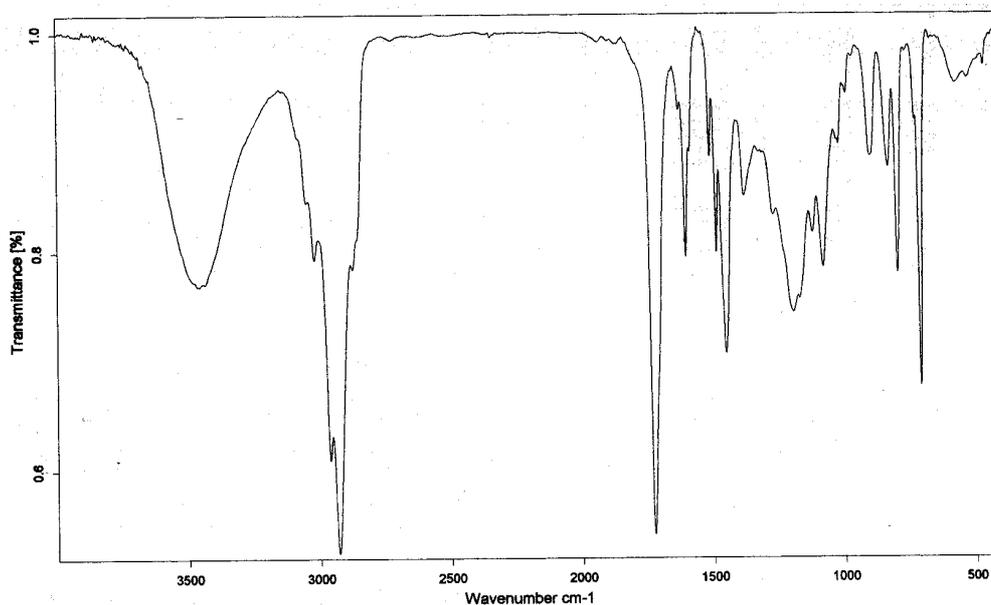


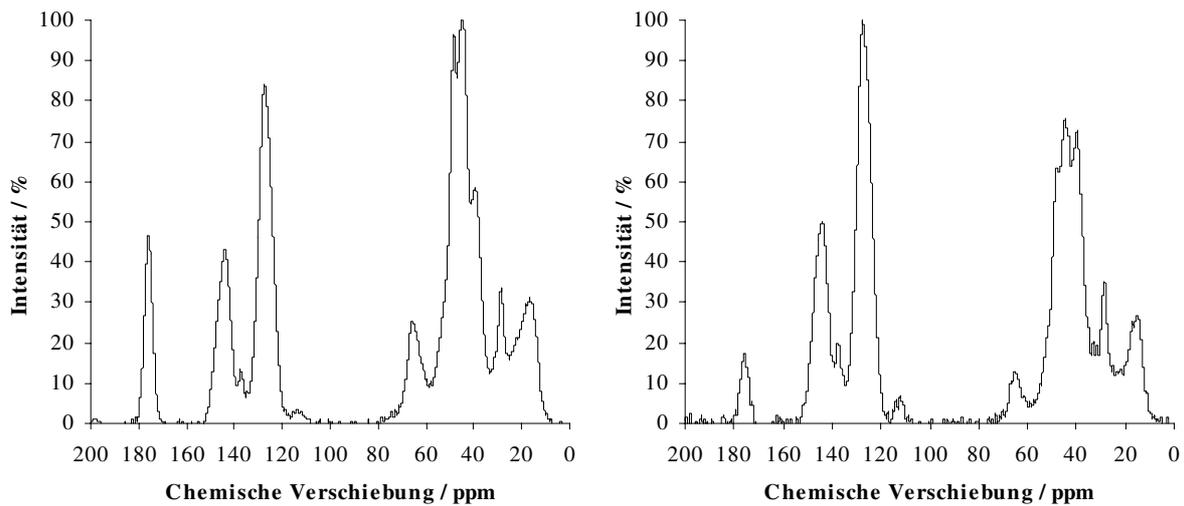
Abbildung 6-8.

FT-IR-Spektrum des Polymers P 021298 (75 % DVB, 25 % HEMA).

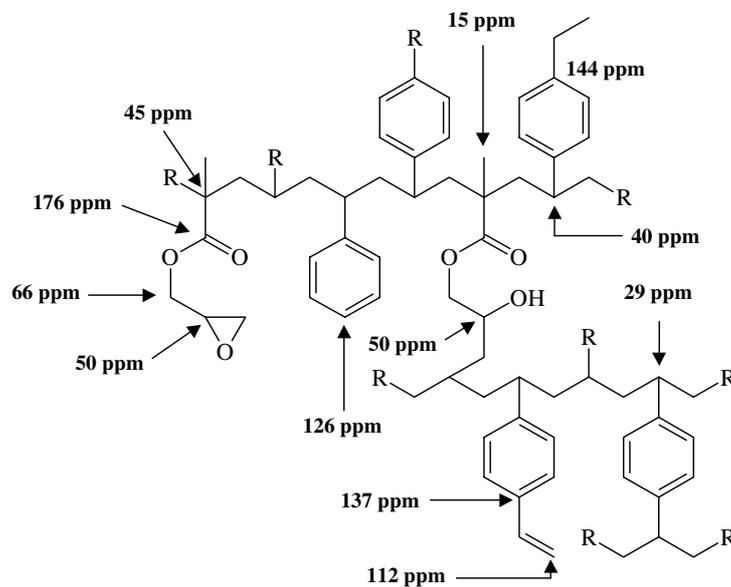
Im Vergleich zum reinen DVB-Polymer P 150497 (vergl. Abbildung 6-3) treten in Abbildung 6-8 zusätzliche Banden auf, die durch den Methacrylat-Anteil im Polymer verursacht werden. Besonders auffällig ist die durch die C=O-Valenzschwingung verursachte Bande bei 1727 cm^{-1} . Daneben finden sich weitere Hinweise auf den Methacrylat-Anteil im Polymer, die aber weniger ausgeprägt sind. Die Banden bei 1194 cm^{-1} und 1120 cm^{-1} haben ihre Ursache in den C–O-Deformationsschwingungen der Esterbrücke. Explizite Hinweise auf die Hydroxylgruppe des HEMA liefert dieses Spektrum nicht. Die relativ breite Bande bei 3458 cm^{-1} wird wahrscheinlich nicht durch die O–H-Valenzschwingung (3600 und 3200 cm^{-1}), sondern durch Wasserspuren im KBr-Preßling verursacht. Die Signale zwischen 1400 und 1250 cm^{-1} (Lage der O–H-Deformationsschwingung) und 1150 und 1040 cm^{-1} (Lage der C–O–H-Valenzschwingung) können nicht eindeutig von den Banden unterschieden werden, die in diesem Bereich auch bei reinen PS-DVB-Copolymeren auftreten.

Ab einem Methacrylat-Anteil von 50 % (P 100897) wird die C=O-Bande intensiver als die aliphatischen C–H-Valenzschwingungen unterhalb von 3000 cm^{-1} , welche ebenso wie die aromatischen CH-Valenzschwingungen an Intensität verlieren. Daneben treten die C–O-Deformationsschwingungen zwischen 1200 und 1100 cm^{-1} deutlicher hervor.

Für die ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren der Methacrylat-Copolymere gelten ähnliche Überlegungen wie für die FT-IR-Spektren. Bei einem Anteil von 25 % Methacrylat, gleichgültig ob dieses als HEMA oder als GMA vorliegt, sind die ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren der betreffenden Polymere identisch. Nur bei verschiedenen Methacrylat-Anteilen treten Unterschiede auf. Abbildung 6-9 zeigt den Vergleich der ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren der DVB-GMA-Copolymere P 100897 und P 120897. DVB-GMA-Copolymere wurden bereits ausführlich von Köhler untersucht [75]. Abbildung 6-10 zeigt das aus diesen Untersuchungen abgeleitete Strukturelement eines realen DVB-GMA-Copolymers mit den entsprechenden chemischen Verschiebungen aus den NMR-Experimenten.

**Abbildung 6-9.**

^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren der verwendeten DVB-GMA-Copolymere. Links: P 100897 (50 % GMA), rechts: P 120897 (25 % GMA).

**Abbildung 6-10.**

Strukturelement eines realen DVB-GMA-Copolymers mit den chemischen Verschiebungen aus den entsprechenden ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren [nach 75]. R = Polymerrest.

Mit Abbildung 6-10 können die Unterschiede in den Spektren aus Abbildung 6-9 erklärt werden. Bei Senkung des GMA-Anteils im Polymer verringern sich die Intensitäten der Signale bei 176, 66, 50 und 45 ppm, welche durch das Methacrylat verursacht werden. Gleichzeitig steigt die Intensität der übrigen Signale, die aus dem reinen DVB-Anteil resultieren (vergl. auch Tabelle 6-4). Die Intensität der durch das GMA verursachten Signale kann zwar mit dessen Anteil im Polymer korreliert werden, jedoch beobachtet man keinen linearen Zusammenhang [75].

Aus Abbildung 6-10 wird ebenfalls ersichtlich, warum sich GMA- und HEMA-Polymere bei gleichem Methacrylatgehalt nicht unterscheiden. Die Verschiebungen der C-Atome in der Hydroxyethyl-Gruppe (50 bzw. 66 ppm) sind identisch mit denen der Kohlenstoffatome, die sich in den Glycidylresten des GMA-Polymers befinden.

6.2 Reaktionen am Polymer P 150497

Mit dem Polymer P 150497 werden umfangreiche präparative Arbeiten durchgeführt, wobei einige der in Kapitel 3.3 vorgestellten Reaktionen zur Modifizierung von PS-DVB-Copolymeren verwendet werden. Dabei steht im Hinblick auf die Aufgabenstellung dieser Arbeit die Frage im Vordergrund, inwiefern sich diese sehr unterschiedlichen Reaktionstypen zur Synthese möglichst hochkapazitiver Anionenaustauscher auf der Basis von hochquervernetzten PS-DVB-Copolymeren, zu denen das Polymer P 150497 zählt, einsetzen lassen. Reaktionen wie etwa die Alkylierung mit ω -Bromalkenen wurden bisher nur zur Herstellung niederkapazitiver Packungsmaterialien verwendet. Um eine maximale Funktionalisierung des Polymers zu gewährleisten, werden die Bedingungen für jede Reaktion so gewählt, daß stets der Sättigungsbereich der betreffenden Reaktionen erreicht wird (vergl. Kapitel 3.3.1.1).

Neben den Modifizierungsreaktionen selbst ist im Sinne der Zielsetzung dieser Arbeit auch die Reaktivität der Ankergruppen gegenüber Aminen unterschiedlicher Polarität von großer Bedeutung, da erst durch die Aminierung dieser Gruppen Austauschkapazität etabliert wird. Zeigt sich ein Amin völlig unreaktiv, kann auch bei einer noch so großen Anzahl an Ankergruppen auf dem Polymer keine Kapazität erhalten werden. Zur Aminierung werden Ethyldimethylamin (EDMA), Dimethylethanolamin (DMEA), Diethanolmethylamin (DEMA) und Triethanolamin (TEA) eingesetzt. Diese Amine erlauben eine sukzessive Abstufung der Polarität der funktionellen Gruppe, was für die Beeinflussung des Selektivitätsverhaltens der Packungsmaterialien von entscheidender Bedeutung ist (vergl. Kapitel 9.3).

Alle Reaktionen werden, sofern nicht anders vermerkt, nach den allgemeinen Versuchsvorschriften im Anhang durchgeführt (Kapitel 11.3).

6.2.1 Chloromethylierung

Die Versuche zur Chloromethylierung des Polymers P 150497 werden nach dem Verfahren von Hauptmann et al. durchgeführt [99] (vergl. Kapitel 3.3.1.3). Die Chloromethylierung wird als erste Funktionalisierungsreaktion gewählt, da sie im Vergleich zu anderen Verfahren zur Einführung von Ankergruppen üblicherweise die höchste Reaktivität besitzt [88,97,108]. Die Reaktivitäten der weiteren Funktionalisierungen kann somit auf die Chloromethylierung bezogen werden.

Die Ansatzgröße und die Reaktionsbedingungen für die Chloromethylierung des Polymers P 150497 und die anschließenden Aminierungen sind in Tabelle 6-5 zusammengestellt.

Tabelle 6-5.

Reaktionsbedingungen bei der Chloromethylierung des Polymers P 150497 nach Hauptmann et al..

Parameter	Einstellung / Wert
Rohpolymer P 150497	15 g
Dimethoxymethan (DMM)	200 mL (2,25 Mol)
Sulfurylchlorid	162 mL (2,00 Mol)
Chlorsulfonsäure	140 mL (2,10 Mol)
Reaktionszeit	24 h
Reaktionstemperatur	35 °C
Bezeichnung des chlorometh. Polymers	P 150497 MN V
Polymermenge pro Aminierungsansatz	jeweils 3 g
Aminierungsgemisch (Amin:EtOH = 1:1)	jeweils 80 mL
Aminierungsbedingungen	24 h Rückfluß

Die Handhabung eines Reaktionsansatzes dieser Größenordnung ist aus reaktionstechnischen Gründen unpraktisch. Zum einen erfordert ein Ansatz gemäß Tabelle 6-5 sehr große Reaktionsgefäße (1 L Innenvolumen), zum anderen dauert die Aufarbeitung eines solchen Ansatzes mehrere Stunden. Der Ansatz wird daher geteilt und die Reaktion parallel in zwei Reaktionsgefäßen mit 500 mL Innenvolumen durchgeführt. Beide Ansätze werden nach abgeschlossener Aufarbeitung vereinigt.

Nach Vereinigung beider Reaktionsansätze stellt man eine durch die Chloromethylierung bedingte Gewichtszunahme von insgesamt 3,70 g fest. Aus der Molmasse der Chloromethylgruppe ($M = 49,47$ g/Mol) und dem nun vorliegenden Gesamtgewicht von 18,70 g läßt sich ein sehr hoher Funktionalisierungsgrad von etwa 4000 $\mu\text{Mol/g}$ abschätzen, wenn man davon ausgeht, daß die Gewichtszunahme nicht auch durch Methylgruppen (Quervernetzung) verursacht wird. Genauere Aussagen müßten an dieser Stelle mittels Elementaranalyse ermittelt werden.

In Tabelle 6-6 sind die erreichten Austauschkapazitäten nach der Aminierung dargestellt. Die Kapazitäten bleiben in jedem Fall deutlich hinter den bei quantitativem Umsatz möglichen 4000 $\mu\text{Mol/g}$ zurück. Der maximale Umsatz der Chloromethylgruppen beträgt weniger als 25 % (P 150497 MN V EDMA). Dies bedeutet, daß nur ein Bruchteil der Chloromethylgruppen einer anschließenden Aminierung zugänglich ist. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die nicht umgesetzten Gruppen in Poren lokalisiert sind, deren Durchmesser geringer ist als der der durch das Lösemittel solvatisierten Amine.

Tabelle 6-6.

Austauschkapazitäten nach Chloromethylierung und Aminierung des Polymers P 150497. Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 6-5.

Bezeichnung	Funktionelle Gruppe	Q/g / μMol	Relativer Umsatz* / %
P 150497 MN V EDMA	EDMA	936	23,4
P 150497 MN V DMEA	DMEA	838	21,0
P 150497 MN V DEMA	DEMA	712	17,8
P 150497 MN V TEA	TEA	255	6,38

* bezogen auf die Zahl der Ankergruppen des chloromethyliertes Polymers P 150497 MN V (4000 $\mu\text{Mol/g}$)

Da die Ausgangsbedingungen vor Beginn der Aminierung für alle in Tabelle 6-6 dargestellten Materialien identisch sind, muß die Reaktivität der eingesetzten Amine mit steigender Polarität in der Reihenfolge EDMA > DMEA > DEMA > TEA abnehmen. Diese Abstufung der Reaktivitäten wird bei allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Aminierungen beobachtet, unabhängig davon, mit welcher Ankergruppe die Amine umgesetzt werden.

Die unterschiedlichen Reaktivitäten der verwendeten Amine können anhand ihrer Strukturen erklärt werden, die in Abbildung 6-11 dargestellt sind.

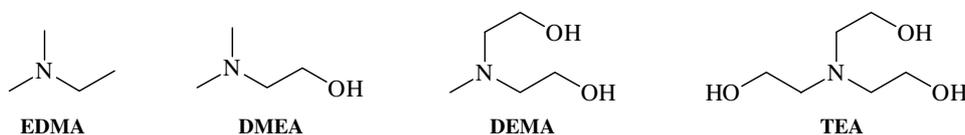


Abbildung 6-11.

Strukturen der zur Aminierung verwendeten tertiären Amine.

EDMA: Ethyldimethylamin

DEMA: Diethylalcoholmethylamin

DMEA: Dimethylethanolamin

TEA: Triethylalcoholamin

Beim Übergang vom EDMA zum DMEA wird zunächst die Ethylgruppe gegen eine Hydroxyethylgruppe ausgetauscht. Die beiden anderen Amine EDMA und TEA können vom DMEA abgeleitet werden, indem die beiden Methylgruppen sukzessive durch Hydroxyethylgruppen ersetzt werden, was sich stark auf die Elektronendichte am Stickstoffatom auswirkt. Sie nimmt aufgrund des Donor-

Charakters (+I-Effekt) der Alkylreste mit steigender Kettenlänge zu [91,98]. Die Hydroxylgruppe hat dabei trotz der hohen Elektronegativität des Sauerstoffatoms keinen gegenteiligen Einfluß. Die Elektronendichte kann zunächst als direktes Maß für die Basizität und damit für die Reaktivität des betreffendenamins in einer S_N -Reaktion betrachtet werden [91]. Nach diesen Überlegungen sollten die Reaktivitäten des EDMA und des DMEA ähnlich sein und über das DEMA zum TEA hin zunehmen. Die Basizität eines Amins wird aber nicht nur durch die Elektronendichte am Stickstoff, sondern auch durch die Solvatisierung bestimmt, die insbesondere in protischen Lösemitteln wie Ethanol oder Wasser von großer Bedeutung ist. In der Reihe EDMA bis TEA nimmt die Zahl der OH-Gruppen im Molekül und damit die Polarität zu. Gleichzeitig erhöhen sich die polaren Wechselwirkungen (Wasserstoffbrücken) mit dem Lösemittel. Je stärker ein Amin solvatisiert ist, desto geringer ist seine Reaktivität in einer S_N -Reaktion [91]. Die Zunahme der Solvatisierung macht sich stärker bemerkbar als die Erhöhung der Basizität, so daß die Reaktivität vom EDMA zum TEA abnehmen muß. Diese Schlußfolgerung wird durch die Ergebnisse in Tabelle 6-6 bestätigt. Zusätzlich ist zu beachten, daß der Raumbedarf der Amine mit der Länge der Alkylsubstituenten zunimmt. Dieser Effekt wirkt sich ebenso wie die Solvatisierung negativ auf die Reaktivität aus, da die in kleinen Poren lokalisierten Chloromethylgruppen für große, sterisch gehinderte Amine nicht zugänglich sind.

Nach diesen Betrachtungen kann die Abstufung der Reaktivitäten in Tabelle 6-6 zumindest qualitativ erklärt werden. Der starke Abfall der Reaktivität beim TEA im Vergleich zu den anderen Aminen ist in dieser Form nicht zu erwarten. Extrapoliert man die Kapazitäten der ersten drei Anionenaustauscher aus Tabelle 6-6, sollte sich für das Material P 150497 MN V TEA eine Kapazität von etwa 600 $\mu\text{Mol/g}$ ergeben. Die geringe Reaktivität des TEA ist wahrscheinlich weniger auf den größeren sterischen Anspruch dieses Amins zurückzuführen, sondern auf eine besonders starke Solvatisierung, deren Ursache in der Symmetrie des TEA begründet ist. Beim TEA ist eine kugelförmige und gleichmäßige Solvathülle zu vermuten. Dagegen ist die Molekülsymmetrie beim DEMA aufgrund der Methylgruppe deutlich geringer, so daß keine kugelförmige Solvatisierung zu erwarten ist. Eine direkte Annäherung des Reaktanden an eine Chloromethylgruppe und damit eine Reaktion ist bei ungleichmäßiger Solvatisierung wahrscheinlicher als beim Vorliegen einer völlig regelmäßigen Solvathülle.

Abbildung 6-12 zeigt den Vergleich der vorliegenden Ergebnisse mit den Arbeiten von Barron et al. [118] und Petzold [97], in denen vergleichbare Untersuchungen an anderen chloromethylierten PS-DVB-Copolymeren (BioGel SEC 30-5 und XAD-1) durchgeführt wurden. In der Arbeit von Petzold wurde kein DEMA verwendet. Die Reaktivitäten sind jeweils auf das unpolarste Amin normiert, wobei bei Barron und Petzold statt EDMA Trimethylamin (TMA) eingesetzt wurde.

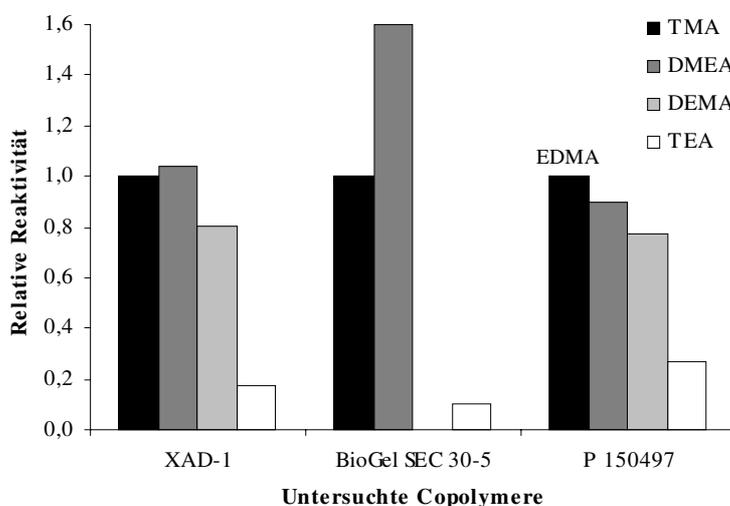


Abbildung 6-12.

Vergleich der Reaktivitäten der Amine am chloromethylierten Polymer P 150497 mit den Ergebnissen von Petzold (BioGel SEC 30-5) und Barron et al. (XAD-1) [97,118].

Der direkte Vergleich der Ergebnisse wird dadurch erschwert, daß in dieser Arbeit EDMA statt TMA als unpolares Amin verwendet wird, welches aufgrund des einen Ethylsubstituenten eine deutlich größere S_N -Reaktivität besitzt. Unter Berücksichtigung dieses Effektes stimmen die Reaktivitäten aus Tabelle 6-6 recht gut mit den Ergebnissen von Barron et al. überein. In beiden Fällen sind die relativen Reaktivitäten der TMA/EDMA-, DMEA- und DEMA-Materialien vergleichbar, wohingegen die Reaktivität des TEA deutlich abfällt. Die geringe relative Reaktivität des TEA wurde auch in den Arbeiten von Petzold beobachtet. Die Ursache für die vergleichsweise extrem hohe Reaktivität des DMEA am chloromethylierten BioGel SEC 30-5 ist nicht bekannt, kann aber eventuell in der Reinheit der verwendeten Reagenzien begründet sein.

Als Ergebnis dieses Abschnitts kann festgehalten werden, daß beim Polymer P 150497 maximal nur 25 % der Chloromethylgruppen einer Aminierung zugänglich sind. Die relativen Reaktivitäten der untersuchten Amine an einem chloromethylierten PS-DVB-Copolymer eigener Herstellung decken sich im wesentlichen mit den Daten, die man für kommerzielle Polymere beobachtet. Dennoch liefert die Chloromethylierung nach Hauptmann et al. zumindest für unpolare bis mittelpolare funktionelle Gruppen Austauschkapazitäten von deutlich über 700 $\mu\text{Mol/g}$.

6.2.2 Alkylierungen mit ω -Bromalkenen

Die Möglichkeit der Funktionalisierung von PS-DVB-Copolymeren mit ω -Bromalkenen wurde bereits in Kapitel 3.3.3 diskutiert. Diese Reaktion ist für die Anionenchromatographie von besonderem Interesse, da sich durch sie im Gegensatz zur Chloromethylierung Alkylspacer mit variabler Kettenlänge einführen lassen. Die auf den Arbeiten von Tomoi et al. beruhende Synthese [102] wurde bereits von Warth zur Herstellung niederkapazitiver Anionenaustauscher auf der Basis von XAD-Harzen verwendet [108]. Dabei wurde eine deutliche Steigerung der chromatographischen Effizienz mit zunehmender Kettenlänge des Spacers festgestellt (vergl. Kapitel 3.3.3).

In diesem Abschnitt wird untersucht, ob es mit dieser Reaktion möglich ist, auch bei sehr stark quervernetzten PS-DVB-Copolymeren wie dem Polymer P 150497 hohe Austauschkapazitäten zu erzielen. Als Funktionalisierungsreagenzien können theoretisch alle ω -Bromalkene ab Allylbromid eingesetzt werden. Allerdings werden die Reagenzien mit zunehmender Kettenlänge sehr teuer [161]. Man beschränkt sich daher auf die beiden relativ preisgünstigen Funktionalisierungsreagenzien Allylbromid und 5-Brom-1-Penten. Abbildung 6-13 zeigt die Struktur der verwendeten Reagenzien und die aus ihnen resultierenden Ankergruppen.

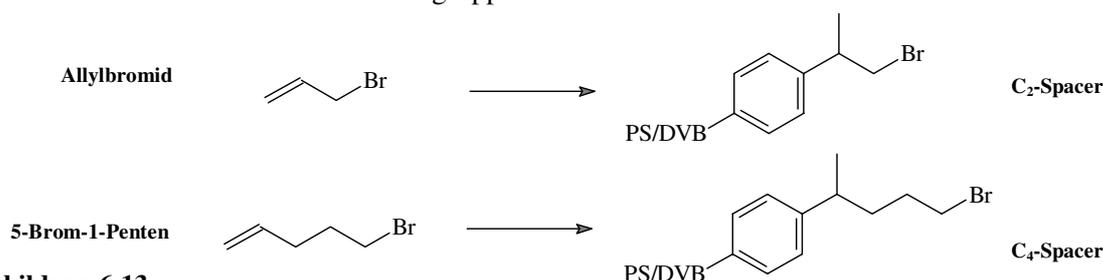


Abbildung 6-13.

Strukturen der verwendeten ω -Bromalkene und der korrespondierenden Ankergruppen. Die Länge des Alkylspacers richtet sich dabei nach der Anzahl der Kohlenstoffatome im linearen Teil der Kette.

6.2.2.1 Alkylierung mit Allylbromid

Die Reaktionsbedingungen für die Alkylierung mit Allylbromid und die anschließende Aminierung sind in Tabelle 6-7 zusammengestellt. Nach der Alkylierung beobachtet man eine Gewichtszunahme von 3,91 g. Bei einer Molmasse der Ankergruppe von $M = 121,79 \text{ g/Mol}$ sind damit ca. 16 % des eingesetzten Allylbromids umgesetzt worden. Bei der Chloromethylierung kann eine ähnliche Ab-

schätzung nicht erfolgen, da aufgrund der Reaktionsführung unbekannt ist, wie hoch die eingesetzte Reagenzmenge ist.

Tabelle 6-7.

Reaktionsbedingungen für die Alkylierung des Polymers P 150497 mit Allylbromid und die anschließende Aminierung.

Parameter	Einstellung / Wert
Rohpolymer P 150497	15 g
Allylbromid	17,3 mL (0,2 Mol)
Trifluormethansulfonsäure (Kat.)	5,40 mL (0,061 Mol)
1,2-Dichlorpropan (Lösemittel)	80 + 25 mL
Reaktionszeit	48 h
Reaktionstemperatur	50 °C
Bezeichnung des alkylierten Polymers	P 150497 MN III
Polymermenge pro Aminierungsansatz	jeweils 3 g
Aminierungsgemisch (Amin:EtOH = 1:1)	jeweils 80 mL
Aminierungsbedingungen	24 h Rückfluß

Der Funktionalisierungsgrad des alkylierten Polymers P 150497 MN III berechnet sich auf ca. 1700 $\mu\text{Mol/g}$. Er ist damit zwar um über 50 % geringer als der Funktionalisierungsgrad nach der Chloromethylierung (vergl. Kapitel 6.2.1), kann aber trotzdem als hoch bezeichnet werden. Geht man von einer mit den Chloromethylgruppen vergleichbaren Reaktivität der Amine an dem mit Allylbromid alkylierten Polymer aus, so sollte sich bei einem maximalen Umsatz der Ankergruppen von 25 % beim chloromethylierten Polymer zumindest für die weniger polaren funktionellen Gruppen eine Austauschkapazität von mindestens 400 $\mu\text{Mol/g}$ ergeben. Wie Tabelle 6-8 deutlich macht, werden diese Werte nicht erreicht.

Tabelle 6-8.

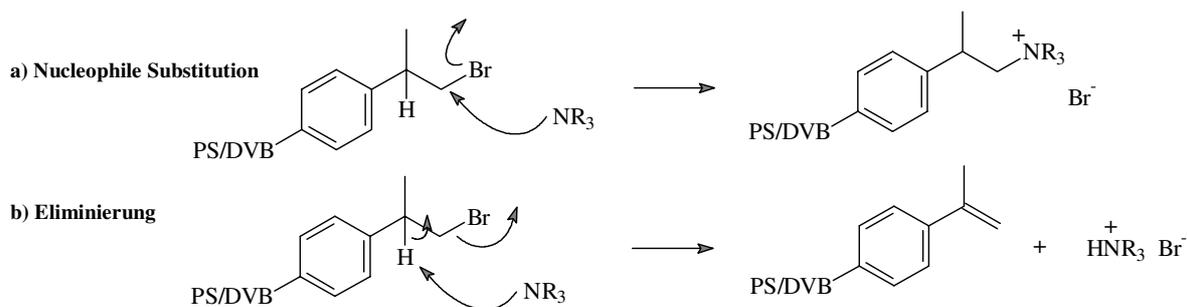
Austauschkapazitäten nach Alkylierung des Polymers P 150497 mit Allylbromid und anschließender Aminierung. Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 6-7.

Bezeichnung	Funktionelle Gruppe	Q/g / μMol	Relativer Umsatz* / %
P 150497 MN III EDMA	EDMA	235	13,8
P 150497 MN III DMEA	DMEA	226	13,3
P 150497 MN III DEMA	DEMA	163	9,6
P 150497 MN III TEA	TEA	43	2,5

* bezogen auf die Zahl der Ankergruppen des alkylierten Polymers P 150497 MN III (1700 $\mu\text{Mol/g}$)

Der maximale Umsatz der Ankergruppen beträgt im Falle des Materials P 150497 MN III EDMA nur etwa 14 %, für das TEA Material liegt er sogar nur bei 2,5 %. Dagegen ist die Abstufung der Reaktivitäten der Amine vergleichbar mit den Ergebnissen aus Kapitel 6.2.1.

Die geringen Umsätze der Ankergruppen sind überraschend, da das Bromatom im Alkylspacer eine deutlich bessere Fluchtgruppe darstellt als das Chloratom in einer Chloromethylgruppe [91]. Betrachtet man die Struktur der Ankergruppe, so wird deutlich, daß neben der nucleophilen Substitution auch eine Eliminierung auftreten kann, wie in nachfolgend Abbildung 6-14 gezeigt ist. Dies ist deshalb möglich, weil die verwendeten tertiären Amine starke Basen sind und die entstehende Doppelbindung zudem durch Konjugation mit den aromatischen Doppelbindungen resonanzstabilisiert wird. Die thermodynamisch bevorzugte Eliminierung kann aufgrund der beobachteten Kapazitäten aber nicht vollständig ablaufen. Vielmehr scheint die Reaktion kinetisch kontrolliert zu sein, so daß es zu einer ‚echten‘ Konkurrenz beider Reaktionen kommt. Welche der Reaktionen schneller abläuft, kann aufgrund der vorhandenen Daten allerdings nicht beantwortet werden.

**Abbildung 6-14.**

Nucleophile Substitution (a) und Eliminierung (b) als konkurrierende Reaktionen bei der Aminierung eines mit Allylbromid funktionalisierten Polymers.

6.2.2.2 Alkylierung mit 5-Brom-1-Penten

Die Reaktionsbedingungen für die Alkylierung des Polymers P 150497 mit 5-Brom-1-Penten sind in Tabelle 6-9 zusammengestellt. Sie entsprechen im wesentlichen den Bedingungen der Alkylierung mit Allylbromid.

Tabelle 6-9.

Reaktionsbedingungen für die Alkylierung des Polymers P 150497 mit 5-Brom-1-Penten und die anschließende Aminierung.

Parameter	Einstellung / Wert
Rohpolymer P 150497	15 g
5-Brom-1-Penten	25 mL (0,205 Mol)
Trifluormethansulfonsäure (Kat.)	5,4 mL (0,061 Mol)
1,2-Dichlorpropan (Lösemittel)	80 + 25 mL
Reaktionszeit	48 h
Reaktionstemperatur	50 °C
Bezeichnung des alkylierten Polymers	P 150497 MN IV
Polymermenge pro Aminierungsansatz	jeweils 3 g
Aminierungsgemisch (Amin:EtOH = 1:1)	jeweils 80 mL
Aminierungsbedingungen	24 h Rückfluß

Aus der beobachteten Gewichtszunahme von 2,56 g im Verlauf der Reaktion und der Molmasse der Ankergruppe ($M = 149,91 \text{ g/Mol}$) läßt sich der ungefähre Funktionalisierungsgrad des Polymers P 150497 MN IV auf ca. $975 \mu\text{Mol/g}$ abschätzen. Der Umsatz der eingesetzten Menge an 5-Brom-1-Penten beträgt damit nur etwa 8 %, was der halben Reaktivität des Allylbromids entspricht. Die Gründe hierfür liegen in dem größeren sterischen Anspruch des 5-Brom-1-Pentens.

Dennoch sind die Austauschkapazitäten nach der Aminierung deutlich größer als bei dem mit Allylbromid funktionalisierten Material P 150497 MN III (Tabelle 6-10). Bei dem Polymer P 150497 MN IV ist aufgrund der Struktur der Ankergruppe keine Eliminierung zu erwarten. Der maximale Umsatz der Ankergruppen beträgt im Falle des Polymers P 150497 MN IV EDMA bis zu 70 %. Er ist damit fast dreimal so hoch wie bei dem chloromethylierten Polymer P 150497 MN V. Aufgrund des hohen relativen Umsatzes der Ankergruppen des Polymers P 150497 MN IV können durch die Funktionalisierung mit 5-Brom-1-Penten recht hochkapazitive Anionenaustauscher hergestellt werden. Der Grund für die hohen Umsätze liegt zum einen in den im Vergleich zur Chloromethylgruppe besseren Fluchtgruppeneigenschaften des Bromatoms, zum anderen befindet sich die Fluchtgruppe aufgrund des Spacers nicht in unmittelbarer Nähe der Polymeroberfläche und ist damit leichter einer Aminierung zugänglich.

Tabelle 6-10.

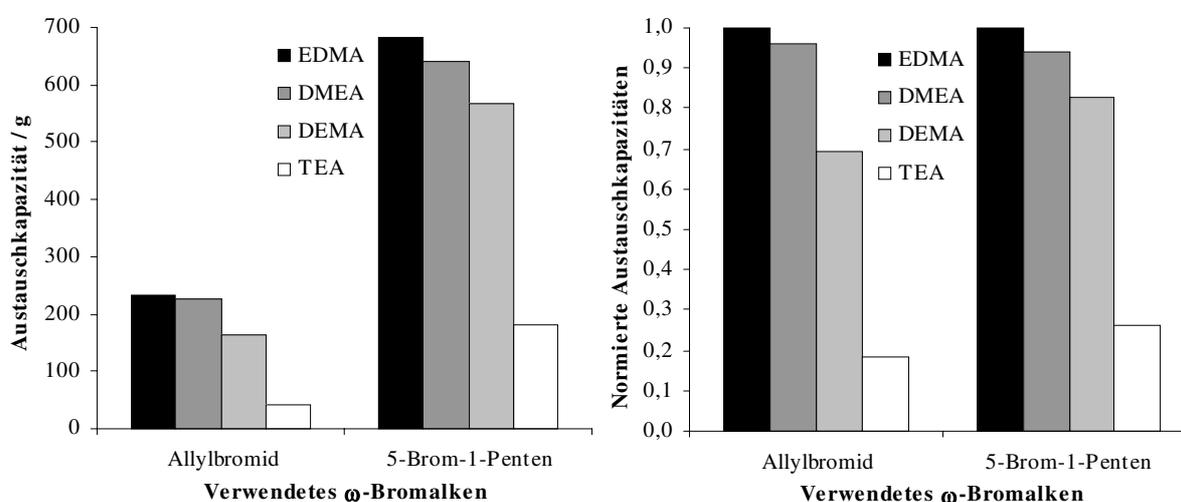
Austauschkapazitäten nach Alkylierung des Polymers P 150497 mit 5-Brom-1-Penten und anschließender Aminierung. Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 6-9.

Bezeichnung	Funktionelle Gruppe	Q/g / μMol	Relativer Umsatz* / %
P 150497 MN IV EDMA	EDMA	683	70,0
P 150497 MN IV DMEA	DMEA	641	65,8
P 150497 MN IV DEMA	DEMA	566	58,1
P 150497 MN IV TEA	TEA	180	18,5

* bezogen auf die Zahl der Ankergruppen des alkylierten Polymers (975 $\mu\text{Mol/g}$)

6.2.2.3 Vergleich der verwendeten ω -Bromalkene

Die Ergebnisse der Alkylierungen mit den ω -Bromalkenen Allylbromid und 5-Brom-1-Penten sind in Abbildung 6-15 gegenübergestellt.

**Abbildung 6-15.**

Gegenüberstellung der absoluten (links) und relativen Austauschkapazitäten (rechts) in Abhängigkeit vom verwendeten ω -Bromalken und der funktionellen Gruppe. Die relativen Kapazitäten sind auf EDMA normiert.

Beim Vergleich der absoluten Kapazitäten zeigt sich, daß Allylbromid weniger gut zur Synthese von Anionenaustauschern hoher Kapazität geeignet ist, da es bei der anschließenden Aminierung neben der Substitution zur Eliminierung kommt. 5-Brom-1-Penten ist zwar insgesamt weniger reaktiv als Allylbromid, jedoch werden bei der Aminierung die Ankergruppen effektiver ausgenutzt, da keine Eliminierung stattfinden kann. Die Kapazitäten liegen etwa 25 % unter denen der vergleichbaren Materialien auf der Basis des chloromethylierten Polymers P 150497 MN V (vergl. Tabelle 6-6).

Die normierten Austauschkapazitäten sind bei beiden ω -Bromalkenen ähnlich. Lediglich bei den DEMA- und TEA-Funktionalitäten sind Unterschiede zu beobachten. Da die Synthesen nicht wiederholt wurden, ist die Signifikanz der Abweichungen nicht zu beweisen. Die Abstufungen der normierten Kapazitäten als Maß für die Reaktivität der eingesetzten Amine ist vergleichbar mit den Ergebnissen für das chloromethylierte Polymer P 150497 MN V (Abbildung 6-12). Die Reaktivitätsabstufungen der Amine an alkylierten Polymeren unterscheiden sich jedoch deutlich von denen, die man an acylierten Polymeren beobachtet (vergl. Kapitel 6.2.3).

6.2.3 Acylierungen mit ω -Bromcarbonsäurechloriden

Die in Kapitel 3.3.4 vorgestellte Acylierung mit ω -Bromcarbonsäurechloriden ist eine weitere Reaktion zur Einführung von Ankergruppen mit variabler Kettenlänge [109,110]. Dabei entstehen Carbonylalkylspacer. Diese Reaktion wurde bereits von Petzold erfolgreich zur Synthese hochkapazitiver Anionenaustauscher eingesetzt [97], wobei allerdings keine detaillierten Untersuchungen zur Reaktivität von Aminen unterschiedlicher Polarität an acylierten Polymeren durchgeführt wurden. Ebenso fehlt bisher der chromatographische Vergleich von Packungsmaterialien, die sich bei gleicher Kapazität, funktioneller Gruppe und Spacerlänge nur durch die chemische Natur des Spacers unterscheiden.

Aus diesen Gründen werden als Acylierungsreagenzien Bromessigsäure- und Brombuttersäurechlorid eingesetzt, die Carbonylalkylspacer mit 2 bzw. 4 Kohlenstoffatomen erzeugen. Abbildung 6-16 zeigt die Strukturen der verwendeten ω -Bromcarbonsäurechloride und der korrespondierenden Carbonylalkylspacer.

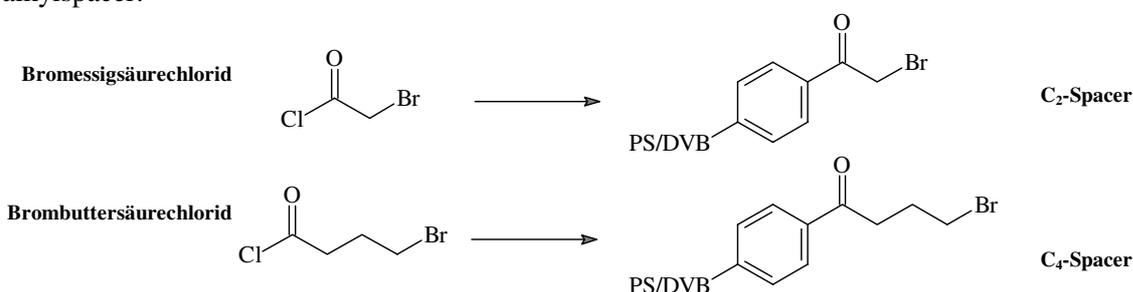


Abbildung 6-16.

Strukturen der verwendeten ω -Bromcarbonsäurechloride und der korrespondierenden Ankergruppen.

Während sich bei den Carbonylalkylspacern eine C=O-Gruppe in α -Stellung zum aromatischen System befindet, ist bei den Alkylspacern (Abbildung 6-13) in dieser Position eine Methylgruppe lokalisiert.

6.2.3.1 Acylierung mit Bromessigsäurechlorid

Die Reaktionsbedingungen der Acylierung des Polymers P 150497 mit Bromessigsäurechlorid und die anschließende Aminierung sind in Tabelle 6-11 dargestellt.

Tabelle 6-11.

Reaktionsbedingungen für die Acylierung des Polymers P 150497 mit Bromessigsäurechlorid und die anschließende Aminierung.

Parameter	Einstellung / Wert
Rohpolymer P 150497	15 g
Bromessigsäurechlorid	26,5 mL (0,15 Mol)
Aluminium-(III)-chlorid (Kat.)	42,6 g (0,16 Mol)
Dichlormethan (Lösemittel)	120 mL
Reaktionszeit	6 h
Reaktionstemperatur	35 °C
Bezeichnung des acylierten Polymers	P 150497 MN II
Polymermenge pro Aminierungsansatz	jeweils 3 g
Aminierungsgemisch (Amin:EtOH = 1:1)	jeweils 80 mL
Aminierungsbedingungen	24 h Rückfluß

Nach der Acylierung beobachtet man eine Massenzunahme von 4,59 g. Die Molmasse der Bromoacetylgruppe beträgt $M = 121,90$ g, womit die Anzahl der Ankergruppen ca. $1925 \mu\text{eq/g}$ beträgt. Dies bedeutet, daß rund 25 % des Bromessigsäurechlorids reagiert haben. Damit ist diese Reaktion deutlich effektiver als die Alkylierung mit ω -Bromalkenen, was mit der sehr hohen Stabilität und Reaktivität der intermediär auftretenden Acylium-Ionen erklärt werden kann (vergl. Kapitel 3.3.4).

Die Reaktivitäten der vier eingesetzten Amine an den Bromoacetylgruppen unterscheidet sich deutlich von den Reaktivitätsabstufungen, die bei den alkylierten Materialien beobachtet werden. Tabelle 6-12 zeigt die Austauschkapazitäten nach der Aminierung. Dabei fällt auf, daß sich für das unpolare EDMA eine extrem hohe, für das TEA dagegen eine sehr niedrige Reaktivität ergibt. Lediglich die mittelpolaren Amine DMEA und DEMA zeigen Umsätze, die in einem zu erwartenden Bereich zwischen 25 und 40 % liegen.

Tabelle 6-12.

Austauschkapazitäten nach Acylierung des Polymers P 150497 mit Bromessigsäurechlorid und anschließender Aminierung. Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 6-11.

Bezeichnung	Funktionelle Gruppe	Q/g / μMol	Relativer Umsatz* / %
P 150497 MN II EDMA	EDMA	1477	76,7
P 150497 MN II DMEA	DMEA	707	36,7
P 150497 MN II DEMA	DEMA	553	28,7
P 150497 MN II TEA	TEA	107	5,56

* bezogen auf die Zahl der Ankergruppen des acylierten Polymers ($1925 \mu\text{Mol/g}$)

Die sehr unterschiedlichen Reaktivitäten müssen in der Carbonylgruppe des Spacers begründet sein. Diese liegt aufgrund ihrer Polarität während der Aminierung solvatisiert vor, da das standardmäßig verwendete Lösemittel Ethanol sehr gut mit polaren Funktionalitäten wie OH- oder C=O-Gruppen wechselwirken kann. Da die Fluchtgruppe in unmittelbarer Nachbarschaft zur Carbonylgruppe liegt, ist es sehr wahrscheinlich, daß das Bromatom von der Solvatisierung der C=O-Gruppe betroffen ist. Nähert sich ein stark solvatisiertes Amin wie TEA, so wird eine Reaktion durch die beiden Solvathüllen erschwert. Für das TEA beobachtet man daher nur eine sehr geringe Reaktivität. Ist das Amin dagegen vergleichsweise wenig solvatisiert (EDMA), so ist eine Umsetzung der Bromoacetylgruppe wahrscheinlicher und man erhält höhere Ausbeuten. Scheinbar ist das DMEA im Vergleich zum EDMA bereits so stark solvatisiert, daß die Reaktivität im Vergleich um über 50 % abfällt.

Bei der Bestimmung der Austauschkapazitäten der Anionenaustauscher auf der Basis des P 150497 MN II beobachtet man eine sehr große Streuung der Ergebnisse. Die Werte in Tabelle 6-12 unterliegen einer relativen Streuung von bis zu 20 %. Dies ist sehr ungewöhnlich, da die relative Standardabweichung der durch potentiometrische Titration bestimmten Kapazitäten (vergl. Kapitel 11.3) bei stark basischen Funktionalitäten bei drei Parallelbestimmungen üblicherweise weniger als 1 % beträgt. Da verfahrenstechnische Fehler ausgeschlossen werden können, muß die Ursache an den Packungsmaterialien selbst liegen. Vergleichbare Streuungen werden bei der Kapazitätsbestimmung von schwach basischen Anionenaustauschern beobachtet, wenn die Bedingungen während der Beladungs- und Spülprozesse nicht absolut konstant gehalten werden. Bei den schwach basischen Materialien ist die Kapazität zudem von den pH-Werten der verwendeten Lösungen abhängig. Da das Verhalten der bromoacetylierten Materialien an das schwach basischer Anionenaustauscher erinnert, wird zum Beladen der Trennsäulen statt 0,2 Mol/kg Salzsäure eine neutrale 0,2 Mol/kg Kaliumchloridlösung verwendet. Nach Elution und Titration des retardierten Chlorids liegen die ermittelten Kapazitäten tatsächlich je nach Packungsmaterial um bis zu 40 % niedriger als die in Tabelle 6-12 angegebenen Werte. Das Vorliegen größerer Anteile schwach basischer funktioneller Gruppen kann allerdings aufgrund der Reinheit der verwendeten Amine und der Reaktionsführung ausgeschlossen werden.

Versucht man, die Anionenaustauscher auf der Basis des Polymers P 150497 MN II mit alkalischen Eluenten zu betreiben, so beobachtet man auch bei vergleichsweise geringen Eluentenkonzentrationen selbst bei der Trennsäule P 150497 MN II EDMA keine Retention. Alle Analyten, auch solche mit einer hohen Affinität wie Nitrat oder Bromid, eluieren im Totvolumen. Dies bedeutet, daß unter alkalischen Bedingungen unabhängig von der funktionellen Gruppe keine Austauschkapazität zur Verfügung steht. Betrachtet man die Struktur der Anionenaustauscher auf der Basis des Polymers P 150497 MN II, so stellt man fest, daß eine Reaktion der Carbonylgruppe mit den Hydroxid-Ionen, die in einem alkalischen Elutionssystem vorliegen, wahrscheinlich ist. Dabei bildet sich ein geminales Diol, das, abhängig vom pH-Wert des Eluenten, teilweise deprotoniert vorliegen kann. Aufgrund der direkten Nachbarschaft zu dem quartären Stickstoffatom der funktionellen Gruppe ist die Bildung eines inneren Ionenpaares sehr wahrscheinlich. In Abbildung 6-17 ist der entsprechende Reaktionsweg dargestellt.

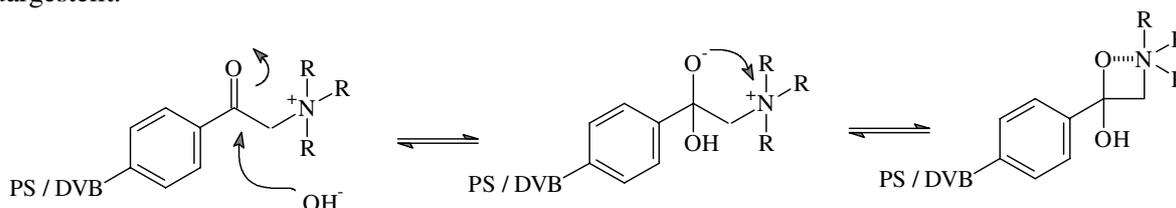


Abbildung 6-17.

Bildung eines inneren Ionenpaares bei bromoacetylierten Anionenaustauschern unter alkalischen Bedingungen.

Die in Abbildung 6-17 dargestellte Reaktion ist völlig reversibel, so daß man bei pH-Werten kleiner Eins wieder die in Tabelle 6-12 gezeigten Kapazitäten erhält. Bromoacetylierte Packungsmaterialien wurden in der Arbeit von Petzold erfolgreich zur Anionen chromatographie eingesetzt [97]. Dabei wurden allerdings neutrale bis saure Elutionssysteme verwendet, so daß die hier beschriebenen Effekte dort nicht beobachtet wurden. Allerdings zeigte sich bereits bei Petzold, daß bei pH-Werten größer Sieben die Kapazitäten der Materialien geringer werden, was aber fälschlicherweise mit dem Vorhandensein schwach basischer Gruppen erklärt wurde.

Um die Theorie des inneren Ionenpaares erhärten zu können, wird das Material P 150497 MN II DMEA sauer und alkalisch behandelt und danach spektroskopisch untersucht. Dazu werden je 1 g des Anionenaustauschers in 0,2 Mol/kg HCl bzw. NaOH suspendiert, filtriert und mit Aceton gewaschen. Das sauer behandelte Polymer zeigt dabei ein sandfarbenes Erscheinungsbild, während das Polymer im alkalischen dunkelbraun gefärbt ist. Von den getrockneten Austauschern werden FT-IR-Spektren aufgenommen, die in Abbildung 6-18 gegenübergestellt sind.

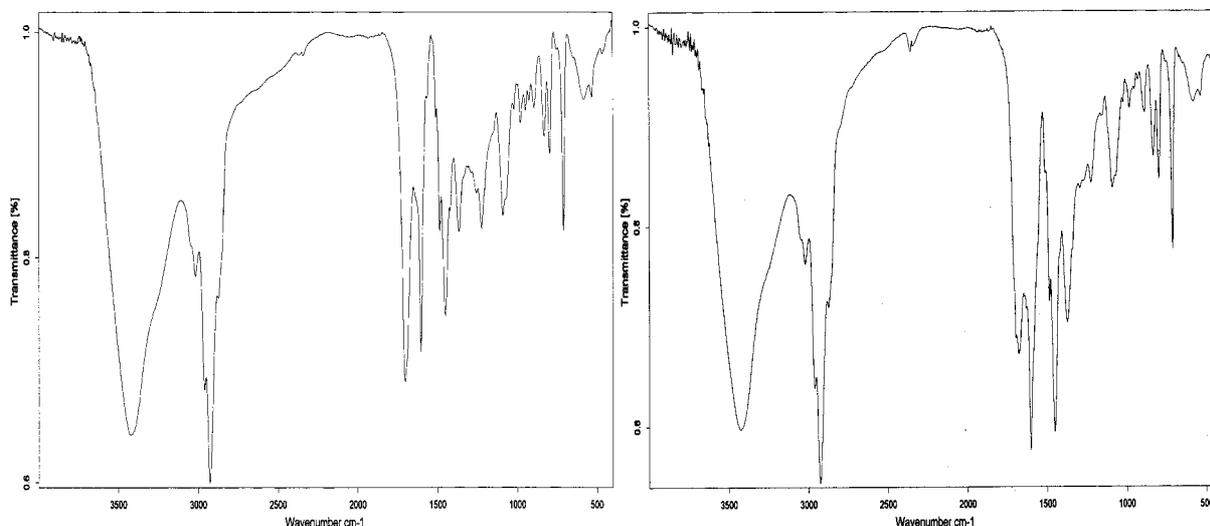


Abbildung 6-18.

Vergleich der FT-IR-Spektren des Anionenaustauschers P 150497 MN II DMEA nach saurer (links) und alkalischer Vorbehandlung (rechts).

Die bei dem sauer vorbehandelten Austauscher gut sichtbare Carbonylbande, die aufgrund der Konjugation mit den aromatischen Ringen zu kürzeren Wellenzahlen verschoben ist (1704 cm^{-1}), verliert nach alkalischer Behandlung deutlich an Intensität. Gleichzeitig tritt eine Verschiebung nach 1679 cm^{-1} auf, was darauf hinweist, daß sich die Bindungsordnung der C=O-Bindung verringert. Die Verringerung der Intensität der Bande bei 1221 cm^{-1} , welche charakteristisch für aromatische Ketone ist (C-CO-C-Deformationsschwingung), weist ebenfalls auf eine Reaktion der Carbonylgruppe hin. Bei dem alkalisch behandelten Polymer nimmt die Intensität der Banden bei 1485 und 1453 cm^{-1} deutlich zu. Die Bande bei 1485 cm^{-1} kann einer O–H-Deformationsschwingung des geminalen Diols zugeordnet werden, während die Bande bei 1453 cm^{-1} durch die Methylengruppe des inneren Ionenpaares verursacht wird. Sie tritt aufgrund der großen Spannung des Vierringes besonders stark hervor. Der Grund für die bei dem alkalisch behandelten Polymer deutlich ausgeprägtere aromatische C=C-Schwingung ist unbekannt.

Die spektroskopischen Untersuchungen sprechen für die Bildung eines inneren Ionenpaares, wobei aber keine Aussagen darüber getroffen werden können, ob die Reaktion der Carbonylgruppe quantitativ verläuft. Der völlige Verlust der Austauschkapazität bei alkalischen Elutionssystemen läßt aber einen nahezu vollständigen Umsatz vermuten.

Somit kann festgehalten werden, daß sich via Acylierung mit Bromessigsäurechlorid und Verwendung von un- bis mittelpolaren Aminen Anionenaustauscher recht hoher Kapazität herstellen lassen. Die Kapazität ist aber wie bei schwach basischen Austauschern eine Funktion des pH-Wertes, so daß solche Packungsmaterialien nicht mit alkalischen Elutionssystemen angewendet werden können, was ihren Einsatz in der Anionenchromatographie drastisch einschränkt (vergl. Kapitel 9.1)

6.2.3.2 Acylierung mit Brombuttersäurechlorid

Tabelle 6-13 zeigt die Reaktionsbedingungen der Acylierung des Polymers P 150497 mit Brombuttersäurechlorid. Sie entsprechen den Bedingungen der Acylierung mit Bromessigsäurechlorid.

Tabelle 6-13.

Reaktionsbedingungen für die Acylierung des Polymers P 150497 mit Brombuttersäurechlorid und die anschließende Aminierung.

Parameter	Einstellung / Wert
Rohpolymer P 150497	15 g
Brombuttersäurechlorid	17,8 mL (0,15 Mol)
Aluminium-(III)-chlorid (Kat.)	42,6 g (0,16 Mol)
Dichlormethan (Lösemittel)	120 mL
Reaktionszeit	6 h
Reaktionstemperatur	35 °C
Bezeichnung des acylierten Polymers	P 150497 MN I
Polymermenge pro Aminierungsansatz	jeweils 3 g
Aminierungsgemisch (Amin:EtOH = 1:1)	jeweils 80 mL
Aminierungsbedingungen	24 h Rückfluß

Die Massenzunahme des Polymers nach der Acylierung beträgt 3,21 g. Mit der Molmasse der Ankergruppe ($M = 149,9\text{ g/Mol}$) berechnet sich der Funktionalisierungsgrad des Polymers P 150497 MN I zu etwa $1175\text{ }\mu\text{Mol/g}$. Dies entspricht einem Umsatz des eingesetzten Brombuttersäurechlorids von 14 %. Die deutlich verschiedenen Reaktivitäten lassen sich, wie bereits für die ω -Bromalkene diskutiert, mit dem unterschiedlichen Raumbedarf der Reagenzien und den Stabilitäten der intermediär auftretenden Acylium-Ionen deuten. Die vorliegenden Daten bestätigen die Ergebnisse von Petzold [97], der eine vergleichbare Abstufung der Reaktivitäten festgestellt hat.

Die Reaktivität der Amine an der Bromobutyrylgruppe verhält sich anders als an der Bromoacetylgruppe. Zwar zeigt auch in diesem Fall das TEA nur eine sehr geringe Reaktivität, jedoch beobachtet man keine vergleichbare Abstufung der Kapazitäten für die unpolaren und mittelpolaren Amine, wie aus Tabelle 6-14 hervorgeht. Die nahezu identischen Reaktivitäten des unpolaren Amins EDMA an beiden Bromoacetylgruppen zeigt, daß ein Einfluß der Carbonylgruppe bzw. der Spacerlänge bei der Aminierung mit diesem Amin nicht vorhanden ist. Für die höheren relativen Reaktivitäten der mittelpolaren Amine DMEA und DEMA gibt es zwei Gründe. Zum einen ist die Fluchtgruppe aufgrund des Spacers nicht mehr in unmittelbarer Nähe der Polymeroberfläche plaziert, zum anderen ist der negative Einfluß der Solvatisierung der Carbonylgruppe auf die Aminierung wegen der längeren Kohlenstoffkette (4 statt 2 C-Atome) hier deutlich geringer.

Tabelle 6-14.

Austauschkapazitäten nach Acylierung des Polymers P 150497 mit Brombuttersäurechlorid und anschließender Aminierung. Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 6-13.

Bezeichnung	Funktionelle Gruppe	Q/g / μMol	Relativer Umsatz* / %
P 150497 MN I EDMA	EDMA	863	73,4
P 150497 MN I DMEA	DMEA	659	56,0
P 150497 MN I DEMA	DEMA	489	41,6
P 150497 MN I TEA	TEA	26	2,21

* bezogen auf die Zahl der Ankergruppen des acylierten Polymers (1175 $\mu\text{Mol/g}$)

Im Gegensatz zu den Anionenaustauschern mit Bromoacetylgruppen (P 150497 MN II) beobachtet man bei den auf dem Polymer P 150497 MN I basierenden Materialien keine pH-Abhängigkeit der Austauschkapazität. Die Werte in Tabelle 6-14 unterliegen wie bei den alkylierten Materialien einer relativen Streuung von ca. 1 %. Zwar deuten einige chromatographische Ergebnisse im weiteren Verlauf dieser Arbeit darauf hin (vergl. Kapitel 9), daß sich unter alkalischen Bedingungen auch bei den Materialien mit Bromobutyryl-Spacern innere Ionenpaare bilden können, jedoch lassen sich diese mittels Spektroskopie nicht wie bei den bromoacetylierten Austauschern eindeutig nachweisen.

Bei den Anionenaustauschern auf der Basis des Polymers P 150497 MN I tritt ein zum Teil deutlicher Verlust an Austauschkapazität auf, wenn die entsprechenden Trennsäulen längere Zeit mit alkalischen Eluenten betrieben werden bzw. in einem alkalischen Medium aufbewahrt werden. Der Verlust der Kapazität ist während der Aufbewahrung größer als während des Betriebes. Tabelle 6-15 zeigt den Rückgang der Kapazitäten von verschiedenen Austauschern auf der Basis des Polymers P 150497 MN I mit DMEA-Funktionalität.

Tabelle 6-15.

Verlust an Austauschkapazität bei Anionenaustauschern auf der Basis des Polymers P 150497 MN I nach längerer Benutzung bzw. Aufbewahrung in alkalischen Medien. Die Austauschkapazitäten beziehen sich auf Trennsäulen der Dimension 125 x 4 mm ID.

Bezeichnung	Q _(neu) / μMol	Q _(alt) / μMol	Verlust / %
P 150497 MN I B DMEA	493	423	14,2
P 150497 MN I C DMEA	499	440	11,8
P 150497 MN I D DMEA	435	315	27,6
P 150497 MN I E DMEA	357	303	15,1
P 150497 MN I F DMEA	207	127	38,6

Die Daten in Tabelle 6-15 können nur einen Hinweis auf das Ausmaß der Verluste geben, da die Nutzungs- bzw. Lagerzeiten nicht genau bekannt sind. Um genauere Aussagen treffen zu können, sind daher gezielte Untersuchungen notwendig. Es wird aber trotzdem deutlich, daß die Verringerung der Kapazitäten bis zu 40 % betragen kann. In der Literatur finden sich Hinweise auf die chemische Stabilität von Anionenaustauschern [92,162]. Es konnte gezeigt werden, daß insbesondere Funktio-

nalitäten mit Alkanolaminen (z.B. DMEA) von alkalischen Medien angegriffen werden. Dabei laufen komplizierte Zerfallsreaktionen ab, die mit dem Hofmann-Abbau von quartären Ammoniumsalzen vergleichbar sind [91]. Die stark basischen funktionellen Gruppen reagieren dabei zu schwach basischen, tertiären Funktionalitäten, die chemisch stabil sind und nicht weiter abgebaut werden.

Daraus ergibt sich die Konsequenz, alle Trennsäulen nach der Verwendung mit alkalischen Eluenten mit Wasser oder besser Säuren wie HCl oder HNO₃ zu spülen, um die Austauscher von der OH⁻ in die stabilere Cl⁻ oder NO₃⁻-Form zu überführen. Bei den Anionenaustauschern mit Alkylspacern, etwa auf der Basis der Polymere P 150497 MN V oder MN IV, beträgt der Verlust an Kapazität auch nach langer Nutzungsdauer von mehr als neun Monaten weniger als 3 %, so daß sie als sehr stabil gelten können. Für die in Vergleich geringere chemische Stabilität der Materialien mit Carbonylalkylspacer kann allerdings keine sinnvolle Erklärung gegeben werden

6.2.3.3 Vergleich der verwendeten ω-Bromcarbonsäurechloride

Abbildung 6-19 faßt die Ergebnisse der Acylierungsreaktionen dieses Kapitels zusammen.

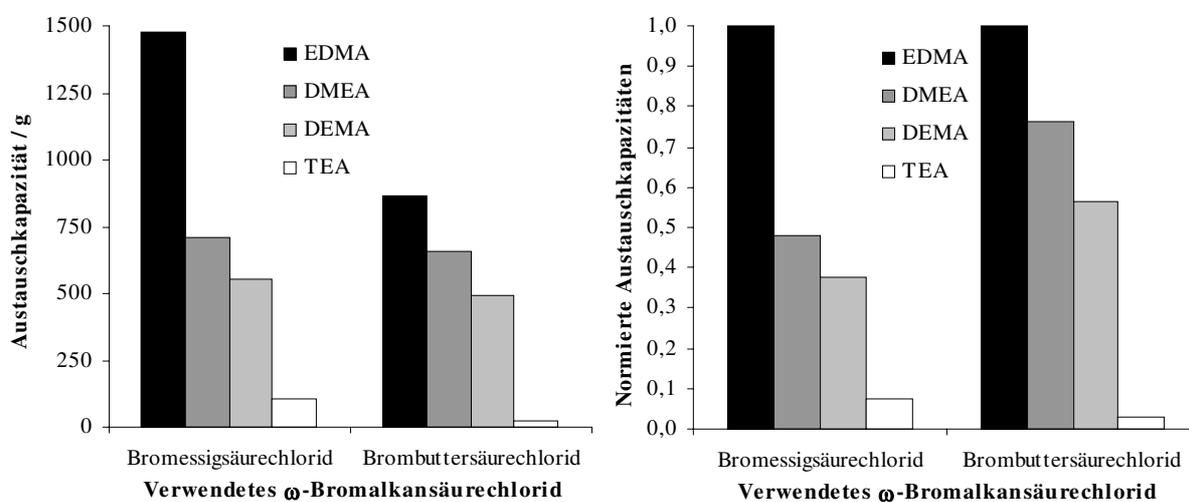


Abbildung 6-19.

Gegenüberstellung der absoluten (links) und relativen Austauschkapazitäten (rechts) in Abhängigkeit vom verwendeten ω-Bromalkansäurechlorid und der funktionellen Gruppe. Die relativen Kapazitäten sind auf EDMA normiert.

Mit beiden Acylierungsreagenzien lassen sich bei Verwendung von mittel- bis unpolaren Aminen Austauschkapazitäten von über 500 µmol/g erzielen. Bromessigsäurechlorid ist zwar unter vergleichbaren Bedingungen reaktiver als Brombuttersäurechlorid, jedoch sind die Umsätze der Aminierung bei den Bromobutyrylgruppen für die Amine DMEA und DEMA deutlich höher. Die relative Reaktivität des EDMA ist in beiden Fällen identisch, obwohl sich die absoluten Kapazitäten um den Faktor Zwei unterscheiden. Beide Ankergruppen zeigen sich extrem unreaktiv gegenüber Triethanolamin und sind damit noch weniger als die Alkylspacer in der Lage, Anionenaustauscher mit stark polaren Gruppen und hoher Austauschkapazität zu liefern. Bei den Carbonylalkylspacern ist die Abstufung der Reaktivität der Amine EDMA, DMEA und DEMA deutlich größer als bei den Chloromethylgruppen (Abbildung 6-12) oder den Alkylspacern (Abbildung 6-15). Die Reaktivität des TEA ist bei allen Ankergruppen im Vergleich zu den anderen Aminen wesentlich geringer. Die Verwendung von bromoacetylierten Materialien in der Anionen chromatographie ist stark eingeschränkt, da ihre Austauschkapazität vom pH-Wert des Eluenten abhängt und sie sich deshalb wie schwach basische Austauscher verhalten. Bei den Materialien mit Bromobutyryl-Spacern tritt dieses Phänomen zwar nicht auf, jedoch ist ihre chemische Stabilität geringer als die von Austauschern mit Alkylspacern.

Die Ergebnisse dieses Abschnitts zeigen, daß die Acylierung mit ω -Bromalkansäurechloriden nur bedingt eine Alternative zur Chloromethylierung oder Alkylierung mit ω -Bromalkenen darstellt, insbesondere wenn alkalische Elutionssysteme zur Chromatographie eingesetzt werden sollen. Die Zahl der für Anionenaustauscher möglichen Carbonylalkylspacer ist nach den vorliegenden Daten und den Überlegungen aus Kapitel 3.3.4 (Eliminierung bei Brompropionylgruppen) sehr eingeschränkt. Brombuttersäurechlorid zeigt für die Synthese hochkapazitiver Anionenaustauscher eine ausreichende Reaktivität. Sie nimmt jedoch bei den höheren Homologen sehr schnell ab. Bei Verwendung von Bromhexansäurechlorid können selbst mit reaktiven Aminen wie TMA oder DMEA nur Kapazitäten von weniger als 100 $\mu\text{Mol/g}$ erzielt werden [97].

6.2.4 Alkylierung mit Dihalogenalkanen

Die Alkylierung von PS-DVB-Copolymeren mit Dihalogenalkanen (vergl. Kapitel 3.3.2) ist im Vergleich zur Alkylierung mit ω -Bromalkenen eine einfache und preiswerte Alternative zur Einführung von Alkylspacern variabler Kettenlänge und Struktur. Dichloralkane wie Dichlormethan oder 1,2-Dichlorethan besitzen aber eine sehr geringe Reaktivität gegenüber hochquervernetzten PS-DVB-Copolymeren [88]. Mit ihnen sind daher nur Anionenaustauscher mit Kapazitäten unterhalb 100 $\mu\text{Mol/g}$ zugänglich.

Zur Modifizierung des Polymers P 150497 werden daher die reaktiveren Dibromalkane eingesetzt. Abbildung 6-20 zeigt die verwendeten Verbindungen. Es werden lineare und verzweigte Dihalogenalkane eingesetzt. Die verzweigten Reagenzien reagieren so, daß intermediär das stabilere sekundäre Carbokation gebildet wird. Daraus resultiert wie bei der Umsetzung mit den ω -Bromalkenen ein Alkylspacer, der in α -Stellung zum aromatischen Ring eine Methylgruppe trägt.

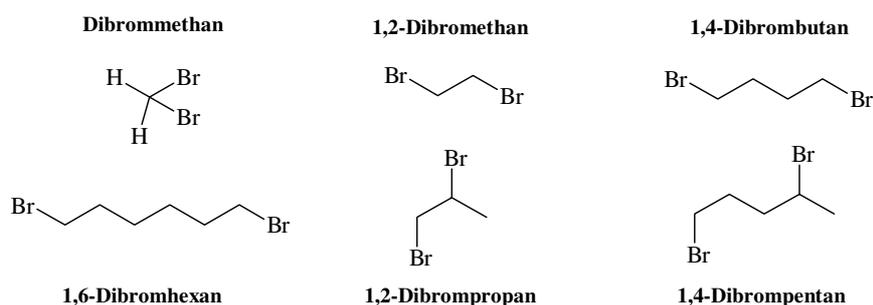


Abbildung 6-20.

Strukturformeln der verwendeten Dibromalkane.

Um den experimentellen Aufwand zu begrenzen, wird zur Aminierung nur Dimethylethanolamin (DMEA) als mittelpolares Amin eingesetzt. Aufgrund der Ergebnisse der Kapitel 6.2.1 und 6.2.2 können die zu erwartenden Kapazitäten bei Verwendung anderer Amine abgeschätzt werden. Tabelle 6-16 dokumentiert die Reaktionsbedingungen.

Tabelle 6-16.

Reaktionsbedingungen für die Alkylierungen des Polymers P 150497 mit den verschiedenen Dibromalkanen und die anschließende Aminierung mit Dimethylethanolamin (DMEA).

Parameter	Einstellung / Wert
Rohpolymer P 150497	3 g
Dibromalkan	60 mL
Aluminium-(III)-chlorid (Kat.)	5 g (0,035 Mol)
Reaktionszeit	24 h
Reaktionstemperatur	50 °C
Aminierungsgemisch (DMEA:EtOH = 1:1)	jeweils 80 mL
Aminierungsbedingungen	24 h Rückfluß

Da die Dibromalkane als Lösemittel und Reagenz gleichzeitig reagieren, werden jeweils 60 mL verwendet, so daß das Reagenz im ausreichenden Überschuß vorliegt. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Siedepunkte der verwendeten Verbindungen, wird nicht unter Rückflußbedingungen funktionalisiert, sondern bei einer konstanten Temperatur von 50 °C.

Die unter den beschriebenen Bedingungen erzielten Austauschkapazitäten sind in Tabelle 6-17 dargestellt. Es zeigt sich, daß sich mit einigen Reagenzien durchaus Kapazitäten oberhalb von 100 $\mu\text{Mol/g}$ erreichen lassen. Besonders reaktiv ist dabei das 1,6-Dibromhexan, mit dem sich eine Austauschkapazität von über 400 $\mu\text{eq/g}$ erreichen läßt.

Tabelle 6-17.

Austauschkapazitäten nach Alkylierung des Polymers P 150497 mit verschiedenen Dibromalkanen und anschließender Aminierung mit DMEA. Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 6-16.

Bezeichnung	Reagenz	Spacerlänge	Q/g / μMol
P 150497 MN VII DMEA	Dibrommethan	C ₁	122
P 150497 MN VIII DMEA	1,2-Dibromethan	C ₂	77
P 150497 MN IX DMEA	1,4-Dibrombutan	C ₄	165
P 150497 MN X DMEA	1,6-Dibromhexan	C ₆	410
P 150497 MN XI DMEA	1,2-Dibrompropan	C ₂ (verzweigt)	50
P 150497 MN XII DMEA	1,4-Dibrompentan	C ₄ (verzweigt)	168

Die Reaktivität der Dibromalkane nimmt mit steigender Kettenlänge zu, gleichgültig, ob lineare oder verzweigte Reagenzien verwendet werden. Dies steht im Widerspruch zu den bisherigen Ergebnissen, nach denen die Reaktivität mit steigender Kettenlänge aufgrund des größer werdenden Raumbedarfes geringer wird. Eine plausible Begründung für dieses Verhalten kann an dieser Stelle nicht gegeben werden.

Die geringeren Kapazitäten bei Verwendung von 1,2-Dibromethan und 1,2-Dibrompropan lassen sich damit erklären, daß bei diesen Ankergruppen wie beim Allylbromid eine Eliminierung in Konkurrenz zur Substitution tritt (vergl. Abbildung 6-14), da die entstehende Doppelbindung durch Konjugation mit den aromatischen π -Systemen stabilisiert wird. Die Reaktivität der Reagenzien 1,4-Dibrombutan und 1,4-Dibrompentan, die beide einen C₄-Spacer liefern, ist trotz der unterschiedlichen Struktur und Stabilität der intermediär auftretenden Carbokationen ($1^\circ < 2^\circ$) nahezu identisch. Damit besteht die Möglichkeit, Alkylspacer unterschiedlicher Struktur bei gleicher Austauschkapazität herzustellen. Damit könnte untersucht werden, ob sich bereits dieser geringe Unterschied in der Struktur der späteren funktionellen Gruppe auf die Chromatographie auswirkt. Mit Dibrommethan als einfachstem der verwendeten Reagenzien können Kapazitäten erreicht werden, die vergleichbar mit denen kommerzieller, chloromethylierter Packungsmaterialien sind. Beachtet man die in diesem Fall sehr einfache Reaktionsführung, so steht mit dieser Alkylierungsvariante zumindest für niederkapazitive Materialien eine Alternative zur Chloromethylierung zur Verfügung.

Aus den vorhandenen Daten lassen sich unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Kapitel 6.2.1 und 6.2.2 die zu erwartenden Kapazitäten bei Verwendung der übrigen drei Amine abschätzen. Geht man von einer ähnlichen Abstufung der Reaktivitäten wie bei der Chloromethylierung oder Alkylierung mit ω -Bromalkanen aus, so ist für die Synthese von stark polaren Materialien mit TEA-Funktionalitäten nur das mit 1,2-Dibromhexan alkylierte Polymer von Interesse. Da TEA an den bisher untersuchten alkylierten Materialien etwa 25 % der Reaktivität des DMEA besitzt, sollte man für einen entsprechenden TEA-Anionenaustauscher (P 150497 MN X TEA) eine Kapazität von ca. 100 $\mu\text{Mol/g}$ erwarten. Tatsächlich beobachtet man jedoch nur eine Austauschkapazität von 30 $\mu\text{Mol/g}$. Man kann vermuten, daß es bei Annäherung eines sehr polaren und stark solvatisierten Amins an den C₆-Spacer zu verstärkten hydrophoben Wechselwirkungen der Kohlenstoffkette des Spacers mit dem Polymer-Grundgerüst kommt. Dies würde bedeuten, daß der Spacer aufgrund der freien Drehbarkeit der sp³-hybridisierten Kohlenstoffatome nicht mehr senkrecht, sondern parallel zur Polymeroberfläche

verläuft, was eine Umsetzung der Fluchtgruppe deutlich erschwert. Dieser Effekt, der bei den mit ω -Bromalkanen modifizierten Packungsmaterialien nicht zu beobachten ist, scheint sich bei dem mittelpolaren DMEA weniger bemerkbar zu machen.

Die Ergebnisse dieses Abschnitts zeigen, daß die Alkylierung mit Dibromalkanen eine einfache Alternative zur Chloromethylierung bzw. Alkylierung mit ω -Bromalkanen zumindest dann darstellen kann, wenn keine hochkapazitiven Packungsmaterialien mit polaren Austauschgruppen hergestellt werden sollen. Eine weitere Steigerung der Funktionalisierung sollte sich durch Einsatz der reaktiveren, aber auch deutlich teureren Diiodalkane erreichen lassen. Um die Alkylierung mit Dihalogenalkanen als echte Konkurrenz zu den anderen Verfahren zu etablieren, sind daher noch weitere und umfassendere Untersuchungen notwendig.

6.3 Reaktionen am Polymer P 130198

Der Umfang der präparativen Arbeiten mit dem Polymer P 130198 ist deutlich geringer als beim P 150497 und stärker von praktischen Aspekten geprägt.

Die Reproduzierbarkeit der Funktionalisierung von PS-DVB-Copolymeren wird am Beispiel der Acylierung mit Brombuttersäurechlorid in Kapitel 6.6 untersucht. Daneben werden mit dem Polymer P 130198 Chloromethylierungen und Alkylierungen mit 6-Brom-1-Hexen durchgeführt. Das chloromethylierte Material wird für die Experimente in den Kapiteln 6.5.2 bis 6.5.4 verwendet, wo Untersuchungen zur Steigerung der Effizienz der Aminierung mit dem stark polaren Amin TEA durchgeführt werden. Die mit 6-Brom-1-Hexen alkylierten Packungsmaterialien werden für die Untersuchungen zum Einfluß der funktionellen Gruppe auf das Trennverhalten eingesetzt (Kapitel 9.3).

Da die Acylierung dieses Polymers mit Brombuttersäurechlorid ausführlich in Kapitel 6.6 diskutiert wird, erfolgt an dieser Stelle die Darstellung der Ergebnisse der beiden Alkylierungsreaktionen.

6.3.1 Chloromethylierung

Die Ansatzgröße und die Reaktionsbedingungen für die Chloromethylierung des Polymers P 130198 sind an die Konditionen der Umsetzung des Polymers P 150497 angelehnt (Tabelle 6-18). Bei der Aminierung erfolgt sich im Hinblick auf die Untersuchungen in den Kapiteln 6.5.2 bis 6.5.4 eine Beschränkung auf die Amine TEA und DMEA.

Tabelle 6-18.

Reaktionsbedingungen bei der Chloromethylierung des Polymers P 130198 nach Hauptmann et al..

Parameter	Einstellung / Wert
Rohpolymer P 130198	14,45 g
Dimethoxymethan (DMM)	200 mL (2,25 Mol)
Sulfurylchlorid	162 mL (2,00 Mol)
Chlorsulfonsäure	140 mL (2,10 Mol)
Reaktionszeit	24 h
Reaktionstemperatur	35 °C
Bezeichnung des chlorometh. Polymers	P 130198 MN V
Polymermenge pro Aminierungsansatz	jeweils 2 g
Aminierungsgemisch (Amin:EtOH = 1:1)	jeweils 80 mL
Aminierungsbedingungen	24 h Rückfluß

Die Gewichtszunahme nach der Chloromethylierung beträgt 4,95 g, entsprechend einer Gesamtmasse von 19,4 g. Berechnet man analog zum Polymer P 150497 den Funktionalisierungsgrad, so beträgt dieser für das Polymer P 130198 MN V etwa 5150 $\mu\text{Mol/g}$. Das Polymer P 130198 ist damit unter vergleichbaren Bedingungen um über 25 % reaktiver als das P 150497, bei dem eine Funktionalisierung von 4000 $\mu\text{Mol/g}$ beobachtet wurde. Als Ursache für die verschiedenen Reaktivitäten sind unterschiedliche Oberflächeneigenschaften beider Polymere zu vermuten, über die aber im Falle des P 130198 keine Angaben gemacht werden können (vergl. Kapitel 6.1). Möglich wäre auch, daß das Polymer P 130198 aufgrund seines im Vergleich geringeren Anteils an quervernetztem DVB etwas quellfähig ist. Die Reaktivität von PS-DVB-Copolymeren nimmt mit sinkendem Quervernetzungsgrad zu [6,21,48].

Während die Funktionalisierungsgrade beider Polymere noch vergleichbar sind, ergeben sich nach der Aminierung des chloromethylierten P 130198 MN V deutliche Unterschiede zur Reaktivität des analogen Materials P 150497 MN V, wie Tabelle 6-19 verdeutlicht.

Tabelle 6-19.

Austauschkapazitäten nach Chloromethylierung und Aminierung des Polymers P 130198. Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 6-18.

Bezeichnung	Funktionelle Gruppe	Q/g / μMol	Relativer Umsatz* / %
P 130198 MN V DMEA	DMEA	1530	29,7
P 130198 MN V TEA	TEA	670	13,1

* bezogen auf die Zahl der Ankergruppen des chloromethyliertes Polymers P 130198 MN V (5150 $\mu\text{Mol/g}$)

Die absoluten Kapazitäten sind für beide funktionellen Gruppen etwa doppelt so groß wie bei den vergleichbaren Materialien auf der Basis des Polymers P 150497 (Tabelle 6-6). Die relativen Umsätze der Chloromethylgruppe sind bei Polymer P 130198 MN V für das DMEA um 8 % und für das TEA um 6,5 % größer. Dies bedeutet, daß die Chloromethylgruppen beim P 130198 MN V einer Aminierung besser zugänglich sein müssen, was einen im Vergleich größeren mittleren Porendurchmesser vermuten läßt. Außerdem ist denkbar, daß beim Polymer P 130198 MN V ein größerer Teil der Chloromethylgruppen an der Oberfläche der Polymerpartikel lokalisiert ist und daher besser umgesetzt werden kann.

6.3.2 Alkylierung mit 6-Brom-1-Hexen

Die Reaktionsbedingungen für die Alkylierung des Polymers P 130198 mit 6-Brom-1-Hexen, welches einen C₅-Spacer erzeugt, entsprechen bei halber Ansatzgröße im wesentlichen denen der Umsetzung des Polymers P 150497 mit 5-Brom-1-Penten (vergl. Tabelle 6-9). Die Reagenzmengen werden allerdings auf 33 % verringert. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 6-20 zusammengestellt.

Tabelle 6-20.

Reaktionsbedingungen für die Alkylierung des Polymers P 130198 mit 6-Brom-Hexen und die anschließende Aminierung.

Parameter	Einstellung / Wert
Rohpolymer P 130198	7,5 g
6-Brom-1-Hexen	9,3 mL (0,066 Mol)
Trifluormethansulfonsäure (Kat.)	5,4 mL (0,020 Mol)
1,2-Dichlorpropan (Lösemittel)	40 + 25 mL
Reaktionszeit	48 h
Reaktionstemperatur	60 °C
Bezeichnung des alkylierten Polymers	P 130198 MN IV
Polymermenge pro Aminierungsansatz	jeweils 2 g
Aminierungsgemisch (Amin:EtOH = 1:1)	jeweils 80 mL
Aminierungsbedingungen	24 h Rückfluß

Um die zu erwartende geringere Reaktivität des 6-Brom-1-Hexens zu kompensieren, wird die Alkylierung bei 60 °C durchgeführt. Zur Aminierung werden in Gegensatz zur Chloromethylierung alle vier Amine eingesetzt.

Die Gewichtszunahme nach der Alkylierung beträgt 1,50 g. Bei einer Molmasse der Ankergruppe von $M = 163,90$ g entspricht dies einem Funktionalisierungsgrad von ca. $1000 \mu\text{Mol/g}$, was eine effektive Ausnutzung der eingesetzten Reagenzmenge von 14 % bedeutet. Die geringere Reaktivität des 6-Brom-1-Hexens kann somit durch die Steigerung der Reaktionstemperatur von 50 auf 60 °C kompensiert werden. Allerdings ist zu beachten, daß sich bei der Chloromethylierung das Polymer P 130198 deutlich reaktiver zeigt als das Polymer P 150497, so daß der Einfluß der höheren Temperatur von der scheinbar größeren Reaktivität dieses Polymers überlagert wird. Für die relativen Umsätze der anschließenden Aminierung ist der Funktionalisierungsgrad von untergeordneter Bedeutung. Die erzielten Austauschkapazitäten sind in Tabelle 6-21 zusammengestellt.

Tabelle 6-21.

Austauschkapazitäten nach Alkylierung des Polymers P 130198 mit 6-Brom-1-Hexen und anschließender Aminierung. Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 6-20.

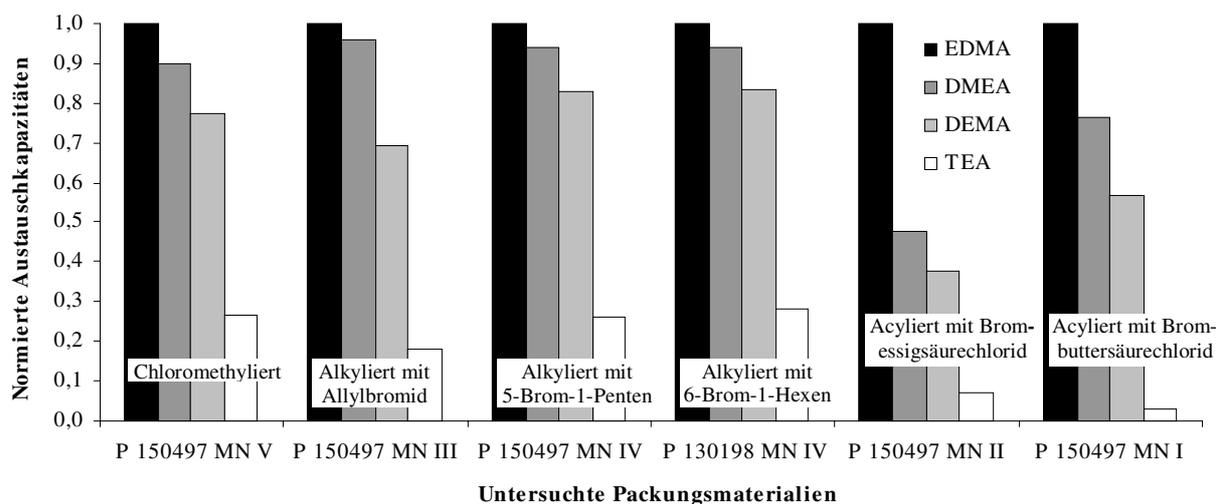
Bezeichnung	Funktionelle Gruppe	Q/g / μMol	Relativer Umsatz* / %
P 130198 MN IV EDMA	EDMA	688	69,8
P 130198 MN IV DMEA	DMEA	646	64,6
P 130198 MN IV DEMA	DEMA	573	57,3
P 130198 MN IV TEA	TEA	194	19,4

* bezogen auf die Zahl der Ankergruppen des alkylierten Polymers ($1000 \mu\text{Mol/g}$)

Sowohl die absoluten Kapazitäten als auch die relativen Umsätze der Ankergruppen während der Aminierung sind identisch mit den Ergebnissen der Aminierung des Polymers P 150497 MN V (vergl. Tabelle 6-10). Für den Aminierungsschritt scheint der Unterschied in der Kettenlänge des Spacers sowie die wahrscheinlich unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheit beider Polymere von untergeordneter Bedeutung zu sein. Trotz der Kettenlänge des Spacers beobachtet man keinen drastischen Abfall der Reaktivität des TEA wie bei den mit Dibromalkanen modifizierten Polymeren mit einer vergleichbaren Anzahl von C-Atomen im Spacer. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die bei den mit ω -Bromalkanen alkylierten Materialien vorhandene Methylgruppe in α -Stellung zum aromatischen System die parallele Ausrichtung des Spacers zur Polymeroberfläche während der Aminierung zu verhindern scheint (vergl. Kapitel 6.2.4).

Zum Abschluß dieses Kapitels zeigt Abbildung 6-21 nachfolgend die normierten Reaktivitäten der verschiedenen Amine unterschiedlicher Polarität an den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Ankergruppen.

Die Reaktivitätsmuster sind beim Vorliegen einer reinen Alkyl-Ankergruppe sehr ähnlich, unabhängig von dem verwendeten Basispolymer und der Länge des Alkylspacers. Während die Reaktivitäten für die mittel- bis unpolaren Amine etwa in der gleichen Größenordnung liegen, ist die Reaktivität des stark polaren TEA in allen Fällen um mindestens den Faktor Vier geringer. Bei den Carbonylalkylspacern ist die Abstufung der Reaktivitäten der Amine größer. Auffällig ist vor allem die sehr geringe Reaktivität des TEA an diesen Ankergruppen. Daraus folgt, daß sich die Carbonylalkylspacer zur Herstellung hochkapazitiver TEA-Anionenaustauscher, die für die Anwendung in der HPLC besonders interessant sind, nicht verwenden lassen. Aufgrund der Ergebnisse des Kapitels 6.2.3 ist die Anwendung acylierter Packungsmaterialien in der Chromatographie ohnehin starken Einschränkungen unterworfen.

**Abbildung 6-21.**

Normierte Austauschkapazitäten als Maß für die Reaktivität der verschiedenen Amine an den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Ankergruppen.

6.4 Modifizierung der Methacrylat-Copolymere

Methacrylat-Copolymere, die einen ausreichenden Anteil an aromatischen Kernen enthalten, lassen sich auf die gleiche Art funktionalisieren wie PS-DVB-Copolymere. So konnte von Köhler gezeigt werden, daß DVB-Methacrylat-Copolymere durch Chloromethylierung nach Hauptmann et al. sehr gut funktionalisiert werden können [75]. Es konnten bei Verwendung von DMEA-Austauschgruppen Kapazitäten von über 1000 $\mu\text{Mol/g}$ erreicht werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung stehenden DVB-Methacrylat-Copolymere bieten aufgrund ihrer Strukturelemente die Möglichkeit, auf Alkylierungen oder Acylierungen zur Einführung von Ankergruppen zu verzichten (vergl. Kapitel 3.4). Es wird daher untersucht, ob sich die Glycidylmethacrylat- und Hydroxyethylmethacrylat-DVB-Copolymere unter Anwendung dieser alternativen Modifizierungsmöglichkeiten zu Anionenaustauschern möglichst hoher Kapazität umsetzen lassen.

6.4.1 Umsetzung der DVB-GMA-Copolymere

Die beiden zur Verfügung stehenden DVB-GMA-Copolymere besitzen einen Methacrylatanteil von 50 (P 100897) und 25 % (P 120897). Gemäß Abbildung 3-19 sollte sich der Oxiran-Ring dieser Polymere durch direkten Umsatz mit einem Amin in einer S_N -Reaktion öffnen lassen. Damit kann in nur einem Reaktionsschritt eine quartäre Austauschgruppe etabliert werden.

Die beiden Polymere P 100897 und P 120897 werden daher einer einfachen Aminierung unterworfen. Zum Einsatz kommen die Amine DMEA und TEA. Die Bedingungen sind in Tabelle 6-22 dargestellt.

Tabelle 6-22.

Reaktionsbedingungen für die Aminierung der DVB-GMA-Copolymere P 100897 und P 120897.

Parameter	Einstellung / Wert
Polymermenge pro Aminierungsansatz	jeweils 2 g
Aminierungsgemisch (Amin:EtOH = 1:1)	jeweils 80 mL
Aminierungsbedingungen	24 h Rückfluß

Die erzielten Austauschkapazitäten sind in Tabelle 6-23 gezeigt. Man stellt für beide Polymere und Amine deutliche Austauschkapazitäten fest, die konsequenterweise vom GMA-Anteil des Polymers abhängen.

Tabelle 6-23.

Austauschkapazitäten Aminierung der DVB-GMA-Copolymere P 100897 und P 120897. Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 6-22.

Bezeichnung	GMA-Anteil / %	Q/g / μMol
P 100897 MN I DMEA	50	785
P 100897 MN I TEA	50	426
P 120897 MN I DMEA	25	320
P 120897 MN I TEA	25	145

Das Polymer P 120897 ist dabei weniger reaktiv als aufgrund seines Methacrylat-Anteils zu erwarten ist. Unter vergleichbaren Bedingungen beobachtet man statt einer 50 % geringeren Reaktivität eine Differenz von 60 bis 65 %. Dies kann damit erklärt werden, daß der tatsächliche Gehalt an Methacrylat in den Polymeren nicht exakt 25 bzw. 50 % beträgt.

Zwar beobachtet man auch hier eine Abstufung der Reaktivitäten des DMEA und des TEA, der Unterschied ist jedoch deutlich geringer als bei der Aminierung der Ankergruppen an PS-DVB-Copolymeren (vergl. Abbildung 6-21). Bei der direkten Aminierung des Polymers P 100897 mit TEA läßt sich eine Austauschkapazität von über 400 $\mu\text{Mol/g}$ erreichen. Dies ist ein Wert, der bei den zweistufigen Modifizierungen der PS-DVB-Polymere P 150497 und P 130198 in keinem Fall erreicht wird. Man hat somit die Möglichkeit, in ausreichender Zahl stark polare Austauschgruppen auf einem ebenfalls sehr polaren Grundgerüst zu etablieren.

Versucht man allerdings, die Packungsmaterialien mit alkalischen Elutionssystemen zu betreiben, stellt man fest, daß die Kapazität der Anionenaustauscher vom pH-Wert abhängen muß. Die Kapazitäten in Tabelle 6-22 wurden bei einem pH-Wert von 0,7 entsprechend einer 0,2 Mol/kg HCl-Lösung bestimmt (vergl. Kapitel 11.3.9). Die Beobachtungen gleichen denen, die bei den bromoacetylierten Packungsmaterialien gemacht wurden (Kapitel 6.2.3), treten allerdings nicht ganz so stark in Erscheinung. Abbildung 6-22 zeigt zwei Chromatogramme der Trennsäule P 100897 MN I TEA ($Q = 300 \mu\text{Mol}$), die mit Eluenten unterschiedlichen pH-Wertes aufgenommen wurden.

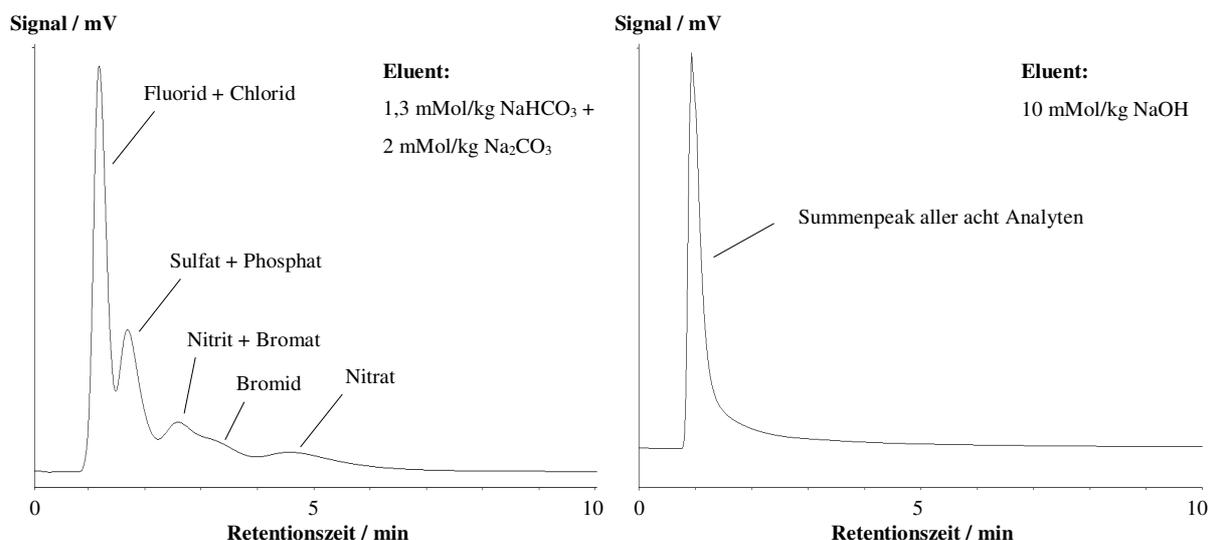


Abbildung 6-22.

Chromatogramme der Trennsäule P 100897 MN I TEA (125 x 4 mm ID, $Q = 300 \mu\text{Mol}$) mit zwei unterschiedlichen Elutionssystemen. Chromatographische Bedingungen jeweils: Flußrate 1 mL/min; Injektionsvolumen 100 μL ; LF-Detektion nach chemischer Suppression; Analytkonzentration jeweils 10 mg/kg.

In Abbildung 6-22 links wird ein Eluent verwendet, der für eine Anionenaustauschssäule auf Methacrylat-Basis mit einer Kapazität von 35 μMol (Metrohm Dual II) empfohlen wird [128]. Der Eluent hat einen pH-Wert von ca. 8,5. Stünde bei der Trennsäule P 100897 MN I TEA tatsächlich die gesamte Kapazität von 300 μMol zur Verfügung, sollten die Retentionszeiten der untersuchten Anionen in der Größenordnung von etwa 60 Minuten liegen. Erhöht man den pH-Wert des Eluenten auf 12 (10 Mol/kg NaOH, Abbildung 6-22 rechts), beobachtet man keine Kapazität mehr, so daß alle Analyten im Totvolumen der Säule eluieren.

Die gleichen Effekte können auch bei Verwendung der höherkapazitiven Trennsäule P 100897 MN I DMEA ($Q = 550 \mu\text{Mol}$) bzw. den Materialien auf der Basis des Polymers P 120897 festgestellt werden. Werden die Kapazitäten der Trennsäulen nach der Chromatographie unter stark sauren Bedingungen erneut bestimmt, so verzeichnet man die gleichen Werte für Q wie in Tabelle 6-23.

Diese Ergebnisse legen nahe, daß die vorhandenen funktionellen Gruppen mit den Hydroxid-Ionen des Eluenten reagieren müssen. Dabei können sich ähnlich den bromoacetylierten Packungsmaterialien reversibel innere Ionenpaare ausbilden, wie in Abbildung 6-23 dargestellt.

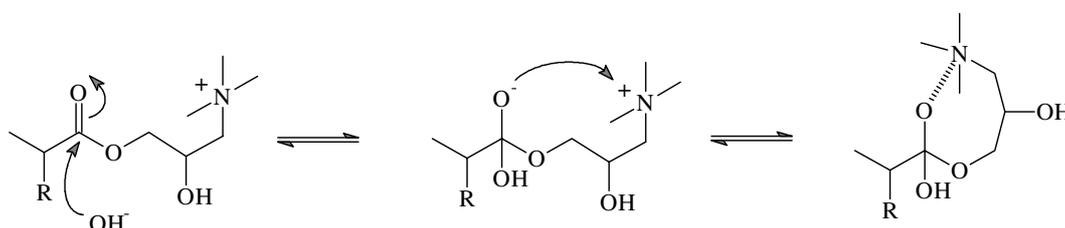


Abbildung 6-23.

Bildung eines inneren Ionenpaares bei den direkt aminierten Austauschern auf der Basis von DVB-GMA-Polymeren unter Verwendung eines alkalischen Elutionssystems.

Die Struktur der funktionellen Gruppe in Abbildung 6-23 erinnert stark an die der bromobutyrylierten Anionenaustauscher, bei denen die Kapazität unter alkalischen Bedingungen aber erhalten bleibt. Möglich wäre auch die Deprotonierung der Hydroxylgruppen unter stark alkalischen Bedingungen. Betrachtet man allerdings die pK_S -Werte sekundärer Alkohole, die etwa bei 17 liegen [163], so ist eine Deprotonierung höheren Ausmaßes bei $\text{pH} = 12$ nicht möglich.

Die Chromatographie liefert in diesem Fall eindeutigere Ergebnisse als die spektroskopische Untersuchung der sauer und alkalisch vorbehandelten Materialien P 100897 MN I DMEA. Während bei den bromoacetylierten Austauschern in den FT-IR-Spektren die Intensität der $\text{C}=\text{O}$ -Bande unter alkalischen Bedingungen deutlich abnimmt, ist eine solche Beobachtung bei den GMA-DVB-Materialien nicht möglich, da nur ein extrem geringer Teil der Carbonyl- bzw. Glycidylgruppen betroffen ist. Daher sind die IR-Spektren im vorliegenden Fall nahezu identisch. Aus den geringen Unterschieden der Spektren können keine Rückschlüsse auf ein inneres Ionenpaar gezogen werden. Gleiches gilt leider auch für die ^{13}C -CP-MAS-Spektren, die keine Unterschiede zeigen.

Somit kann an dieser Stelle keine plausible Erklärung für die offensichtliche pH-Abhängigkeit der Austauschkapazitäten der direkt aminierten DVB-GMA-Materialien gegeben werden. In der Literatur wird zwar die Anwendung solcher Austauscher beschrieben, jedoch in Verwendung mit neutralen oder sauren Elutionssystemen [64,115]. Im einzigen bekannten Fall, bei dem ähnlich strukturierte Materialien erfolgreich mit alkalischen Carbonat- oder Natronlauge-Eluenten betrieben wurden [89], ist zur Synthese des Grundgerüsts wahrscheinlich ein GMA-Monomer einer anderen, allerdings unbekanntem Struktur eingesetzt worden. Wahrscheinlich enthält der Glycidylrest in diesem Fall eine längere Kohlenstoffkette, so daß eine direkte Annäherung der Carbonylgruppe und der funktionellen Gruppe verhindert wird.

6.4.2 Umsetzung des DVB-HEMA-Copolymers

Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) enthält im Vergleich zu den GMA-Copolymeren statt einer Glycidylgruppe eine Hydroxyethylgruppe ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), die sich nicht direkt mit einem tertiären Amin umsetzen läßt, da sich die Hydroxidgruppe nicht unter alkalischen Bedingungen in einer S_N -Reaktion ersetzen läßt (vergl. Kapitel 3.4). Wie in Abbildung 3-18 bereits dargestellt, kann nach Einführung einer Tosylat-Gruppe mit p-Toluolsulfonsäurechlorid (Tosylierung) eine direkte Aminierung erfolgen, da nun eine sehr gute Fluchtgruppe vorliegt.

Die Tosylierung ist in der präparativen Organischen Chemie wohl etabliert und verläuft nahezu quantitativ [90,91,98,163]. Es wird nun versucht, diese Reaktion auf die Modifizierung des DVB-HEMA-Copolymers P 021298 zu übertragen. Die Reaktionsbedingungen für die Durchführung der Tosylierung und der Aminierung sind in Tabelle 6-24 zusammengestellt. Dabei arbeitet man mit einem deutlichen Überschuß an p-Toluolsulfonsäurechlorid (0,05 Mol). Zur Entfernung des während der Reaktion entstehenden Chlorwasserstoffs wird Pyridin eingesetzt.

Tabelle 6-24.

Reaktionsbedingungen für die Tosylierung und Aminierung des Polymers P 021298.

Parameter	Einstellung / Wert
Rohpolymer P 021298	3,5 g
p-Toluolsulfonsäurechlorid	9,53 g (0,05 Mol)
Pyridin (Base)	40 mL (0,495 Mol)
1,2-Dichlorpropan (Lösemittel)	40 mL
Reaktionszeit	24 h
Reaktionstemperatur	95 °C (Rückfluß)
Bezeichnung des funktionalisierten Polymers	P 021298 MN I
Aminierungsgemisch (Acetonitril: TEA = 1:1)	jeweils 80 mL
Aminierungsbedingungen	24 h Rückfluß

Als Lösemittel für die Tosylierung verwendet man 1,2-Dichlorpropan, um eine konstante Siedetemperatur von 95 °C zu gewährleisten, da Pyridin bei Temperaturen oberhalb 100 °C zur Zersetzung neigt, wenn nicht unter völligem Sauerstoffausschluß gearbeitet wird. Die Zersetzungsprodukte adsorbieren sehr stark auf der Polymeroberfläche und lassen sich nur sehr schwer entfernen. Als Lösemittel für die Aminierung verwendet man hier statt Ethanol das aprotische Acetonitril (vergl. Kapitel 6.5.2), wobei als Aminierungsreagenz TEA zum Einsatz kommt.

Nach Aufarbeitung der Reaktionen stellt man fest, daß das Polymer P 021298 MN I TEA nur eine sehr geringe Kapazität von etwa 30 $\mu\text{Mol/g}$ zeigt. Dieser Wert liegt nur wenig oberhalb der Nachweisgrenze der Kapazitätsbestimmung von etwa 10 $\mu\text{Mol/g}$ Chlorid. Dies bedeutet, daß trotz des hohen Überschusses der eingesetzten Reagenzien und der sehr großen Zahl an Hydroxyethylgruppen im Polymer keine Reaktion erfolgt ist. An dieser Stelle wird deutlich, daß selbst an Monomeren quantitativ verlaufende Reaktionen nicht ohne weiteres auf Polymere übertragen werden können.

Der Grund für die nicht vorhandene Reaktivität ist weniger in der Aminierung, sondern vielmehr in der Tosylierung zu suchen. Die Aminierung tosylierter OH-Gruppen läuft auch an Polymeren sehr gut ab (vergl. Kapitel 6.5.4). Über die Gründe der praktisch nicht vorhandenen Reaktivität des p-Toluolsulfonsäurechlorids können an dieser Stelle nur Vermutungen gemacht werden. Möglich ist z.B., daß die Hydroxyl-Gruppen des HEMA zu nah an der Polymeroberfläche lokalisiert sind, so daß sie nicht vom p-Toluolsulfonsäurechlorid umgesetzt werden können. Es kann in diesem Zusammenhang auch zu starken hydrophoben Wechselwirkungen zwischen Reagenz und Polymer-Grundgerüst kommen, da beide aromatischen Charakter besitzen. Dies kann eine Reaktion beider Komponenten zusätzlich erschweren.

Die Modifizierung des HEMA-DVB-Copolymers unter Verzicht auf Friedel-Crafts-Reaktionen kann nur als erster Versuch gewertet werden. Es sind weitere und umfassendere Untersuchungen notwendig, um aufzuklären, unter welchen Bedingungen eine Tosylierung von HEMA-DVB-Copolymeren möglich ist. Eventuell ist auch der Einsatz eines anderen Hydroxymethacrylates mit einer längeren Kohlenstoffkette sinnvoll, um die reaktiven Zentren weiter entfernt von der Polymeroberfläche zu plazieren.

Als Ergebnis der Untersuchungen dieses Abschnittes bleibt festzuhalten, daß die Herstellung von Anionenaustauschern auf Methacrylat-Basis ohne Friedel-Crafts-Reaktionen zunächst nur bei DVB-GMA-Copolymeren sinnvoll ist. Hier lassen sich Austauschkapazitäten von über 500 $\mu\text{Mol/g}$ erreichen, wobei diese Kapazität allerdings nicht unter alkalischen Bedingungen zur Verfügung steht. Die Modifizierung von HEMA-DVB-Copolymeren via Tosylierung und Aminierung ist zum jetzigen Zeitpunkt nicht erfolgreich.

6.5 Untersuchungen zur Umsatzsteigerung des Aminierungsschrittes

Wie sich in den Kapiteln 6.2 bis 6.3 gezeigt hat, ist die Herstellung von Anionenaustauschern mit stark polaren funktionellen Gruppen (Triethanolamin) höherer Kapazität problematisch, da das TEA eine im Vergleich zu den unpolaren Aminen eine deutlich geringere S_N -Reaktivität zeigt. TEA-Anionenaustauscher sind aber von besonderem Interesse, da diese auch bei sehr hohen Kapazitäten aufgrund der Hydroxid-Selektivität (vergl. Kapitel 3.5.1.3) mit NaOH bzw. Carbonat-Puffern eluiert werden können, was den Einsatz der direkten LF-Detektion nach chemischer Suppression ermöglicht. Durch Verwendung von DVB-Methacrylat-Copolymeren kann dieser Effekt sogar noch gesteigert werden.

In diesem Abschnitt werden daher verschiedene Versuche unternommen, um die Effektivität des Aminierungsschrittes zu steigern. Dazu können zum einen die Reaktionsbedingungen während der Aminierung variiert werden, zum anderen sind alternative Ankergruppen bzw. Fluchtgruppen denkbar, die eine gesteigerte Reaktivität bei der Aminierung erwarten lassen.

6.5.1 Sulfoacylierung

Die in Kapitel 3.3.5 vorgestellte Sulfoacylierung von PS-DVB-Copolymeren wird normalerweise zur Herstellung von Kationenaustauschern eingesetzt, kann aber auch zur Synthese von Anionenaustauschern verwendet werden. So wurde von Petzold festgestellt, daß die nach Aminierung sulfoacylierten Polymere erreichten Austauschkapazitäten höher waren als bei direkter Aminierung des acylierten Polymers [114]. Dies wurde mit den im Vergleich zu Brom- oder Chloratomen besseren Fluchtgruppeneigenschaften des intermediär entstehenden Sulfonium-Ions erklärt.

Die Untersuchungen zur Sulfoacylierung werden mit dem kommerziellen Polymer BioGel SEC 30-5 durchgeführt. Das Rohpolymer wird zunächst mit Bromessigsäurechlorid acyliert. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 6-25 dargestellt.

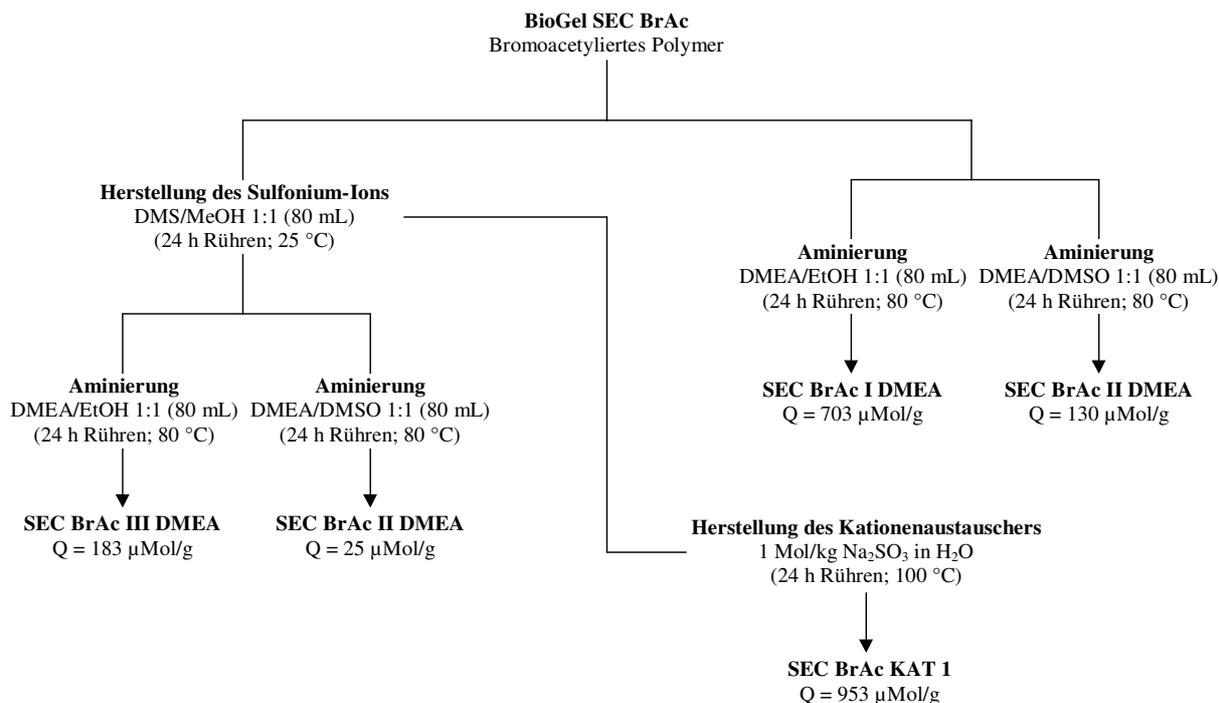
Die Gewichtszunahme nach der Acylierung beträgt 1,94 g, was einem Funktionalisierungsgrad von 2000 $\mu\text{Mol/g}$ und einem Umsatz der eingesetzten Reagenzmenge von 16 % entspricht. Der Funktionalisierungsgrad ähnelt damit dem des Polymers P 150497 MN II, welches ebenfalls mit Bromessigsäurechlorid, aber unter anderen Bedingungen, funktionalisiert wurde (vergl. Kapitel 6.2.3.1).

Tabelle 6-25.

Reaktionsbedingungen für die Acylierung des Polymers BioGel SEC 30-5 mit Bromessigsäurechlorid.

Parameter	Einstellung / Wert
Rohpolymer BioGel SEC 30-5	6 g
Bromessigsäurechlorid	8,81 mL (0,1 Mol)
Aluminium-(III)-chlorid (Kat.)	16,0 g (0,12 Mol)
Dichlormethan (Lösemittel)	60 mL
Reaktionszeit	6 h
Reaktionstemperatur	25 °C
Bezeichnung des acylierten Polymers	SEC BrAc

Für die weiteren Reaktionen werden jeweils 1,5 g bromoacetyliertes Polymer eingesetzt, deren Ablauf schematisch in Abbildung 6-24 dargestellt ist. Ein Teil des acylierten Materials wird direkt mit DMEA statt TEA aminiert, wobei als Lösemittel Ethanol und das polare, aber aprotische Dimethylsulfoxid (DMSO) zum Einsatz kommen. Der zweite Teil wird mit Dimethylsulfid (DMS) umgesetzt, wobei ein recht stabiles Sulfonium-Salz entsteht. Das sulfoacylierte Material wird wiederum mit DMEA unter Verwendung von DMSO und Ethanol als Lösemittel aminiert, ein Teil jedoch mit wässriger Na_2SO_3 -Lösung zu einem Kationenaustauscher umgesetzt.

**Abbildung 6-24.**

Reaktionsschema und Bedingungen für die weiteren Umsetzungen des bromoacetylierten Materials BioGel SEC BrAc. Die Kapazität des Kationenaustauschers ist für die H^+ -Form angegeben, die der Anionenaustauscher für die Cl^- -Form bei $\text{pH} = 0,7$.

Die Kapazität des Kationenaustauschers dient als Bezugspunkt für den maximal möglichen Umsatz bei der Sulfoacylierung. Zur genauen Durchführung der Sulfoacylierung sei auf die Arbeiten von Klingenberg und Petzold verwiesen [23,114].

Die erreichten Austauschkapazitäten sind in Abbildung 6-25 nach Normierung auf den SEC BrAc KAT 1 vergleichend dargestellt.

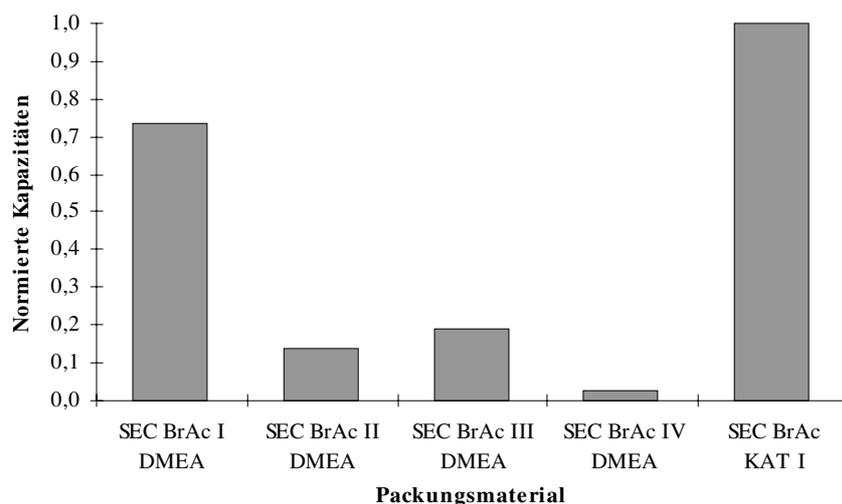


Abbildung 6-25.

Vergleich der Austauschkapazitäten der Ionenaustauscher auf der Basis des bromoacetylierten Polymers SEC BrAc.

Die Ergebnisse zeigen, daß der Kationenaustauscher SEC BrAc KAT 1 tatsächlich von allen hier hergestellten Ionenaustauschern die höchste Kapazität besitzt. Dennoch werden auch bei der Synthese dieses Material nur etwa 50 % der vorhandenen Ankergruppen ausgenutzt. Dagegen ist die Darstellung von Anionenaustauschern via Sulfoacylierung deutlich weniger effektiv als die direkte Aminierung des bromoacetylierten Polymers. Die Kapazitäten der sulfoacylierten Materialien betragen unabhängig vom verwendeten Lösemittel nur etwa 20-25 % der Kapazitäten bei direkter Aminierung.

Diese Ergebnisse stehen in deutlichem Widerspruch zu den Ergebnissen von Petzold [114], der im direkten Vergleich bei der Sulfoacylierung eine doppelt so hohe Kapazität festgestellt hat. Allerdings wurde dort zur Aminierung das unpolare Triethylamin eingesetzt. Nach den Ergebnissen der Acylierungsversuche in Kapitel 6.2.3.3 sind unpolare Amine wie EDMA bei bromoacetylierten Polymeren über 50 % reaktiver als das mittelpolare DMEA. Beim Einsatz eines unpolaren Amins können die Kapazitäten höher ausfallen, wobei aber unwahrscheinlich ist, daß in diesem Fall die Kapazitäten nach Sulfoacylierung höher ausfallen als nach direkter Aminierung. Das Sulfonium-Ion ist damit im vorliegenden Fall eine schlechtere Fluchtgruppe als ein Bromatom, was mit der direkten Nähe zu der stark elektropositiven Carbonylgruppe erklärt werden kann, die das Sulfonium-Ion destabilisiert.

Die im Vergleich deutlich geringeren Kapazitäten bei Verwendung des polaren, aber aprotischen Lösemittels DMSO zeigen, daß die Aminierung nicht nach einem strengen S_N2 -Mechanismus ablaufen kann, da sich sonst die Reaktivität erhöhen müßte [91,98]. Bei einem S_N2 -Mechanismus kommt es zu einem Rückseitenangriff des Nucleophils auf das Kohlenstoffatom, an dem die Fluchtgruppe lokalisiert ist. Dieser ist aber im vorliegenden Fall aufgrund der Nähe der Fluchtgruppe zur Polymeroberfläche nicht möglich (sterische Hinderung). Auch die Möglichkeiten zur Resonanz in der Bromoacetylgruppe, welche ein Carbokation stabilisieren kann, sprechen für einen ionischen Übergangszustand bei der Aminierung (S_N1 -Mechanismus). Ein solcher Mechanismus wird aber durch polare und protische Medien wie Ethanol, die vergleichsweise gute Solvatisierungseigenschaften für Ionen besitzen, unterstützt, was die höheren Kapazitäten bei Verwendung von Ethanol als Lösemittel erklärt.

Schätzt man aufgrund der Ergebnisse in Kapitel 6.2.3.3 die Reaktivitäten der polareren Amine DEMA und TEA an den sulfoacylierten Polymeren ab, so wird deutlich, daß weder die Sulfoacylierung noch die Verwendung von polar-aprotischen Lösemitteln wie DMSO bei der Aminierung geeignet erscheinen, Anionenaustauscher höherer Kapazität mit polaren Funktionalitäten herzustellen. Die Ergebnisse dieses Abschnitts zeigen keine Verbesserung zu den bisherigen Verfahren. Beachtet man,

daß bei der Sulfoacylierung im Vergleich zu den üblicherweise verwendeten Synthesen ein zusätzlicher Reaktionsschritt notwendig ist, stellt sie keine wirkliche Alternative zu den ‚standardisierten‘ Verfahren dar.

6.5.2 Lösemittelleffekte bei der Aminierung mit Triethanolamin (TEA)

Triethanolamin (TEA) ist ein stark polares Amin, das aufgrund der drei Hydroxyl-Gruppen im Molekül zu starken hydrophilen Wechselwirkungen (Wasserstoffbrücken) neigt. Es besitzt daher eine Viskosität, die vergleichbar mit Polyolen wie Glycerin ist [161]. Im Gegensatz zu den anderen im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Amine mit geringerer Zahl an OH-Gruppen kann es daher nicht ohne Lösemittel zur Aminierung eingesetzt werden, da die hohe Viskosität eine Benetzung des Polymers verhindert. Die starke Neigung zu Wasserstoffbrücken mit polar-protischen Lösemitteln wie Ethanol, Methanol oder Wasser und die damit verbundene hohe Solvatisierung des TEA sind als Gründe für die geringen Umsätze bei der Aminierung anzusehen.

In der gängigen Literatur zur Ionenchromatographie werden als Lösemittel für die Aminierung fast nur Ethanol und Methanol beschrieben [6,21,49]. In seltenen Fällen wird Wasser eingesetzt bzw. ganz auf ein Lösemittel verzichtet. Zwar wird die geringe Reaktivität des TEA stets vermerkt, jedoch weder Gründe für das beobachtete Verhalten gegeben noch Alternativen aufgezeigt. In der Literatur zur präparativen Makromolekularen Chemie wird bei der Synthese von Anionenaustauschern die Verwendung anderer Lösemittel beschrieben, die sich in ihren Eigenschaften deutlich von Methanol oder Ethanol unterscheiden [124,125]. Insbesondere werden Dichlormethan (DCM) und Acetonitril eingesetzt. Dichlormethan ist ein aprotisches, im Vergleich zu Ethanol relativ unpolares Lösemittel und mit Wasser nicht mischbar. Acetonitril ist in Wasser gelöst eines der Standardlaufmittel in der HPLC und im Vergleich zu Dichlormethan wesentlich polarer, kann aber ebenso wie DCM keine Wasserstoffbrücken ausbilden.

Da keine vergleichenden Untersuchungen bekannt sind, die zeigen, ob Dichlormethan und Acetonitril effektiver zur Aminierung mit TEA eingesetzt werden können als Ethanol, werden in diesem Abschnitt unter identischen Bedingungen Aminierungen eines chloromethylierten PS-DVB-Copolymers durchgeführt und nur die Zusammensetzung der Aminierungsgemische variiert. Als Basismaterial kommt das Polymer P 130198 MN V zum Einsatz, welches einen Gehalt an Chloromethylgruppen von etwa 5150 $\mu\text{Mol/g}$ besitzt. Von diesem Material werden jeweils 1,2 g mit 80 ml der jeweiligen Aminierungsgemische, die aus 40 mL Lösemittel und 40 mL TEA bestehen, für 24 h rückflusiert. Die erreichten Kapazitäten sind in Tabelle 6-26 zusammengestellt.

Tabelle 6-26.

Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluß verschiedener Lösemittel auf die Umsätze bei der Aminierung des chloromethylierten Polymers P 130198 MN V mit TEA. Reaktionsbedingungen siehe Text.

Bezeichnung	Lösemittel	Q/g/	Relativer Umsatz* / %
P 130198 MN V TEA 1	Ethanol	670	13,1
P 130198 MN V TEA 2	Dichlormethan	205	3,98
P 130198 MN V TEA 3	Dichlormethan:Acetonitril = 1:1	380	7,38
P 130198 MN V TEA 4	Acetonitril	735	14,3

* bezogen auf Zahl der Ankergruppen des chloromethylierten Polymers (5150 $\mu\text{Mol/g}$)

Die Ergebnisse in Tabelle 6-26 zeigen, daß nur die Verwendung von Acetonitril eine Alternative zum Einsatz von Ethanol darstellt. Die Kapazität ist bei Acetonitril als Lösemittel etwa 10 % größer als bei Ethanol. Der relative Umsatz der Chloromethylgruppen steigt dabei um etwa 1 %. Die geringeren Kapazitäten bei Verwendung von Dichlormethan bzw. Dichlormethan-Acetonitril-Gemischen ist auf die in diesen Fällen geringeren Reaktionstemperaturen zurückzuführen. Die Siedepunkte von

Dichlormethan und Acetonitril liegen bei 38 °C bzw. 80 °C [161]. Entsprechend steigen die Kapazitäten vom Material P 130198 MN V TEA 2 bis TEA 4 fast linear an.

Da Acetonitril und Ethanol (Sdp. 78 °C) praktisch identische Siedepunkte besitzen, sind die unterschiedlichen Lösemitteleigenschaften für die beobachtete Differenz der Kapazitäten verantwortlich. Da Acetonitril keine Wasserstoffbrücken ausbilden kann, aber dennoch wie Ethanol in der Lage ist, Ionen bzw. ionische Übergangszustände zu stabilisieren, läßt sich die erhöhte Reaktivität des TEA damit erklären, daß das TEA durch Acetonitril entweder weniger stark solvatisiert wird oder dieses aufgrund der nicht vorhandenen Wasserstoffbrücken besser für eine S_N-Reaktion verfügbar ist („nacktes“ Nucleophil).

Die Ergebnisse dieses Abschnitts zeigen, daß der Einsatz von Acetonitril als Lösemittel bei der Aminierung höhere Umsätze liefert als der Einsatz des Standardlösemittels Ethanol, wobei der Kapazitätzuwachs im direkten Vergleich etwa 10 % beträgt. Trotz dieser Verbesserung sind aber hohe Austauschkapazitäten von Materialien mit TEA-Funktionalität immer noch im wesentlichen davon abhängig, ob eine sehr große Zahl von Ankergruppen zur Verfügung steht. Dies ist bislang nur bei chloromethylierten Grundgerüsten der Fall.

6.5.3 Aminierung mittels Mikrowellenanregung

Bei der Aminierung der Ankergruppen eines modifizierten Polymers wird das Reaktionsgemisch üblicherweise mit Hilfe von Thermostaten oder Ölbädern thermisch angeregt. Dabei wird meist in der Siedehitze gearbeitet, wobei die Siedetemperatur durch die Komponente mit dem niedrigsten Siedepunkt bestimmt wird. Verwendet man ein Gemisch aus TEA und Ethanol, so beträgt die Siedetemperatur ca. 80 °C. Eine Steigerung der Reaktionstemperatur durch externe Anregung des Reaktionsgemisches ist nicht möglich, solange kein anderes, höhersiedendes Lösemittel verwendet wird.

Neben der externen Anregung des Aminierungsgemisches ist auch eine interne Anregung mittels Mikrowellen möglich. Als Mikrowellen bezeichnet man elektromagnetische Strahlung im Bereich zwischen 300 MHz und 300 GHz [80]. Mikrowellen sind transversale Wellen, bei denen der Energievektor senkrecht zur Ausbreitungsrichtung schwingt. Zur Generierung von Mikrowellen und den theoretischen Grundlagen sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [164].

Die Mikrowellenanregung ist eine interessante Alternative zur externen Anregung von Reaktionen durch einfaches Erhitzen. Bei der konventionellen thermischen Anregung wird zunächst ein Reaktionsgefäß erwärmt, welches seine Wärmeenergie langsam an das zu erwärmende Medium abgibt. Diese indirekte Erwärmung ist bezogen auf die Energiebilanz ineffektiv und sehr langsam. Nur ein Bruchteil eines flüssigen Mediums hat eine Temperatur oberhalb des Siedepunktes.

Bei der Mikrowellenanregung erfolgt die Erwärmung des betreffenden Mediums direkt. Durchdringen Mikrowellen ein Medium, z.B. ein Lösemittel wie Ethanol, so werden die polaren Ethanolmoleküle (Dipole) zu Schwingungen angeregt. Verwendet man eine Frequenz von 2,45 GHz, so erfolgt eine Anregung der O–H-Valenzschwingung der Hydroxylgruppe des Ethanols. Im Unterschied zur konventionellen, thermischen Anregung kann es durch die gezielte Anregung zur lokalen Überhitzung kommen (Hot-Spots). Die Hot-Spots sind Cavitationen (Hohlräume), in denen das Lösemittel einen Dampfdruck in der Nähe des Siedepunktes besitzt. Haben die Cavitationen eine bestimmte Größe erreicht, so können diese schlagartig kollabieren, wobei lokale Temperaturen von bis zu 3000 °C auftreten. Makroskopisch beobachtet man wie bei der klassischen thermischen Anregung ein Sieden des Lösemittels oder der Reaktionsmischung.

Durch Mikrowellenanregung lassen sich viele Reaktionen, die normalerweise mehrere Tage dauern, bei höheren Ausbeuten innerhalb von 10-20 Minuten durchführen [165]. Als Faustregel gilt dabei, daß Reaktionen, die nach maximal 30 Minuten keine besseren Ausbeuten liefern als bei thermischer Anregung, nicht für die Anregung durch Mikrowellen geeignet sind.

Die Anregung mittels Mikrowellen erscheint damit zur Herstellung von Anionenaustauschern mit TEA-Funktionalitäten und hoher Kapazität als Alternative zur klassischen Verfahrensweise. Es werden daher Versuche zur Aminierung des chloromethylierten Polymers P 130198 MN V (vergl. Kapitel 6.3.1) unternommen. Als Referenz dient dabei das Material P 130198 MN V TEA 1, welches nach konventioneller Aminierung mit einem TEA-Ethanol-Gemisch eine Austauschkapazität von 670 $\mu\text{Mol/g}$ besitzt.

Zur Verfügung steht ein Mikrowellenapparat der Firma Prolabo (Synthewave 402), die über einen PC gesteuert werden kann. Die Mikrowelle arbeitet mit einer festen Frequenz von 2,45 GHz und hat eine maximale Leistung vom 600 W. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 6-26 dargestellt. Das Reaktionsgefäß (250 x 40 mm ID) besteht aus Quarzglas, welches im Gegensatz zu Normalglas transparent für Mikrowellen ist. Das Quarzgefäß wird mit einer Teflon-Kappe verschlossen, in die ein Dimroth-Kühler integriert ist. Bei Bedarf kann ein KPG-Rührer durch die Teflonkappe geführt werden, der mit einem externen Motor betrieben wird. Durch das Sichtfenster läßt sich die Reaktion verfolgen. Die Anregung des Reaktionsgemisches erfolgt fokussiert auf die Höhe des Sichtfensters.

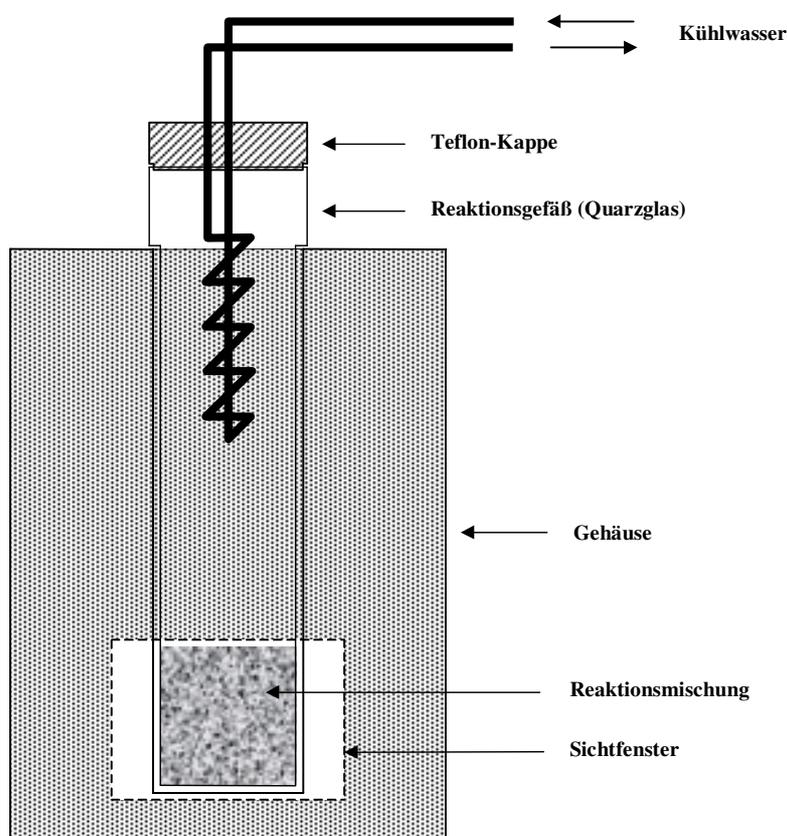


Abbildung 6-26.

Schematischer Aufbau der verwendeten Mikrowellenapparatur Synthewave 402 der Firma Prolabo.

Bei der Durchführung der Mikrowellensynthesen sind einige wichtige Unterschiede zur herkömmlichen Reaktionsführung zu beachten. Aufgrund der Frequenz der Mikrowellen ist die Verwendung von Ethanol als Lösemittel effektiver als die von Acetonitril, welches bei thermischer Anregung höhere Ausbeuten liefert. Vorteilhaft ist, daß das TEA selbst Hydroxylgruppen enthält und somit Reagenz und Lösemittel angeregt werden. Das Reaktionsgefäß faßt zwar ein Innenvolumen von ca. 300 mL, jedoch sollte das Gesamtvolumen 50 mL nicht überschreiten, da die Anregung nur im unteren, sichtbaren Bereich des Gefäßes erfolgt. Dies ist insbesondere deshalb wichtig, weil TEA-Ethanol-Mischungen eine hohe Viskosität zeigen und damit ein rascher Wärmeausgleich durch Konvektion erschwert wird. Da die Apparatur nicht vollständig verschlossen werden darf, treten trotz intensiver Kühlung rasch Verluste an Lösemitteln auf, die wie Ethanol unterhalb von 80 °C sieden. Daher sollte die maximale Reaktionszeit 30 Minuten nicht überschreiten.

1. Versuchsansatz

Für den ersten Versuchsansatz werden 1 g chloromethyliertes Polymer P 130198 MN V, suspendiert in 40 mL eines 1:1-Gemisches von TEA und Ethanol, verwendet. Zunächst wird das Reaktionsgemisch für 10 Minuten mit einer Leistung von 15 % behandelt (90 W). Man stellt nur eine geringe Erwärmung des Reaktionsgemisches auf ca. 40 °C fest, wobei es nicht zum Sieden kommt. Danach wird die Leistung auf 25 % erhöht (150 Watt). Die Reaktionszeit beträgt jetzt 30 Minuten. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich ohne zu sieden auf 50 °C. Nach den insgesamt 45 Minuten Reaktionszeit treten bereits merkliche Verluste an Ethanol auf. Beim Versuch, die Leistung auf 33 % zu steigern (200 W), tritt innerhalb weniger Sekunden ein Siedeverzug auf, bei dem ein großer Teil der Reaktionsmischung verloren geht. Das verbleibende Polymer wird aufgearbeitet, wobei die Restmenge gerade zur Bestimmung der Kapazität ausreicht.

Die Bestimmung der Kapazität des Materials P 130198 MN V TEA 5 liefert einen Wert von $Q = 190 \mu\text{Mol/g}$. Es besitzt damit etwa 29 % der Kapazität des Referenzmaterials P 130198 MN V TEA 1 ($670 \mu\text{Mol/g}$). Die bei diesem Versuch erreichte Austauschkapazität zeigt das Potential der Mikrowellenanregung für die Aminierung. Zwar ist die Kapazität des Materials P 130198 MN V TEA 5 um 70 % geringer als diejenige des Referenzaustauschers, jedoch beträgt die Reaktionszeit mit 45 Minuten nur etwa 3 % des normalen Zeitbedarfes bei externer Anregung (24 h).

Für den geringen Umsatz kann die inhomogene Energieverteilung in der Reaktionsmischung verantwortlich gemacht werden. Die Mikrowellen werden im Bereich des Sichtfensters stark fokussiert in das Reaktionsgefäß eingekoppelt, so daß zunächst nur der untere Teil des Ansatzes bestrahlt wird. Durch die hohe Viskosität des Reaktionsgemisches erfolgt nahezu keine Konvektion, wodurch zum einen nur ein Teil des Gemisches reagieren kann. Zum anderen kommt es wegen der fehlenden Konvektion nicht zu einem Wärmeausgleich, so daß Siedeverzüge auftreten können.

2. Versuchsansatz

Für den zweiten Aminierungsansatz werden zwei verfahrenstechnische Veränderungen vorgenommen, um die während des ersten Ansatzes aufgetretenen Probleme zu beheben. Durch die Verwendung eines KPG-Rührers kann die Konvektion und damit der Wärmeausgleich im Reaktionsgemisch verbessert werden. Der für die Mikrowellenapparatur vorgesehene Rührer wird fest in die Teflon-Verschlußkappe eingespannt, wobei der Rührvorgang durch Drehen des Reaktionsgefäßes mit Hilfe eines Keilriemens erfolgt. Diese Anordnung limitiert die Rührgeschwindigkeiten sehr stark. Für den 2. Versuchsansatz wird die maximal mögliche Geschwindigkeit von 20 U/min gewählt.

Eine weitere Maßnahme zur Verhinderung von Siedeverzügen ist die stufenweise Anhebung der Intensität der Mikrowelle, so daß sich das Reaktionsgemisch langsamer erwärmen kann und nicht sofort der vollen Leistung ausgesetzt ist. Das verwendete Leistungsprogramm ist in Tabelle 6-27 dargestellt, wobei die maximale Reaktionszeit auf 20 Minuten begrenzt wird. Die maximale Leistung beträgt nun 300 W. Man verwendet 1 g P 130198 MN V und 40 mL eines 1:3-Gemisches von TEA und Ethanol, um die Viskosität des Reaktionsgemisches zu vermindern.

Tabelle 6-27.

Zeitlicher Verlauf der Mikrowellenintensität für den 2. Aminierungsansatz.

Zeit / min	0 – 1	1 – 2	2 – 5	5 – 10	10 – 20
Leistung / %	10	20	33	40	50
Leistung / W	60	120	200	240	300

Alle getroffenen Veränderungen können auch in diesem Fall einen Siedeverzug nicht verhindern, welcher explosionsartig nach 8,5 Minuten bei einer Innentemperatur von 50 °C auftritt. Dabei kommt es zum Verlust des größten Teiles des eingesetzten Polymers. Mit der verbleibenden Restmenge ist eine Kapazitätsbestimmung nicht mehr möglich.

Trotz des Einsatzes eines Rührers ist der Wärmeausgleich in der Reaktionsmischung nicht ausreichend, um eine lokale Überhitzung zu verhindern. Die Verwendung eines externen Rührers mit höherer Umdrehungszahl ist aber aus technischen Gründen nicht zu realisieren. Die Viskosität der Reaktionsmischung, die durch das suspendierte Polymer zusätzlich erhöht wird, ist auch bei dem hier verwendeten Gemisch von Ethanol und TEA noch zu groß. Sie ist aber gleichzeitig zu gering, um die Sedimentation des Polymers am Gefäßboden zu verhindern, womit die Wahrscheinlichkeit eines Siedeverzuges begünstigt wird.

Da für weitere Untersuchungen kein chloromethyliertes Polymer P 130198 MN V mehr zur Verfügung steht, kann zusammenfassend festgestellt werden, daß die Durchführung der Aminierung mittels Mikrowellenanregung in Ansätzen das Potential besitzt, eine Alternative zur konventionellen Reaktionsführung zu werden. Die Frage, ob sie nach Lösung aller technischen Probleme (Rührer) tatsächlich effektiver sein wird als die klassische Aminierung, ist an dieser Stelle nicht zu beantworten. Wenn unter Vergleichsbedingungen höhere Umsätze erreicht werden können, so wird dies dadurch eingeschränkt, daß die bislang verfügbaren Geräte nur für Synthesen in kleinerem Maßstab geeignet sind. Die Aminierung von größeren Polymermengen, z.B. 10 g oder mehr, kann mit der klassischen Reaktionsführung ohne Einschränkungen durchgeführt werden. Bei den gängigen Mikrowellenapparaturen ist dies nicht möglich.

6.5.4 Herstellung von dendrimeren Anionenaustauschern

Die bisher in den Kapitel 6.5.1 bis 6.5.3 durchgeführten Versuche zur Steigerung des Umsatzes der Aminierung haben im Vergleich zur klassischen Verfahrensweise keine entscheidenden Verbesserungen erbracht. Lediglich durch den Austausch des Standardlösemittels Ethanol gegen das aprotische Acetonitril konnte unter Vergleichsbedingungen eine Steigerung der Ausbeute um etwa 10 % erreicht werden (vergl. Kapitel 6.5.2).

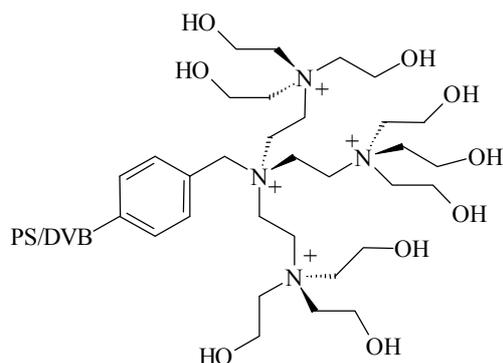
Insbesondere die Herstellung der chromatographisch interessanten Anionenaustauscher mit stark polaren TEA-Gruppen bereitet große Probleme, wenn eine sehr hohe Austauschkapazität gefordert ist. Da durch die Variation der Reaktionsbedingungen während der Aminierung keine wesentlichen Fortschritte erzielt werden konnten, muß nach alternativen Wegen gesucht werden, um stark polare Anionenaustauscher sehr hoher Kapazität zu synthetisieren.

Die in Kapitel 3.5.2 vorgestellten dendrimeren oder kaskadenförmigen Anionenaustauscher bieten genau diese Möglichkeit [124,125]. Bei ihnen kann eine sehr hohe Austauschkapazität dadurch erreicht werden, daß die ursprünglich vorhandenen funktionellen Gruppen chemisch modifiziert werden und so selbst Ankergruppen für weitere funktionelle Gruppen bilden. Damit kann eine sukzessive Steigerung der Kapazitäten erreicht werden.

Für die Herstellung der sogenannten Ballon-Strukturen (Abbildung 3-27) geht man von einem chloromethylierten Polymer aus, welches mit TEA aminiert wird. Der Aufbau der dendrimeren Strukturen erfolgt durch die Wiederholung der folgenden beiden Verfahrensschritte:

- Tosylierung der OH-Gruppen des TEA mit p-Toluolsulfonsäurechlorid
- Austausch der Tosylat-Gruppen durch TEA in einer Aminierung

Führt man diese Synthesesequenz einmal durch, so erhält man die in Abbildung 6-27 gezeigte Struktur.

**Abbildung 6-27.**

Dendrimerer Anionenaustauscher mit Ballon-Struktur, basierend auf einem Anionenaustauscher mit TEA-Funktionalität [124,125].

Da aus einer funktionellen Gruppe wegen der vorhandenen Hydroxyl-Gruppen drei neue Funktionalitäten erzeugt werden, vervierfacht sich unter der Annahme eines vollständigen Umsatzes die Austauschkapazität. Führt man die Synthesesequenz nochmals durch, so sind theoretisch dreizehn (!) positive Ladungen möglich. Das Wachstum der Ballonstruktur ist zwar begrenzt, jedoch wird deutlich, daß schon nach zweifacher Wiederholung der Synthesesequenz Anionenaustauscher mit sehr hohen Kapazitäten hergestellt werden können, die zudem die stark polaren TEA-Funktionalitäten enthalten.

Im folgenden wird untersucht, ob sich diese Synthesestrategie, die schon erfolgreich bei gelartigen PS-DVB-Copolymeren (2 % DVB) durchgeführt wurde, auch auf hochquervernetzte Copolymere anwenden läßt und somit hochkapazitive TEA-Anionenaustauscher hergestellt werden können. Die Durchführung der Synthesen orientiert sich an der Literatur [124,125].

Als Ausgangsmaterial dient das chloromethylierte Polymer P 130198 MN V mit einem maximalen Gehalt an Chloromethylgruppen von 5150 $\mu\text{Mol/g}$. Es wird zunächst mit TEA aminiert, wobei als Lösemittel ein Gemisch aus jeweils 20 mL Acetonitril und Dichlormethan (DCM) verwendet wird. Zwar konnte in Kapitel 6.5.2 gezeigt werden, daß Acetonitril allein höhere Umsätze liefert, jedoch sind in diesem Fall nicht die absoluten Kapazitäten von Relevanz, sondern die relative Zunahme der Kapazität nach der ersten Synthesesequenz.

Der resultierende Anionenaustauscher P 130198 MN V TEA 5 hat mit 390 $\mu\text{Mol/g}$ eine etwas höhere Kapazität als das unter identischen Bedingungen hergestellte Material P 130198 MN V TEA 3 (380 $\mu\text{Mol/g}$). Die relative Streuung beider Werte beträgt damit etwa 2 %. Für die nachfolgende Tosylierung und Aminierung gelten die in Tabelle 6-28 genannten Bedingungen. Die Ansatzberechnung für die Tosylierung ist so gewählt, daß das p-Toluolsulfonsäurechlorid bezogen auf die Zahl der vorhandenen OH-Gruppen in deutlichem Überschuß vorliegt.

Tabelle 6-28.

Reaktionsbedingungen für die Tosylierung des Polymers P 130198 MN V TEA 5 und die Aminierung mit TEA.

Parameter	Einstellung / Wert
Polymer P 130198 MN TEA 5	2,5 g
p-Toluolsulfonsäurechlorid	5,72 g (0,03 Mol)
Pyridin (Lösemittel und Base)	100 mL (0,495 Mol)
Reaktionszeit	24 h
Reaktionstemperatur	100 °C (Thermostat)
Lösemittel für die Aminierung	40 mL $\text{CH}_3\text{CN}:\text{DCM} = 1:1$
Menge an TEA	40 mL
Aminierungsbedingungen	24 h Rückfluß

Während das Reaktionsgemisch zu Beginn der Tosylierung noch hellgelb gefärbt ist, schlägt die Farbe nach einigen Stunden Reaktionszeit in ein dunkles Braun um. Dies ist ein Zeichen für die mangelnde thermische Stabilität des Pyridins. Die Zersetzungsprodukte des Pyridins lassen sich auch nach intensivem Waschen des Polymers mit verschiedenen Lösemitteln unterschiedlicher Polarität nur schwer entfernen. Am effektivsten ist aber die Verwendung von 2 Mol/kg HCl, da die Zersetzungsprodukte ebenfalls Stickstoff enthalten und so in ihrer protonierten Form als Kationen entfernt werden können.

Nach der anschließenden Aminierung beobachtet man für den nun dendrimeren Anionenaustauscher P 130198 MN V D I eine Austauschkapazität von 1483 $\mu\text{Mol/g}$. Daraus können zwei entscheidende Schlußfolgerungen abgeleitet werden. Zum einen ist die Reaktionsführung auf hochquervernetzte PS-DVB-Copolymere übertragbar, zum anderen zeigt die erzielte Austauschkapazität, daß die Hydroxyl-Gruppen in den TEA-Funktionalitäten fast quantitativ umgesetzt wurden. Die theoretische Austauschkapazität beträgt 1520 $\mu\text{Mol/g}$, womit ein Umsatz von 98 % erreicht wurde. Erstaunlich ist insbesondere, daß die Tosylierung der OH-Gruppen des TEA im Vergleich zu der der OH-Gruppen des HEMA-DVB-Copolymers P 021298 mit exzellenten Ausbeuten abläuft (vergl. Kapitel 6.4.2).

Um sicherzustellen, daß die hohe Austauschkapazität nicht durch adsorbierte Zersetzungsprodukte des Pyridins verursacht werden, die eine schwach basische Charakteristik besitzen sollten, wird eine entsprechende Trennsäule mit einem 80 mMol/kg NaOH-Eluenten bei einer Flußrate von 1 mL/min betrieben. Während das extrem niedrigaffine Fluorid die Trennstrecke noch nach 6 Minuten verläßt, kann Chlorid auch nach 90 Minuten nicht eluiert werden. Damit kann gezeigt werden, daß das Packungsmaterial auch bei hohen pH-Werten seine Kapazität behält.

Mit dem Material P 130198 MN V D I wird keine zweite Synthesesequenz durchgeführt, da bei einer wiederholten Tosylierung in Pyridin noch mehr Zersetzungsprodukte auf dem Polymer adsorbieren, was sich mit hoher Wahrscheinlichkeit negativ auf die Anwendung in der HPLC auswirkt.

Pyridin kann durch die starke Base 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) ersetzt werden, welches im Gegensatz zu Pyridin als Feststoff vorliegt, was die Verwendung eines Lösemittels notwendig macht, wozu üblicherweise Dichlormethan (DCM) verwendet wird [165]. Durch den niedrigen Siedepunkt des DCM kann die Reaktionstemperatur während der Tosylierung aber nur noch maximal 38 °C betragen. Da DMAP bei diesen Bedingungen völlig stabil ist, kann die Synthesesequenz nun zweifach wiederholt ausgeführt werden. Wie bei der ersten Synthesesequenz geht man von dem Polymer P 130198 MN V TEA 5 ($Q = 390 \mu\text{Mol/g}$) aus. Die modifizierten Synthesebedingungen für das Polymer P 130198 MN V D II sind in Tabelle 6-29 aufgeführt. Wiederum liegen sowohl DMAP und p-Toluolsulfonsäurechlorid als eigentliches Reagenz in ausreichendem Überschuß vorliegen.

Tabelle 6-29.

Reaktionsbedingungen für die wiederholte Tosylierung und Aminierung des Polymers P 130198 MN V TEA 5 zur Herstellung des dendrimeren Anionenaustauschers P 130198 MN V D II.

Parameter	Einstellung / Wert
Polymer P 130198 MN V TEA 5	2,5 g
p-Toluolsulfonsäurechlorid	
1. Sequenz	5,72 g (0,03 Mol)
2. Sequenz	17,2 g (0,09 Mol)
4-Dimethylaminopyridin (Base)	
1. Sequenz	1,50 g (0,012 Mol)
2. Sequenz	6,50 g (0,036 Mol)
Dichlormethan (Lösemittel)	jeweils 60 mL
Reaktionszeit	24 h
Reaktionstemperatur	38 °C (Rückfluß)
Lösemittel für die Aminierung	40 mL $\text{CH}_3\text{CN}:\text{DCM} = 1:1$
Menge an TEA	40 mL
Aminierungsbedingungen	24 h Rückfluß (80 °C)

Nach der zweifach wiederholten Synthesesequenz ergibt sich eine Austauschkapazität des Polymers P 130198 MN V D II von nur 404 $\mu\text{Mol/g}$. Dies bedeutet, daß keine Reaktion stattgefunden haben kann. Da DMAP eine stärkere Base ist als Pyridin, muß die nicht vorhandene Reaktivität auf die niedrigen Reaktionstemperaturen zurückgeführt werden. Für das Lösemittel Dichlormethan kann allerdings kein höhersiedender Ersatz gefunden werden. Schon im höheren Homologen 1,2-Dichlorpropan sind sowohl DMAP als auch p-Toluolsulfonsäurechlorid deutlich schwerer löslich.

Es kann festgehalten werden, daß die Synthese dendrimerer Anionenaustauscher zu diesem Zeitpunkt die einzige Möglichkeit darstellt, Materialien mit den stark polaren TEA-Funktionalitäten auch in hoher Kapazität herzustellen. Die Tosylierung und die anschließende Aminierung der TEA-Gruppen eines Ausgangspolymers läuft quantitativ ab, solange für die Tosylierung Pyridin als Base und Lösemittel eingesetzt wird. Zwar tritt teilweise eine Zersetzung des Pyridins ein, der negative Einfluß der Abbauprodukte auf die Chromatographie ist aber erst noch zu beweisen.

6.6 Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Modifizierungsreaktionen

Bei der Herstellung von Anionenaustauschern ist die Reproduzierbarkeit der Synthesen von größter Bedeutung. Dies gilt nicht nur unter kommerziellen Gesichtspunkten für einen größeren Maßstab, sondern vor allem für kleine Chargen von Austauschern, die für spezielle Trennprobleme konzipiert sind. Dabei sind neben der Reproduzierbarkeit der Austauschkapazität unter Wiederholbedingungen insbesondere auch die chromatographischen Parameter der entsprechenden Trennsäulen wie Retentionszeiten oder Selektivitäten von Interesse.

Durch die vielfältigen Erfahrungen bei der Synthese von Anionenaustauschern in der Literatur [23,75,88,113,114] und im Rahmen dieser Arbeit ist zu vermuten, daß sich Packungsmaterialien trotz des gleichen Syntheseweges und nahezu identischer Austauschkapazität in ihrem Retentionsverhalten unterscheiden können, so daß jeder Reaktionsansatz für sich als Batch-Versuch zu bewerten ist.

In der Literatur finden sich nur wenige Hinweise auf die Reproduzierbarkeit der Synthese von Ionenaustauschern für die HPLC. Zwar mangelt es nicht an Publikationen, in denen die Herstellung einer Vielzahl neuer stationärer Phasen präsentiert wird [123,129], jedoch werden keinen Angaben über die Reproduzierbarkeit der Synthesen gemacht. Meist handelt es sich um Materialien, die nur in kleinen Mengen hergestellt werden.

Fritz und Mitarbeiter geben in ihren Arbeiten zur Herstellung von chloromethylierten, niederkapazitiven Anionenaustauschern auf der Basis von XAD-Polymeren an, daß sich die Austauschkapazitäten der Materialien sehr genau und reproduzierbar anhand der Reaktionsdauer oder der verwendeten Reagenzmengen steuern lassen [49,166]. Es fehlen aber Zahlen, die die getroffenen Aussagen belegen können. Ebenso werden keine Angaben über das chromatographische Verhalten der unter Wiederholbedingungen hergestellten Packungsmaterialien gemacht.

Von der Herstellung von Kationenaustauschern via Sulfoacylierung mit ω -Chlorpropionsäurechlorid ist bekannt, daß die Unpräzision der Kapazitäten unter Wiederholbedingungen für $n = 3$ Versuche bei etwa 5 % liegt, wenn man sich nicht im Sättigungsbereich der Reaktion befindet [23]. Ob diese drei Kationenaustauscher auch vergleichbare chromatographische Eigenschaften besitzen, ist aber nicht bekannt.

Um diese Informationslücke zu schließen, wird im folgenden die Reproduzierbarkeit der Synthese von Anionenaustauschern via Acylierung mit Brombuttersäurechlorid auf der Basis des Polymers P 130198 und anschließender Aminierung mit Dimethylethanolamin (DMEA) untersucht. Die Acylierung wird gewählt, da sich die Reaktion vergleichsweise einfach durchführen läßt. Außerdem können die hier gemachten Ergebnisse so mit denen der Arbeit von Klingenberg verglichen werden [23], der ebenfalls eine Acylierungsreaktion anwendete. Es ist davon auszugehen, daß die hier

erhaltenen Ergebnisse auf andere Funktionalisierungstypen wie Chloromethylierung oder Alkylierung mit ω -Bromalkenen übertragen werden können, da sich diese Reaktionstypen in der Durchführung prinzipiell nur wenig unterscheiden.

Als Basissubstrat wird das Polymer P 130198 verwendet. Die Reaktionskontrolle erfolgt über die eingesetzte Menge an Brombuttersäurechlorid als limitierenden Faktor. Aufgrund der Reaktivität des Brombuttersäurechlorids am Polymer P 130198, die mit den Reaktivitäten am Polymer P 150497 vergleichbar sind (vergl. Kapitel 6.2.3.2), werden die Reaktionsbedingungen so gewählt, daß mittlere Austauschkapazitäten im Bereich zwischen 250 und 300 μMol pro Trennsäule erreicht werden. Diese Maßnahme ist erforderlich, da im Sättigungsbereich der Reaktion, der hier bei Kapazitäten von etwa 500 $\mu\text{Mol/Trennsäule}$ liegt, die Unpräzision sehr gering sein muß, da das Funktionalisierungsreagenz im deutlichen Überschuß vorliegt.

Um statistisch gesicherte Aussagen treffen zu können, werden $n = 6$ Synthesen durchgeführt, wobei die Reaktionsbedingungen so genau wie möglich eingehalten werden müssen.

Die chromatographischen Kenndaten der aus den Acylierungsreaktionen resultierenden Trennsäulen werden unter identischen Bedingungen ermittelt.

6.6.1 Erste Versuchsreihe

Die präparativen Bedingungen für die erste Versuchsreihe zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit sind in Tabelle 6-30 zusammengestellt. Die Reaktionen werden in jeweils 2 parallelen Ansätzen wie im Anhang beschrieben durchgeführt (vergl. Kapitel 11.3.3).

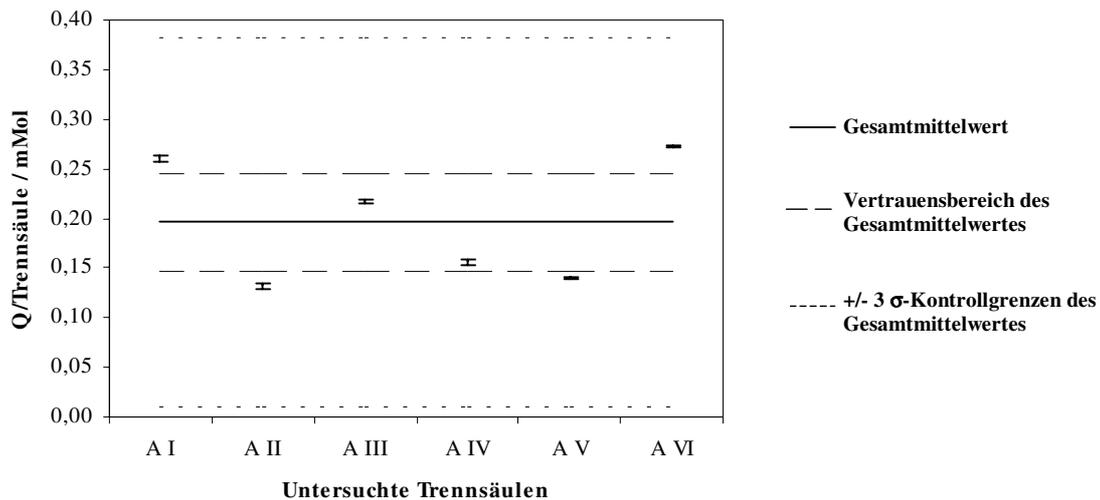
Tabelle 6-30.

Präparative Bedingungen zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Herstellung von Anionenaustauschern via Acylierung mit Brombuttersäurechlorid und Aminierung mit Dimethylethanolamin (DMEA). Es werden $n = 6$ Reaktionen durchgeführt.

Parameter	Einstellung / Wert
Rohpolymer P 130198	2 g
Brombuttersäurechlorid	0,375 g (0,002 Mol)
Aluminium-(III)-chlorid (Kat.)	0,300 g (0,0023 Mol)
Dichlormethan (Lösemittel)	40 mL
Reaktionszeit	6 h
Reaktionstemperatur	35 °C
Aminierungsgemisch (DMEA:EtOH = 1:1)	jeweils 80 mL
Aminierungsbedingungen	24 h Rückfluß
Bezeichnung der fertigen Austauscher	P 130198 MN II A I – VI DEMA

Die fertigen Anionenaustauscher werden nach der Vorschrift in Kapitel 11.3 sedimentiert und in Trennsäulen der Dimension 125 x 4 mm ID gefüllt. Dabei liegen die beim Packen auftretenden Staudrücke zwischen 12 und 15 MPa, die korrespondierenden Flußraten schwanken jedoch in Abhängigkeit vom Packungsmaterial zwischen 3,5 und 5,7 mL/min.

Die graphische Darstellung der Kapazitäten der Trennsäulen P 130198 MN II A1 DMEA bis A6 DMEA in Abbildung 6-28 entspricht dabei den sogenannten x-s-Karten zur Prozeßkontrolle [137]. Dabei sind neben dem Gesamtmittelwert auch das entsprechende Koinfidenzintervall sowie die Kontrollgrenzen des Gesamtmittelwertes gezeigt.

**Abbildung 6-28.**

Austauschkapazitäten der Trennsäulen P 130198 MN II A I bis A VI DMEA mit dem entsprechenden Koinfidenzintervall ($P = 0,95;3$) der Kapazitätsbestimmungen. Zusätzlich sind der Gesamtmittelwert, das Koinfidenzintervall ($P = 0,95;6$) und die $\pm 3\sigma$ -Kontrollgrenzen des Gesamtmittelwertes dargestellt. Die Darstellung entspricht einer x-s-Karte zur Prozeßkontrolle [137].

Es sind deutlich die großen Schwankungen um den Gesamtmittelwert von 0,197 mMol pro Trennsäule erkennbar, welche sich zwischen 0,132 (A II) und 0,272 (A VI) mMol bewegen. Dagegen sind die Fehler der Kapazitätsbestimmungen (Fehlerbalken) mit maximal 2 % zu vernachlässigen. Die Kapazitäten streuen unregelmäßig um den Gesamtmittelwert, so daß ein systematischer Fehler ausgeschlossen werden kann. Alle Werte liegen zwar innerhalb des Kontrollbereiches von $\pm 3\sigma$ um den Gesamtmittelwert, jedoch muß dies aufgrund des geringen Umfanges des Datenmaterials zwangsläufig der Fall sein. Der Kontrollbereich ist mit einem Umfang von über 0,372 mMol ($\sigma = 0,062$ mMol) inakzeptabel groß. Die relative Unpräzision der Austauschkapazitäten der untersuchten Trennsäulen beläuft sich dementsprechend auf 31,55 %.

Da während des Füllens der Trennsäulen sehr unterschiedliche Staudrücke und Flußraten auftraten, ist zu vermuten, daß die großen Schwankungen der Kapazitäten durch verschiedene Füllmengen verursacht werden. Die Trennsäulen werden daher entleert und die Kapazitäten auf die enthaltene Menge an Packungsmaterial bezogen. Wie Tabelle 6-31 zeigt, enthalten die Trennsäulen bei einer relativen Streuung von 4,28 % im Mittel 0,66 g Polymer.

Tabelle 6-31.

Kapazitäten der Packungsmaterialien P 130198 MN II A I bis A VI DMEA.

Bezeichnung	Q/Trennsäule / mMol	Säulinhalt / g	Q/g / mMol
P 130198 MN II A I DMEA	0,261	0,681	0,383
P 130198 MN II A II DMEA	0,132	0,651	0,202
P 130198 MN II A III DMEA	0,218	0,672	0,324
P 130198 MN II A IV DMEA	0,156	0,606	0,257
P 130198 MN II A V DMEA	0,142	0,678	0,209
P 130198 MN II A VI DMEA	0,273	0,669	0,408
Mittelwert	0,197	0,660	0,297
SD	0,062	0,028	0,086
RSD / %	31,55	4,28	28,96

Die unterschiedlichen Füllmengen der Trennsäulen haben keinen Einfluß auf die tatsächlichen Kapazitäten der Austauscher. Die Unpräzision der Kapazitäten pro Gramm Packungsmaterial ist mit fast 29 % praktisch genauso groß wie die der Kapazitäten der Trennsäulen.

Auf eine chromatographische Charakterisierung der Materialien P 130198 MN II A I bis A VI DMEA muß an dieser Stelle verzichtet werden, da sie wegen der sehr unterschiedlichen Kapazitäten nicht sinnvoll erscheint.

Die Gründe für die hohe Unpräzision der Kapazitäten kann in schwankenden bzw. nicht bekannten Wassergehalten der Reagenzien oder des Basispolymers liegen. Wie auch in Kapitel 6.6.2 deutlich wird, kann die Aminierung bei der Ursachenforschung vernachlässigt werden, da die Unpräzision dieses Schrittes im Vergleich zu der Einführung der Ankergruppen sehr klein ist.

Mittels Wasserbestimmung nach Karl Fischer kann gezeigt werden, daß sowohl das verwendete Lösemittel Dichlormethan als auch das Polymer P 130198 Wassergehalte von unter 0,01 % aufweisen [167]. Die Wassergehalte des Brombuttersäurechlorids und des Katalysators AlCl_3 werden nicht bestimmt. Wasserfreies Aluminiumchlorid ist aber stark hygroskopisch, so daß während des Abwiegens selbst bei schneller Arbeitsweise bereits ein Teil des Katalysators durch Luftfeuchtigkeit deaktiviert wird, was die effektive Menge an Katalysator vermindert. Dies kann durch den Einsatz einer deutlich überstöchiometrischen Menge verhindert werden, wobei man davon ausgeht, daß so genug aktiver Katalysator für die Umsetzung zur Verfügung steht.

Der zweite entscheidende Grund für die mangelnde Präzision der Synthese liegt in der Handhabung der sehr geringen Mengen an Brombuttersäurechlorid von nur 0,375 g. Üblicherweise werden flüssige Reagenzien über die Masse und nicht volumetrisch abgemessen, um Pipettenfehler zu vermeiden. Bei den hier zu verwendenden Mengen kommt es dabei allerdings trotz sorgfältiger Arbeitsweise zu Abweichungen von der Soll-Einwaage, die sich direkt auf den Funktionalisierungsgrad der betreffenden Anionenaustauscher auswirkt. Daher sollte sich die Präzision der Acylierung verbessern lassen, wenn die sehr kleinen Mengen an Brombuttersäurechlorid volumetrisch mit Hilfe der sehr präzisen Eppendorf-Pipetten abgemessen werden. Es wird angenommen, daß der Fehler der Pipetten dabei wesentlich kleiner ist als derjenige beim Einwiegen des Reagenzes.

6.6.2 Zweite Versuchsreihe

In einer zweiten Versuchsreihe wird nun versucht, die Präzision der Acylierung durch die in Kapitel 6.6.1 vorgeschlagenen Verbesserungen bei der Reaktionsführung zu erhöhen. Die Dosierung des Brombuttersäurechlorids erfolgt nun volumetrisch mit Hilfe einer Eppendorfpipette. Der Katalysator wird in deutlichem molaren Überschuß eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen entsprechen dabei im wesentlichen Tabelle 6-30, wobei folgende Modifikationen vorgenommen werden:

- Eingesetzte Menge an Polymer: 1,5 g
- Eingesetzte Menge an Katalysator: 1,0 g (0,008 Mol)
- Eingesetzte Menge an Brombuttersäurechlorid: 0,25 mL (0,002 Mol)

Die im Rahmen der zweiten Versuchsreihe hergestellten Anionenaustauscher tragen die Bezeichnung P 130198 MN II B I DMEA bis B VI DMEA. Abbildung 6-29 faßt die erreichten Kapazitäten der Trennsäulen graphisch als x-s-Kontrollkarte zusammen.

Wie man in Abbildung 6-29 erkennt, beträgt die mittlere Kapazität aller sechs Trennsäulen 0,266 mMol. Sie ist höher als in der ersten Versuchsreihe, weil unter anderem weniger Rohpolymer und mehr Katalysator eingesetzt wurden. Die relative Streuung (Unpräzision) beträgt nur noch 2,9 % und verringert sich damit um den Faktor 10. Mit einer Ausnahme liegen alle Kapazitäten innerhalb des Koinfidenzintervalls des Gesamtmittelwertes, welches mit 0,012 mMol etwa um den Faktor 30 kleiner ist als in der ersten Versuchsreihe. Auch der Kontrollbereich um den Gesamtmittelwert (+/- 3σ) verringert sich mit 0,046 mMol ($\sigma = 0,007$ mMol) um den Faktor 8.

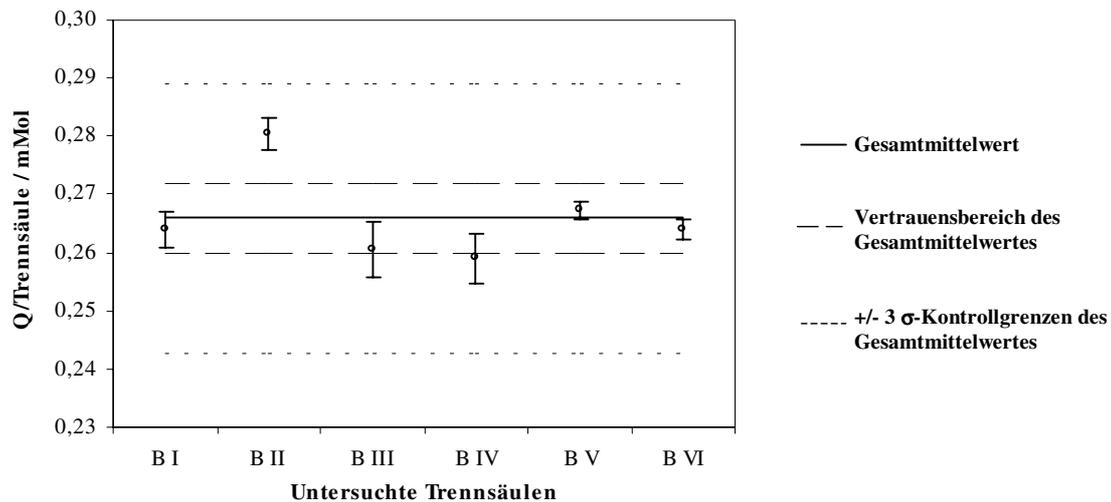


Abbildung 6-29.

x-s-Kontrollkarte der Kapazitäten der Trennsäulen P 130198 MN II B I bis B VI DMEA.

Die Kapazität der Trennsäule P 130198 MN II B II DMEA ist mit 0,281 mMol deutlich höher als die der anderen Trennsäulen. Es liegt der Verdacht eines Ausreißers nahe. In der Tat läßt sich diese Trennsäule mit dem Test nach Grubbs [127] statistisch eindeutig als Ausreißer nachweisen, wenn man für $n = 6$ ein Signifikanzniveau von $P = 0,95$ zugrunde legt. Ohne Berücksichtigung der Trennsäule P 130198 MN II B II DMEA liegt die durchschnittliche Kapazität bei 0,263 mMol. Das Konfidenzintervall verringert sich auf 0,005 mMol. Die relative Standardabweichung als Maß für die Unpräzision unter Wiederholbedingungen beträgt unter Berücksichtigung der verbleibenden fünf Trennsäulen nur noch 1,2 %.

Die nach Entleeren der Trennsäulen berechneten Kapazitäten pro Gramm Packungsmaterial sind in Tabelle 6-32 dargestellt. Die Unpräzision der spezifischen Kapazitäten liegt unter Berücksichtigung aller Trennsäulen bei 3,9 % und ist damit etwas höher als die der Kapazitäten der Trennsäulen.

Tabelle 6-32.

Kapazitäten der Packungsmaterialien P 130198 MN II B I bis B VI DMEA.

Bezeichnung	Q/Trennsäule / mMol	Säuleninhalt / g	Q/g / mMol
P 130198 MN II B I DMEA	0,264	0,673	0,392
P 130198 MN II B II DMEA	0,281	0,661	0,425
P 130198 MN II B III DMEA	0,260	0,677	0,384
P 130198 MN II B IV DMEA	0,259	0,654	0,396
P 130198 MN II B V DMEA	0,267	0,648	0,412
P 130198 MN II B VI DMEA	0,264	0,680	0,389
Mittelwert	0,266	0,665	0,400
SD	0,007	0,013	0,016
RSD / %	2,90	1,94	3,92

Die Daten verdeutlichen, daß die Friedel-Crafts-Acylierung von PS-DVB-Copolymeren mit Brombuttersäurechlorid eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Austauschkapazitäten erlaubt, wenn bestimmte verfahrenstechnische Rahmenbedingungen eingehalten werden. Die Unpräzision ist im vorliegenden Fall mit 2,9 % als sehr gering zu bezeichnen und damit kleiner als der von Klingenberg beobachtete Wert von 5 % für drei Wiederholungen ($n = 3$) bei der Herstellung von Kationenaustauschern via Acylierung mit Chlorpropionsäurechlorid [23]. Allerdings ist zu beachten, daß den Ergebnissen dieser Arbeit ein größeres Datenmaterial zugrunde liegt ($n = 6$).

Es ist davon auszugehen, daß die vorliegenden Daten für die Präzision der Funktionalisierung von PS-DVB-Copolymeren auch auf andere Reaktionen übertragen werden können, solange das Funktionalisierungsreagenz der limitierende Faktor ist.

Bei der Chloromethylierung nach Hauptmann et al., bei der mit Dimethoxymethan, Sulfurylchlorid und Chlorsulfonsäure drei Reagenzien eingesetzt werden, ist dies etwas problematischer, da die Reaktivität nicht nur vom Sulfurylchlorid und der Chlorsulfonsäure abhängig ist, sondern von deren molarem Verhältnis zueinander. Aufgrund des Mechanismus dieser Reaktion (vergl. Abbildung 3-11) ist zudem nicht bekannt, wie hoch der Bildungsgrad des intermediär entstehenden Reagenzes Chloromethylmethylether (CMME) ist. Durch die Automatisierung dieser Reaktion mit Hilfe eines automatischen Dosiersystems sollte sich aber auch hier eine sehr gute Präzision erreichen lassen (vergl. Kapitel 6.7).

6.6.2.1 Chromatographische Charakterisierung der Packungsmaterialien

Die nur geringen Abweichungen der Kapazitäten der im Rahmen der zweiten Versuchsreihe hergestellten Trennmateriale erlaubt deren chromatographische Charakterisierung unter Vergleichsbedingungen. Dabei soll untersucht werden, ob Unterschiede im Trennverhalten auftreten, die nicht durch die Differenzen der Kapazitäten erklärt werden können. Dies betrifft vor allem die Retentionsfaktoren und Selektivitäten. Andere Parameter wie die Trennleistung sind vor allem von der Güte der Packung abhängig und werden für die hier untersuchten Materialien weniger durch die Kapazität bestimmt. Dennoch können so Aussagen darüber getroffen werden, wie vergleichbar sich die Austauscher nahezu identischer Kapazität packen lassen.

Bei den Vergleichsmessungen werden alle sechs Trennsäulen berücksichtigt. Die Austauschkapazitäten der Trennsäulen P 130198 MN II B I DMEA bis B VI DMEA entsprechen den in Tabelle 6-32 dargestellten Werten. Der Vergleich der Trennsäulen erfolgt unter identischen chromatographischen Bedingungen (siehe Tabelle 6-33).

Tabelle 6-33.

Bedingungen für den chromatographischen Vergleich der Trennsäulen P 130198 MN II B I DMEA bis B VI DMEA.

Parameter	Einstellung / Wert
Elutionssystem	0,3 mMol/kg HClO ₄ 30 mMol/kg NaOH 10 mMol/kg Na ₂ CO ₃
Flußrate	1 mL/min
Detektion	Leitfähigkeitsdetektion nach chemischer Suppression
Suppressor	Anion-Micromembran-Suppressor AMMS II
Regenerant	25 mMol/kg H ₂ SO ₄
Grundleitfähigkeit	150 - 156 µS/cm
Meßbereich	200 µS/cm
Fullscale	40 µS/cm

Unter den vorliegenden chromatographischen Bedingungen sind die acht untersuchten Anionen nicht basisliniengetrennt, was aber aufgrund der Aufgabenstellung unerheblich ist. Alle Anionen werden in Einzel- oder Multistandards so bestimmt, daß keine Peaküberlagerungen auftreten. Für jede Trennsäule werden pro Parameter und Anion drei Parallelbestimmungen durchgeführt.

Abbildung 6-30 zeigt das Selektivitätsverhalten der Trennsäulen am Beispiel der Trennsäule P 130198 MN II B III DMEA.

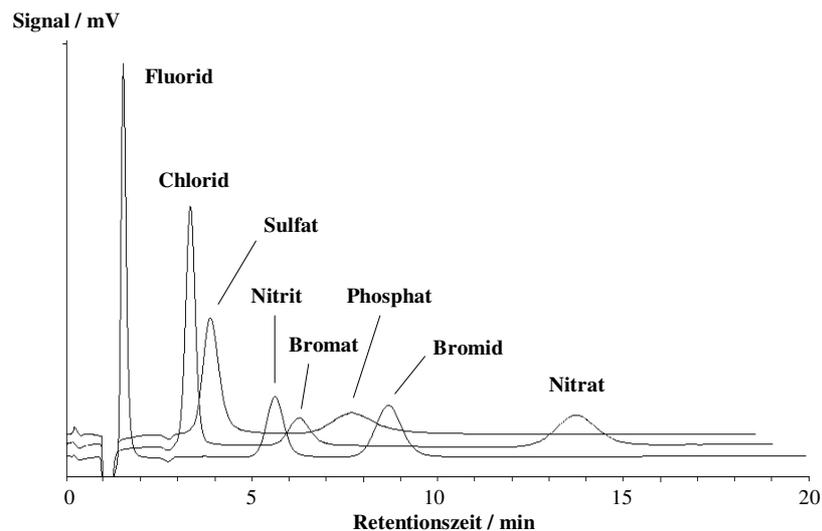


Abbildung 6-30.

Selektivitätsverhalten der Trennsäulen P 130198 MN II B1 bis B6 DMEA. Dargestellt sind überlagerte Chromatogramme der Trennsäule P 130198 MN II B3 DMEA. Chromatographische Bedingungen siehe Tabelle 6-32. Analytgehalte jeweils 10 mg/kg.

Für den Vergleich der Trennsäulen werden folgende Parameter herangezogen:

- Retentionsfaktoren
- Normierte Retentionszeiten
- Selektivitäten
- Effektive Trennstufenzahlen pro Meter

Die Retentionsfaktoren werden anstelle der einfachen Retentionszeiten verwendet, um säulenspezifische Parameter wie etwa unterschiedliche Totvolumina (negativer Wasser-Peak) zu eliminieren. Eine Normierung der Retentionszeiten der untersuchten Anionen auf Chlorid wird durchgeführt, um die unterschiedlichen Kapazitäten der Trennsäulen zu korrigieren. Damit können Effekte sichtbar gemacht werden, die nur vom Packungsmaterial selbst verursacht werden. Bei den Selektivitäten beschränkt man sich auf eine Betrachtung der direkt aufeinander abfolgenden Analyt-Paare. Die effektive Trennstufenzahl wird als Maß für die Güte der Säulenpackung betrachtet.

Tabelle 6-34 zeigt die Retentionsfaktoren k' der untersuchten Analyten als Funktion der verwendeten Trennsäulen. Zur besseren Übersicht sind zusätzlich die Kapazitäten der Trennsäulen aufgeführt.

Tabelle 6-34.

Retentionsfaktoren der untersuchten Analyten als Funktion der eingesetzten Trennsäulen unter identischen chromatographischen Bedingungen (Tabelle 6-33).

Trennsäule	Q / mMol	Fluorid	Chlorid	Bromat	Nitrit	Bromid	Nitrat	Sulfat	Phosphat
B I DMEA	0,264	0,40	1,91	4,14	3,63	6,19	9,81	2,56	6,13
B II DMEA	0,281	0,46	2,28	5,02	4,50	7,67	12,51	3,02	7,29
B III DMEA	0,260	0,46	2,16	4,95	4,34	7,25	12,03	2,67	6,29
B IV DMEA	0,259	0,42	2,08	4,77	4,17	6,95	11,60	2,58	6,14
B V DMEA	0,267	0,45	2,23	5,10	4,46	7,51	12,44	2,80	6,66
B VI DMEA	0,264	0,46	2,12	4,77	4,18	7,01	11,54	2,64	6,19
Mittelwert	0,266	0,44	2,13	4,79	4,21	7,10	11,66	2,71	6,45
SD	0,007	0,03	0,13	0,35	0,32	0,53	0,99	0,17	0,46
RSD / %	2,90	5,90	6,15	7,21	7,51	7,40	8,48	6,35	7,12

Man erkennt, daß die Unpräzision der Retentionsfaktoren für jedes Anion deutlich größer ist als die Unpräzision der Kapazitäten der Trennsäulen, welche bei 2,9 % liegt. Fluorid zeigt mit 5,9 % die kleinste Streuung der Retentionsfaktoren, weil es von allen Analyten die geringste Retention besitzt. Bei allen anderen Analyten liegt die relative Standardabweichung für k' zwischen 6 und 8,5 %, wobei es keinen Zusammenhang zwischen der chemischen Natur der Analyten und der Streuung gibt. Der Vergleich der Trennsäulen untereinander zeigt, daß die Höhe der Retentionsfaktoren nicht mit der Austauschkapazität korreliert. Diese Beobachtung ist ebenfalls von der Art des Analyten unabhängig. Das Chlorid hat beispielsweise auf der Trennsäule B II DMEA ($Q = 0,281$ mMol) den höchsten Wert von k' . Bei den Trennsäulen B I DMEA und B VI DMEA, die eine identische Kapazität von $Q = 0,264$ mMol besitzen, treten deutlich Unterschiede für k' auf, die auch bei den anderen Analyten zu beobachten sind. Dies kann als Hinweis darauf gewertet werden, daß diese beiden Trennsäulen, die theoretisch völlig identisch sein sollten, ein unterschiedliches Trennverhalten zeigen, weil sie aus zwei verschiedenen Versuchsansätzen stammen.

Betrachtet man die auf Chlorid normierten Retentionszeiten, die in Tabelle 6-35 dargestellt sind, so tritt bei diesen Werten eine deutlich geringere Streuung der Ergebnisse auf. Mit Ausnahme der Analyten Nitrat und Phosphat liegt die Unpräzision der Mittelwerte der normierten Retentionszeiten unter 3 %. Damit haben die geringen Unterschiede der Kapazitäten der Trennsäulen zwar einen Einfluß auf die Trennung der untersuchten Analyten, jedoch ist kein eindeutiger Trend festzustellen. Da bei den Daten in Tabelle 6-35 der Einfluß der Kapazität weitgehend minimiert ist, können die beobachteten Differenzen in den normierten Retentionszeiten auf den unterschiedlichen Ursprung der Materialien zurückgeführt werden. Wie allerdings in Kapitel 7 noch gezeigt wird, können solche geringen Unterschiede schon durch den Packvorgang beim Füllen der Trennsäulen verursacht werden. Damit ist die praktische Signifikanz der Differenzen der normierten Retentionszeiten, dargestellt in Tabelle 6-35, fraglich, obwohl man bei einer Varianzanalyse der vollständigen Datensätze feststellt, daß die Werte mit einer Wahrscheinlichkeit von $P = 0,95$ in fast jedem Fall verschiedenen Grundgesamtheiten angehören, womit zumindest theoretisch ein Unterschied zwischen den Packungsmaterialien bewiesen ist.

Tabelle 6-35.

Auf Chlorid normierte Retentionszeiten der untersuchten Analyten als Funktion der eingesetzten Trennsäulen unter identischen chromatographischen Bedingungen (Tabelle 6-33). Für Chlorid sind die realen Retentionszeiten in Minuten angegeben.

Trennsäule	Q / mMol	Chlorid	Fluorid	Bromat	Nitrit	Bromid	Nitrat	Sulfat	Phosphat
B I DMEA	0,264	3,20	0,479	1,768	1,591	2,469	3,717	1,225	2,452
B II DMEA	0,281	3,49	0,444	1,838	1,677	2,648	4,124	1,225	2,532
B III DMEA	0,260	3,32	0,460	1,884	1,690	2,609	4,121	1,161	2,304
B IV DMEA	0,259	3,39	0,466	1,874	1,687	2,595	4,094	1,163	2,319
B V DMEA	0,267	3,50	0,449	1,887	1,688	2,632	4,155	1,176	2,368
B VI DMEA	0,264	3,43	0,470	1,853	1,664	2,573	4,025	1,167	2,307
Mittelwert	0,266	3,39	0,461	1,850	1,666	2,588	4,039	1,186	2,380
SD	0,007	0,11	0,013	0,045	0,038	0,064	0,164	0,031	0,093
RSD / %	2,90	3,39	2,86	2,41	2,29	2,47	4,06	2,57	3,92

Die in Tabelle 6-36 dargestellten Selektivitäten zeigen ein inhomogeneres Bild als die Retentionsfaktoren oder die normierten Retentionszeiten. Der Grund dafür ist, daß sich die Selektivitäten als Quotient zweier Retentionsfaktoren berechnen, die ebenfalls Streuungen unterworfen sind, welche in die gleiche oder in die entgegengesetzte Richtung wirken können.

Tabelle 6-36.

Selektivitäten ausgesuchter Anionen-Paare als Funktion der eingesetzten Trennsäulen unter identischen chromatographischen Bedingungen (Tabelle 6-33).

Trennsäule	Q / mMol	Fluorid / Chlorid	Chlorid / Sulfat	Sulfat / Nitrit	Nitrit / Bromat	Bromat / Phosphat	Phosphat / Bromid	Bromid / Nitrat
B I DMEA	0,264	4,820	1,342	1,416	1,141	1,493	1,010	1,602
B II DMEA	0,281	4,957	1,323	1,491	1,116	1,528	1,152	1,715
B III DMEA	0,260	4,738	1,233	1,628	1,141	1,464	1,154	1,914
B IV DMEA	0,259	4,906	1,242	1,615	1,144	1,459	1,133	1,891
B V DMEA	0,267	4,927	1,255	1,591	1,144	1,472	1,128	1,867
B VI DMEA	0,264	4,601	1,246	1,587	1,141	1,469	1,134	1,865
Mittelwert	0,266	4,825	1,274	1,554	1,138	1,481	1,118	1,809
SD	0,007	0,136	0,047	0,083	0,011	0,026	0,054	0,123
RSD / %	2,90	2,81	3,67	5,35	0,94	1,75	4,85	6,82

Dementsprechend ist die Selektivität des Anionen-Paares Nitrit/Bromat nahezu unabhängig von der Trennsäule (RSD = 0,94 %), wohingegen es beim Paar Phosphat/Nitrat einen deutlichen Einfluß gibt (RSD = 6,82 %). Auch hier gilt, daß die praktische Signifikanz der Differenzen gering ist, zumal sich die Retentionsreihenfolge der Analyten in keinem Fall ändert, also keine Selektivitätsumkehr erfolgt.

Während sich bei den reinen Retentionsparametern zwischen den Trennsäulen nur Unterschiede in einem Rahmen zeigen, der für die Praxis wenig von Relevanz ist, treten beim Vergleich der effektiven Trennleistungen deutliche Differenzen auf. Die Trennleistung wird vor allem von der Güte der Packung beeinflusst. Alle Trennsäulen werden unter identischen Bedingungen bei einem Anfangsdruck von 25 MPa und entsprechend sinkender Flußrate der Druckflüssigkeit gefüllt (vergl. Kapitel 11.3). Da die Kapazitäten der Austauscher fast identisch sind, sollten sie beim Packvorgang auch ein ähnliches Verhalten zeigen. Dies ist aber nicht der Fall, wie Tabelle 6-37 verdeutlicht, in der die Flußraten der Druckflüssigkeit dargestellt sind, ab denen der Staudruck während des Packens konstant bleibt.

Tabelle 6-37.

Flußraten der Druckflüssigkeit und Staudrucke bei Druckkonstanz während des Packens der Trennsäulen P 130198 MN II B I bis B VI DMEA.

Trennsäule	Flußrate / mL/min	Staudruck / MPa
B I DMEA	4,7	14,6
B II DMEA	5,4	14,6
B III DMEA	4,3	17,1
B IV DMEA	6,0	16,8
B V DMEA	4,3	15,4
B VI DMEA	6,0	10,3

Die Flußraten und Staudrucke, unter denen konstante Packbedingungen herrschen, unterscheiden sich je nach Packungsmaterial recht deutlich. Dies hat unmittelbare Auswirkungen auf die Trennleistungen und auch auf die Peaksymmetrien.

Selbst wenn die Packbedingungen fast identisch sind, können deutliche Unterschiede in der Effizienz auftreten. Abbildung 6-31 zeigt die Trennung von Chlorid, Bromat und Nitrat auf den Trennsäulen P 130198 MN II B III DMEA (Q = 0,260 mMol) und B V DMEA (Q = 0,267 mMol), die unter nahezu identischen Bedingungen (vergl. Tabelle 6-37) gefüllt werden. Während man bei den Retentionszeiten und Selektivitäten nur zu vernachlässigende Unterschiede beobachtet, sind die jeweiligen Peaks bei der Trennsäule P 130198 MN II B III DMEA insbesondere für das spät eluierende Nitrat breiter.

Zusätzlich beobachtet man nicht ideale Peaksymmetrien, die sich in einem Fronting bei diesem Material äußern.

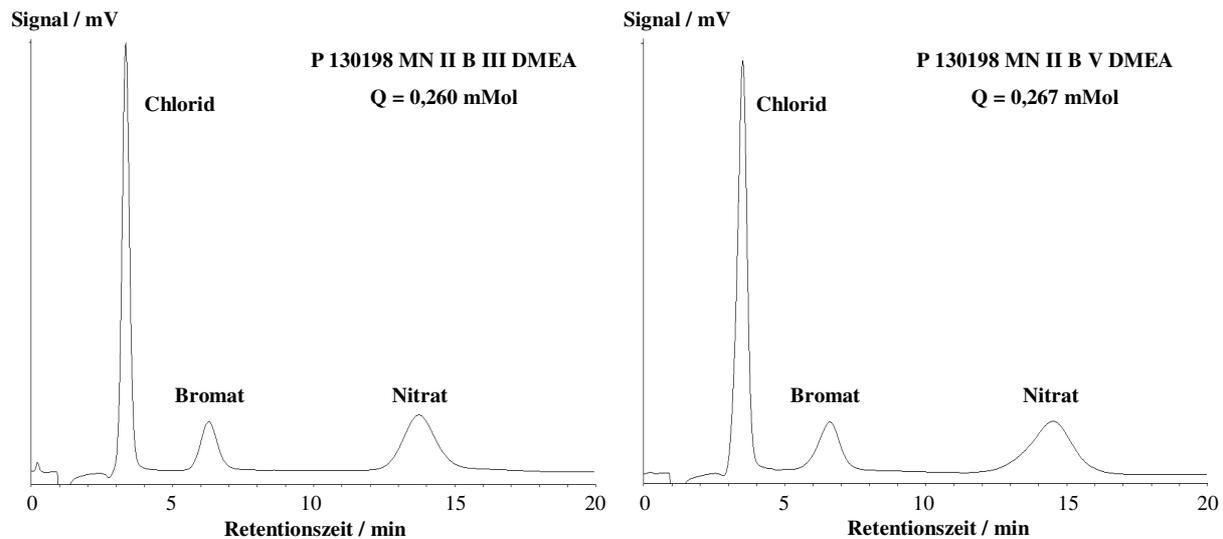


Abbildung 6-31.

Gegenüberstellung der Trennung von Chlorid, Bromat und Nitrat mit den Trennsäulen P 130198 MN II B III DMEA (links) und B V DMEA (rechts). Chromatographische Bedingungen siehe Tabelle 6-33.

Der Versuch, das Material P 130198 MN II B V DMEA wiederholt neu zu packen, bringt weder eine Verbesserungen der Trennleistung noch der Peaksymmetrie. Um mit diesem Material bessere Ergebnisse erzielen zu können, müßten die Bedingungen während des Packens, also etwa Suspendierlösung oder Druckflüssigkeit, gezielt optimiert werden. Dies gilt im Prinzip für jeden der hier verwendeten Anionenaustauscher, womit ein erheblicher experimenteller Aufwand verbunden ist. Untersuchungen zur Optimierung des Packvorganges für verschiedene Anionenaustauscher zur Klärung solcher Phänomene werden derzeit im Rahmen der Diplomarbeit von Ebert durchgeführt [168].

Das deutlich unterschiedliche Verhalten beim Packen erklärt die großen Unterschiede der effektiven Trennstufenzahlen in Tabelle 6-38, wobei man aber keinen direkten Zusammenhang zwischen den Bedingungen während des Packens und der beobachteten Trennleistung herstellen kann.

Tabelle 6-38.

Effektive Trennstufenzahlen pro Meter für die untersuchten Analyten als Funktion der eingesetzten Trennsäulen unter identischen chromatographischen Bedingungen (Tabelle 6-33).

Trennsäule	Q / mMol	Fluorid	Chlorid	Bromat	Nitrit	Bromid	Nitrat	Sulfat	Phosphat
B I DMEA	0,264	261	1818	1942	2298	2837	3094	1135	1072
B II DMEA	0,281	290	1676	1732	2119	2484	2841	1107	948
B III DMEA	0,260	388	2684	2908	3459	4322	4383	1372	1208
B IV DMEA	0,259	267	1676	2015	2331	2960	3075	1008	869
B V DMEA	0,267	271	1791	2155	2308	2678	2971	1119	1114
B VI DMEA	0,264	260	1448	1474	1944	2274	2385	871	903
Mittelwert	0,266	289	1849	2038	2410	2926	3125	1102	1019
SD	0,007	49	429	488	535	727	669	165	133
RSD / %	2,90	17,03	23,22	23,96	22,20	24,83	21,41	15,01	13,06

Die effektiven Trennstufenzahlen differieren so stark, daß die Unpräzision zwischen 13 und 25 % liegt. Die Trennsäule P 130198 MN II B III DMEA erreicht dabei für alle Analyten die höchste Effizienz. Die unerwartet hohen Unterschiede in der Trennleistung zeigen, daß sich die Materialien trotz vergleichbarer Retentionsparameter in bestimmten physikalischen Eigenschaften, die einen

Einfluß auf den Packvorgang haben, unterscheiden müssen. Betroffen davon sind vor allem die Stabilität der Slurry vor und Sedimentationserscheinungen im Druckbehälter während des Packens. Die Differenzen der Leistungsfähigkeit sind deutlich höher als die Unterschiede, die man beim wiederholten Packen eines Materials unter identischen Bedingungen erwarten kann. Gleiches gilt für die hier nicht explizit dargestellten Symmetriefaktoren, bei denen ähnliche Effekte wie für die Trennleistung beobachtet werden.

Somit kann zusammengefaßt werden, daß sich die Anionenaustauscher P 130198 MN II B I bis B VI DMEA unter chromatographischen Vergleichsbedingungen nur wenig unterscheiden, wenn die typischen Retentionsparameter wie Selektivitäten oder Retentionsfaktoren betrachtet werden. Die festgestellten Differenzen können zwar theoretisch bewiesen werden, sind unter praktischen Gesichtspunkten aber nicht von Relevanz.

Die deutlichen Diskrepanzen bei den Trennleistungen (und Peaksymmetrien) müssen auf unterschiedliche physikalische Eigenschaften der Materialien zurückgeführt werden, die für die chromatographische Trennung selbst weniger von Bedeutung sind. Diese Eigenschaften können durch den Herstellungsprozeß verursacht werden und betreffen sehr wahrscheinlich die Oberflächenstruktur (BET-Oberfläche, Porosität) oder die Polarität der Austauscher. Die unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit der hier getesteten Anionenaustauscher wirkt sich vorwiegend auf das Verhalten der Trennmaterialien beim Packen aus, was die im Vergleich starken Differenzen der effektiven Trennstufenzahlen verursacht.

Um diesbezüglich gesicherte Aussagen treffen zu können, sind aber weitergehende Untersuchungen notwendig, wobei insbesondere die Bestimmung der Polarität und der Porosität der betreffenden Packungsmaterialien wichtige Parameter darstellen, die zur Deutung der beobachteten Unterschiede herangezogen werden könnten.

6.7 Automatisierung der Chloromethylierung von Polymerharzen

Die in Kapitel 3.3.1.3 vorgestellte und im Rahmen dieser Dissertation verwendete Reaktion nach Hauptmann et al. [99] ist eine sehr effiziente Methode zur Chloromethylierung von organischen Polymerharzen, die als Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Anionenaustauschern dienen. Im Gegensatz zu den anderen gängigen Chloromethylierungsreaktionen (vergl. Kapitel 3.3.1) kann auf den Einsatz von karzinogenen Reagenzien verzichtet werden. Ebenso müssen keine gasförmigen Edukte wie Chlorwasserstoff eingesetzt werden.

Bei der Chloromethylierung nach Hauptmann et al. liegen alle zu verwendenden Chemikalien in flüssiger Form vor. Die Reaktion kann, wie von Köhler bereits gezeigt [75], in einem praktisch geschlossenen System durchgeführt werden, was das Gefahrenpotential dieser Alkylierungsreaktion deutlich reduziert.

Der Mechanismus der Chloromethylierung nach Hauptmann et al. sowie deren prinzipielle Durchführung wurden bereits in Kapitel 3.3.1.3 beschrieben. Die Durchführung der Reaktion erfolgt üblicherweise mit einem Versuchsaufbau, wie er in Abbildung 6-32 dargestellt ist (vergl. auch Kapitel 11.3). Die Reaktionsführung ist vom Standpunkt eines präparativ arbeitenden Chemikers aus nicht sehr kompliziert, da weder komplexe Apparaturen benötigt werden noch eine mehrstufige Synthese mit instabilen Reagenzien durchgeführt werden muß. Die Chloromethylierung nach Hauptmann et al. ist eine einfache Eintopf-Reaktion.

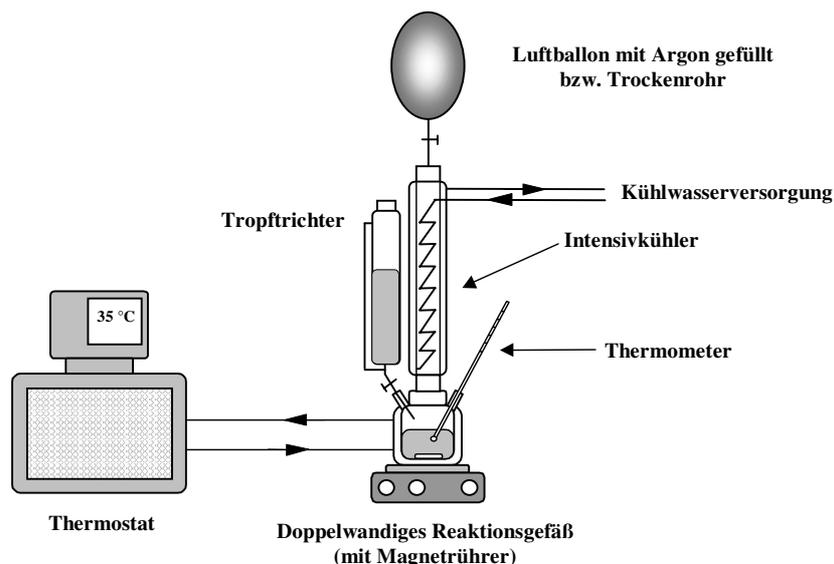


Abbildung 6-32.

Allgemeiner Versuchsaufbau zur Chloromethylierung von organischen Polymerharzen nach Hauptmann et al.

Sie hat jedoch einige entscheidende Nachteile, wenn mit konventionellem Equipment gearbeitet wird, obwohl bereits der Einsatz eines Thermostaten zur Temperaturkontrolle der Reaktion einen entscheidenden Fortschritt gegenüber der Verwendung von Wasser- oder Ölbadern darstellt. Die Nachteile der herkömmlichen Reaktionsführung sind nachfolgend zusammengestellt. Sie betreffen hauptsächlich die Dosierung der Reagenzien mittels Tropftrichtern, wie in Abbildung 6-32 dargestellt. Als wichtigste Einschränkungen und Nachteile können geltend gemacht werden:

- Offener Umgang mit korrosiven und hygroskopischen Medien wie Chlorsulfonsäure
- Unkontrolliertes Eindringen von Luftfeuchtigkeit in die Reagenzien
- Schwierige Handhabung sehr kleiner Reagenzmenen
- Probleme bei der konstanten Zugabe der Reagenzien
- Schwierige Kontrolle der Reaktionstemperatur während der Reagenzzugabe
- Probleme bei der Kalkulation des Zeitbedarfes für die gesamte Reaktion
- Ständige Beaufsichtigung der Reagenzzugabe, dadurch hoher Personalaufwand

Die Reagenzien Sulfurylchlorid und vor allem Chlorsulfonsäure sind sehr stark hygroskopisch. Da die zu verwendenden Reagenzmenen entweder volumetrisch oder gravimetrisch bestimmt werden müssen, ist auch bei zügiger Arbeitsweise ein Eindringen von Luftfeuchtigkeit unvermeidbar. Kommt Chlorsulfonsäure mit Wasser in Kontakt, so kann eine explosionsartige Hydrolyse zu Salz- und Schwefelsäure einsetzen, weshalb bei der Handhabung besondere Vorsicht geboten ist. Durch den offenen Umgang und das Eindringen von Feuchtigkeit vermindert sich die Reproduzierbarkeit der Chloromethylierung, was sich besonders bei kleinen Reaktionsansätzen, bei denen nur geringe Reagenzmenen verwendet werden, negativ bemerkbar macht. Gerade kleine Reagenzmenen sind aber besonders schwierig zu handhaben, da etwa aufgrund der Aggressivität der Chemikalien die sehr genauen Eppendorf-Pipetten nicht zum Pipettieren eingesetzt werden dürfen, weil ihre Mechanik sonst irreversibel geschädigt würde. Die konstante Dosierung der Reagenzien, die aufgrund der Reaktionsbedingungen (Temperaturkontrolle) zwingend erforderlich ist, lässt sich mit konventionellen Tropftrichtern praktisch nicht realisieren, da ihre Dosiergeschwindigkeit vom Füllstand abhängt und deshalb sehr ungleichmäßig ist. Die Kontrolle der Reaktionstemperatur kann nur manuell durch Ermitteln der Innentemperatur und Regelung der Tropftrichter erfolgen. Die Folge ist zum einen, daß die Reaktion während der Reagenzzugabe ständig kontrolliert werden, was einen hohen personellen Aufwand verursacht, zum anderen ist die Berechnung des Zeitbedarfes der gesamten Reaktion sehr schwierig.

Die Chloromethylierung nach Hauptmann et al. könnte deutlich vereinfacht werden, wenn es gelänge, die Reagenzzugabe zu automatisieren, wobei insbesondere eine temperaturkontrollierte Dosierung sehr vorteilhaft wäre. Dies kann durch den Einsatz eines intelligenten Dosiersystemes erfolgen. Solch ein Dosiersystem existiert von der Firma METROHM unter der Bezeichnung Liquino 711. Der Liquino 711 übernimmt die vollständige Automation der Dosierung und kann so zusätzlich zur Erhöhung der Arbeitssicherheit beitragen. Zusammen mit den zugehörigen Dosiereinheiten (Dosino 700) ist die kontrollierte Förderung verschiedener Flüssigkeiten sowie der automatisierte Ablauf des gesamten Syntheseprozesses möglich, was im folgenden beschrieben wird.

6.7.1 Das Dosiersystem Liquino 711

In Abbildung 6-33 ist das Dosiersystem Metrohm Liquino 711 gezeigt. Es besteht aus einer Zentraleinheit (Liquino 711), welche über eine Handbedienung gesteuert und programmiert werden kann. Die Zentraleinheit kann bis zu vier Pumpmodule (Dosino 700) verwalten, die aus einem Antrieb und einer Kolbeneinheit bestehen. Dies ist besonders vorteilhaft, da für die Chloromethylierung nach Hauptmann et al. genau vier flüssige Reagenzien benötigt werden (Dimethoxymethan, Sulfurylchlorid, Chlorsulfonsäure und Wasser). Die Dosierung der Chemikalien kann mit Hilfe eines an den Liquino 711 angeschlossenen Thermoelementes Pt-100 temperaturkontrolliert erfolgen. Auf einer PCMCIA-Karte lassen sich Daten und Programme speichern. Durch eine RS-232 Schnittstelle oder Remote-Leitungen (TTL) ist eine bidirektionale Kommunikation mit anderen Geräten möglich

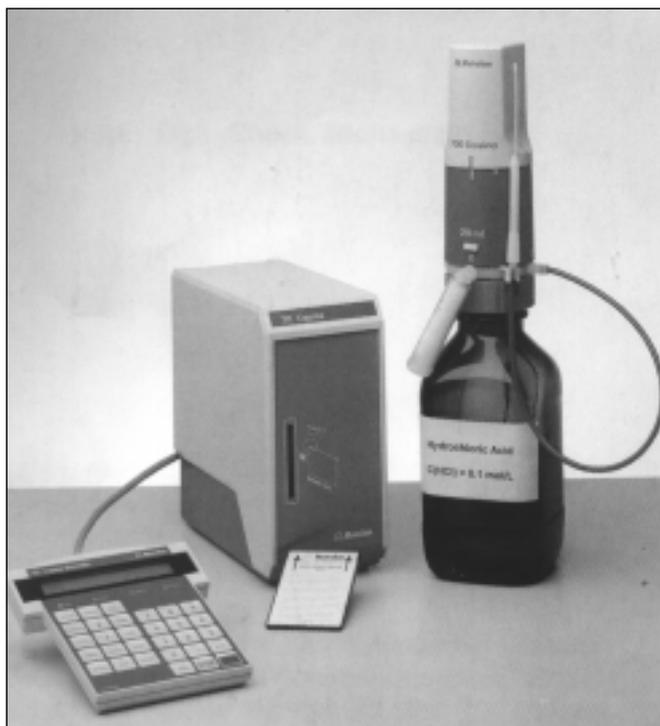
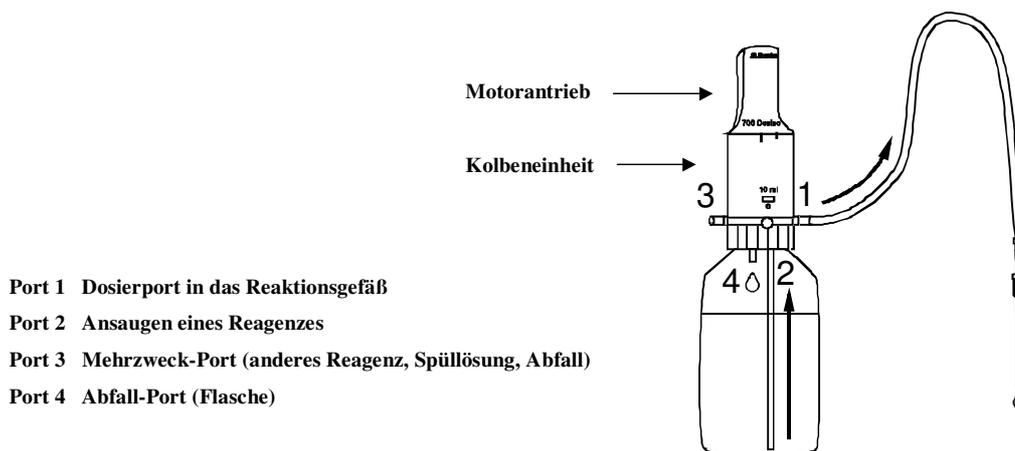


Abbildung 6-33.

Das Dosiersystem METROHM Liquino 711 [169].

Der Dosino 700 bewegt den Kolben der darunterliegenden Dosiereinheit. Das Innenleben der Dosiereinheiten besteht aus Glas und Teflon, so daß auch aggressive Medien gehandhabt werden können. Es können Dosiereinheiten von variabler Größe (2 bis 50 mL) eingesetzt werden. Die Dosinos erlauben eine Zugabe der Reagenzien mit einer Genauigkeit von 0,01 mL bei praktisch frei wählbarer Dosiergeschwindigkeit von 0,01 bis 100 mL/min. Somit ist eine kontinuierliche und konstante Reagenzzugabe gewährleistet. Eine Dosiereinheit besitzt vier Ports bzw. vier bidirektionale Zugänge zum Dosierzylinder (Abbildung 6-34).

**Abbildung 6-34.**

Schematischer Aufbau des Pumpmodules Dosino 700.

Von diesen Ports aus führen Schlauchverbindungen zur Vorratsflasche der Reaktionskomponente und zum Reaktionskolben. Durch Port 2 wird ein Reagenz in den Zylinder gesogen und durch Port 1 mit vorbestimmter Dosiergeschwindigkeit in das Reaktionsgefäß dosiert. Port 3 kann beliebig belegt werden, z.B. zum Spülen eines Zylinders nach der Dosierung aggressiver Flüssigkeiten. Nachdem die Dosierung beendet ist, kann die im Zylinder verbliebene Flüssigkeit automatisch oder manuell durch Port 4 entweder zurück in die Vorratsflasche oder über Port 3 in einen externen Abfallbehälter gefördert werden. Der Zylinder kann beinahe totvolumenfrei geleert werden (max. Rückstand : 4 μL), so daß ein direkter Kontakt des Anwenders mit der zu dosierenden Flüssigkeit vermieden wird. Alle Schlauchleitungen bestehen aus Teflon und sind somit weitgehend auch gegen Chemikalien hoher Aggressivität (Chlorsulfonsäure) resistent.

Die Dosiereinheiten können mit verschiedenen Schraubgewinden ausgestattet werden, so daß sich die Möglichkeit bietet, diese direkt auf gängige Glasbehälter (z.B. der Firma SCHOTT) oder auf Originalbinde verschiedener Chemikalienhersteller (MERCK, FLUKA) aufzusetzen. Dadurch entfällt das Abwiegen oder Abfüllen der Reagenzien, so daß in einem praktisch geschlossenen System unter Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit gearbeitet werden kann. Selbst gegenüber so aggressiven Chemikalien wie der Chlorsulfonsäure zeigen sich die Dosinos völlig inert.

6.7.2 Sequenzierung des Reaktionsablaufes

Um den Liquino 711 und die zugehörigen Dosiereinheiten für die Automatisierung der Chloromethylierung einsetzen zu können, ist die Erstellung eines Programmes notwendig, anhand dessen der Liquino 711 die Dosierung der Reagenzien durchführen kann. Durch Unterteilung der Synthesvorschrift in eine logische Abfolge von Einzelprozessen läßt sich eine sinnvolle Ablaufsequenz für den Liquino 711 aufstellen. Eine typische Versuchsvorschrift kann wie folgt lauten (vergl. Kapitel 11.3):

„In einem 3-Hals-Rundkolben (250 mL), welcher mit Intensivkühler sowie Thermometer und Tropftrichter versehen ist, werden 3 g trockenes Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer-Harz vorgelegt. Man gibt 40 mL trockenes Dimethoxymethan ($\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$) hinzu und suspendiert das Harz unter Rühren. Dann läßt man auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ bis $0\text{ }^\circ\text{C}$ abkühlen. Wenn die Suspension abgekühlt ist, werden 10 g Sulfurylchlorid (SO_2Cl_2) so zugegeben, daß die Innentemperatur $+5\text{ }^\circ\text{C}$ nicht überschreitet. Nach beendeter Zugabe läßt man 1 Stunde bei ca. $0\text{ }^\circ\text{C}$ rühren. Dann werden 9 g Chlorsulfonsäure (HSO_3Cl) zugegeben, wobei die Innentemperatur $+5\text{ }^\circ\text{C}$ nicht überschreiten soll. Nach beendeter Zugabe läßt man das Reaktionsgemisch 24 Stunden bei $+30\text{ }^\circ\text{C}$ rühren. Dann kühlt man auf Raumtemperatur oder tiefer herunter (Innentemperatur) und bricht die Reaktion durch Zugabe von 100 mL Wasser in der Weise ab, daß die Innentemperatur $+35\text{ }^\circ\text{C}$ nicht überschreitet.“

Die Versuchsvorschrift kann in eine logische Abfolge von Handlungen unterteilt werden. Die Sequenzierung des Handlungsablaufes ergibt die nachfolgend aufgeführten acht Einzelschritte

1. Versetzen des Polymerharzes mit Dimethoxymethan
2. Kühlen auf 0 °C
3. Temperaturkontrollierte Zugabe von Sulfurylchlorid
4. 1 Stunde Rühren bei etwa 0 °C
5. Temperaturkontrollierte Zugabe von Chlorsulfonsäure
6. Erwärmen auf 30 °C und ca. 24 Stunden rühren
7. Kühlen auf RT
8. Temperaturkontrollierte Zugabe von Wasser

Diese Sequenzierung bildet die Grundlage für die Erstellung einzelner Programmschritte, die dann zum gesamten Programmablauf zusammengesetzt werden.

Der Liquino 711 als Dosiersystem kann mit Hilfe eines Thermoelementes zwar die Reaktionstemperatur erfassen, nicht aber selbst steuern, wozu ein Thermostat notwendig ist. Der Liquino 711 ist in der Lage, bidirektional mit anderen Geräten über eine serielle Schnittstelle (RS 232) zu kommunizieren. Damit kann der Liquino 711 Programmschritte in einem externen Gerät auslösen. Ist dieses Gerät ebenfalls zur bidirektionalen Kommunikation fähig, können sich beide Geräte wechselseitig steuern. Für den vorliegenden Anwendungsfall bedeutet dies, daß z.B. der Liquino 711 dem Thermostaten die Beendigung der Zugabe des Dimethoxymethans meldet und diesen veranlaßt, die Reaktionsmischung auf 0 °C zu kühlen (Schritte 1 und 2). Ist die gewünschte Temperatur von 0 °C erreicht, löst der Thermostat seinerseits beim Liquino 711 die Zugabe des Sulfurylchlorids aus (Schritt 3).

Der im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung stehende Thermostat F8 C35 der Firma HAAKE ist allerdings nicht zur bidirektionalen Kommunikation fähig. Er kann zwar Steuerbefehle empfangen, selbst aber keine bereitstellen. Damit ist eine vollständige Automation der Chloromethylierung im Rahmen dieser Arbeit nicht zu realisieren. Die Automatisierung beschränkt sich damit auf die durch den Liquino 711 durchgeführte, temperaturkontrollierte Dosierung der Reagenzien. Die zusätzlich erforderliche Bedienung des Thermostaten beschränkt sich auf wenige Handgriffe und stellt keine zusätzliche Arbeitsbelastung dar, zumal für die Steuerung des Thermostaten eigene, an die Dosierung der Reagenzien angepaßte Programme erstellt werden können.

Aufgrund der beschriebenen Einschränkungen ist eine Anpassung der Sequenzierung des Handlungsablaufes notwendig. Tabelle 6-39 zeigt die modifizierte und zur Programmierung des Liquino 711 verwendete Handlungssequenz.

Tabelle 6-39.

Kommentierte Programmsequenz für die Programmierung des Liquino 711 zur weitgehenden Automation der Chloromethylierung von organischen Polymerharzen nach Hauptmann et al..

Programmschritt	Bezeichnung	Kommentar
1	DOS DMM	Einfüllen des Lösemittels Dimethoxymethan (DMM) Mit Dosino 1 bis auf ein Restvolumen von 1 mL
2	COOLDOWN	Einfüllen des Lösemittelrestvolumens (1 mL) mit Dosino 1 unter Kühlung (T = 0 °C)
3	DOS SC	Temperaturkontrolliertes Dosieren von Sulfurylchlorid (SC) mit Dosino 2 (T _{Max} = +5 °C)
4	RINS SC	Ausstoßen der verbleibenden Menge an Sulfurylchlorid in den Vorratsbehälter von Dosino 2
5	DOS CSS	Temperaturkontrolliertes Dosieren von Chlorsulfon- säure (CSS) mit Dosino 3 (T _{Max} = +5 °C) mit einer Verzögerung von 1 h
6	RINS CSS	Ausstoßen der verbleibenden Menge an Chlorsulfon- säure in den Vorratsbehälter von Dosino 3
7	WATER	Abbruch der Chloromethylierung nach 20 bis 22- stündiger Reaktionszeit durch temperaturkontrollierte Hydrolyse mit Wasser aus Dosino 4 (T _{Max} = +35 °C)
8	END	Ende der Programmsequenz und damit der Synthese

Die Unterteilung der Dosierung des Lösemittels Dimethoxymethan in zwei Schritte ist verfahrenstechnisch bedingt, da der Liquino 711 bei jedem Programmschritt eine Aktion ausführen muß. Durch die Möglichkeit der Programmierung von Startverzögerungen ist der Einbau von Wartezeiten zwischen bestimmten Dosierschritten (3 + 4 sowie 6 + 7) problemlos möglich.

Das vollständige Listing der gesamten Sequenz und der einzelnen Teilschritte ist in Kapitel 11.4 aufgeführt.

6.7.3 Technische Realisierung der Automation

Wie bereits deutlich geworden ist, werden für die Automation der Dosierung der Reagenzien vier Dosiereinheiten Dosino 700 sowie das Thermoelement Pt-100 benötigt. Abbildung 3-36 zeigt die technische Realisierung der Automation der Chloromethylierung anhand eines schematischen Schaltplanes.

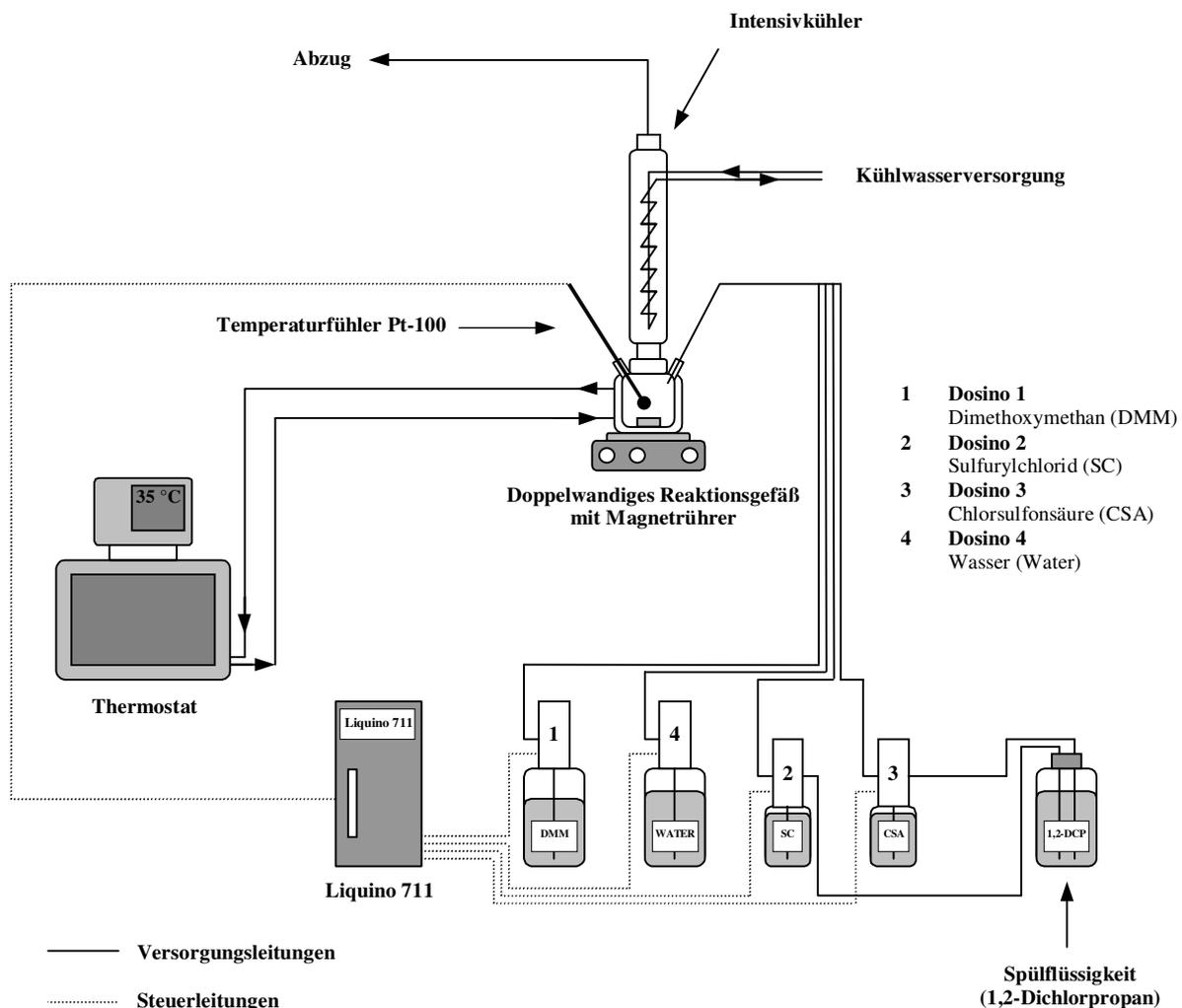


Abbildung 6-36.

Schematischer Versuchsaufbau zur automatisierten Chloromethylierung von Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymeren mit Hilfe des Liquino 711 und vier Dosiereinheiten 700.

Im Vergleich zum konventionellen Versuchsaufbau (Abbildung 6-32) wurde der Tropftrichter durch den Liquino 711 und die zugehörigen Dosiereinheiten ersetzt (vergl. Abbildung 6-36). Die Temperaturkontrolle erfolgt mit Hilfe des Thermoelementes Pt-100. Für die Dosiereinheiten 1 und 4 (Dimethoxymethan und Wasser) werden Glasgefäße mit einem Innenvolumen von 1000 mL verwendet und Kolbeneinheiten mit 50 mL Volumen. Für die Reagenzien Sulfurylchlorid und Chlorsulfonsäure (Dosiereinheiten 2 und 3), die in geringeren Mengen eingesetzt werden, kommen 250 mL Vorratsgefäße und Kolbeneinheiten von 20 mL zum Einsatz.

Für die letztgenannten Dosiereinheiten wird für die Praxis noch ein inertes Lösemittel zur Reinigung der Kolbeneinheiten nach der Synthese benötigt. Diese Maßnahme dient zum Schutz der Dosiereinheiten. Im vorliegenden Fall wird 1,2-Dichlorpropan verwendet. Zur Reinigung wird der Mehrzweckport 3 der Dosinos 2 und 3 eingesetzt, durch den das 1,2-Dichlorpropan angesaugt wird. Zur Durchführung der Reinigung ist eine eigene Programmsequenz erforderlich, die ebenfalls im Anhang (Kapitel 11.4) aufgelistet ist.

Die Abbildungen 6-37 a und b zeigen den realen Versuchsaufbau während einer Synthese. Man erkennt, daß alle Geräte mit Ausnahme des Thermostaten bequem in einem Abzug untergebracht werden können. Während des Syntheseablaufes sollte der Liquino 711 außerhalb des Abzuges plaziert werden.



Abbildung 6-37 a).

Realer Versuchsaufbau während einer Chloromethylierung.



Abbildung 6-37 b).

Das Reaktionsgefäß und die Dosinos 1 und 4 während einer Chloromethylierung.

Die räumliche Trennung von Steuergerät und Dosierantrieben ermöglicht es, die elektronischen Bauteile des Liquino 711 von aggressiven Medien fernzuhalten und die Lebensdauer des Gerätes zu verlängern.

Die PCMCIA-Speicherkarte bietet die Möglichkeit der Sicherung einzelner Programmschritte oder auch ganzer Sequenzen. Somit kann die Grundsequenz für den Verfahrensablauf unverändert bleiben, aber individuell an die gewünschten Reaktionsbedingungen angepaßt und gespeichert werden. Über die im Liquino 711 integrierte RS232-Schnittstelle können Meßdaten (Temperaturkurven) und Berichte (Reports) auf einen PC bzw. Drucker übertragen werden.

Im Vergleich zu der konventionellen Reaktionsführung bietet die Verwendung des Liquino 711 und der zugehörigen Dosiereinheiten für die Chloromethylierung nach Hauptmann et al. folgende Vorteile:

- Durchführung der Chloromethylierung in einem geschlossenen System
- Weitgehender Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und Luftsauerstoff
- Entnahme der Reagenzien direkt aus dem Vorratsbehälter
- Problemlose Handhabung auch kleiner Reagenzmengen
- Kontinuierliche, temperaturkontrollierte und sehr präzise Reagenzzugabe
- Die Reaktion kann praktisch ohne Aufsicht durchgeführt werden

Durch die weitgehende Automatisierung der Reaktion, die durch die Verwendung eines geeigneten, zur bidirektionalen Kommunikation fähigen Thermostaten vervollständigt werden kann, wird die Chloromethylierung nach Hauptmann et al. auch für Anwender interessant, die bisher keine oder nur wenige Erfahrungen auf dem Gebiet der Modifizierung von organischen Polymerharzen haben und vor dem nicht zu unterschätzenden Gefährdungspotential der möglichen Alternativen (vergl. Kapitel 3.3.1) zurückschrecken. Mit der weitgehenden Automatisierung der Chloromethylierung kann die Herstellung von Anionenaustauschern auf der Basis chloromethylierter Polymerharze unter Erhöhung der Arbeitssicherheit deutlich vereinfacht werden.

7 Einstellung der Kapazitäten von Anionenaustauschern durch Mischen

Die Zahl der Austauschplätze, angegeben als Kapazität Q , ist neben der Beschaffenheit des Polymer-Grundgerüsts oder der Struktur der funktionellen Gruppen eine entscheidende Größe zur Charakterisierung von Packungsmaterialien für die Ionenchromatographie. Im Gegensatz zu den in der HPLC verwendeten Trennphasen kann bei Ionenaustauschern über die Kapazität die Zahl der für eine Wechselwirkung zur Verfügung stehenden Plätze einer stationären Phase relativ genau bestimmt werden.

Die Kapazitäten kommerzieller Trennsäulen für die Anionenchromatographie liegen mit 50 und 200 μMol pro Trennsäule [6,21] in einem Bereich, der durch die klassische Syntheseführung nur sehr schwer zugänglich ist. Bei den herkömmlichen Reaktionen zur Einführung von Ankergruppen beobachtet man einen sigmoiden Verlauf der Reaktivität [88,108], bei dem der kommerziell relevante Bereich im steil verlaufenden Mittelteil liegt. Aus Abbildung 3-9 (Kapitel 3.3.1.1) wird ersichtlich, daß in diesem Bereich die Austauschkapazitäten bzw. der Funktionalisierungsgrad sehr stark von der eingesetzten Reagenzmenge abhängen, so daß hier bereits kleine Schwankungen große Änderungen der resultierenden Kapazitäten verursachen, was sich stark negativ auf die Reproduzierbarkeit auswirkt. Da sich die Reaktivitäten der Funktionalisierungsreagenzien unter vergleichbaren Bedingungen von Polymer zu Polymer deutlich unterscheiden können [88], muß für jedes Grundgerüst der relevante Kapazitätsbereich ermittelt werden, indem man die Kapazitäten als Funktion der Reagenzmengen bestimmt. Dieses Vorgehen kostet sehr viel Zeit, da für eine hinreichend genaue Charakterisierung etwa 10 Meßpunkte aufgenommen werden müssen. Insbesondere für die Materialentwicklung ist dieses Vorgehen somit wenig sinnvoll.

Die chromatographische Trennung mittels Ionenaustausch stellt einen statistischen Prozeß dar, an dem, wie bereits in Kapitel 2.4.4 ausgeführt, in erster Näherung nur die funktionellen Gruppen beteiligt sind [6,21]. Der Ionenaustausch wird auch als primäre Wechselwirkung bezeichnet. Sekundäre Wechselwirkungen wie Adsorption sind von der Natur der funktionellen Gruppe weitgehend unabhängig und werden z.B. durch die Beschaffenheit des Polymer-Grundgerüsts beeinflusst. Werden in erster Näherung nur die primären Wechselwirkungen als maßgeblich für den Trennprozeß betrachtet, so ist unter gegebenen Bedingungen nur die Zahl der funktionellen Gruppen, also die Austauschkapazität, für die Retention der Analyten verantwortlich.

Dies führt zu der Überlegung, ob eine gewünschte Austauschkapazität nicht nur durch direkte Synthese zugänglich sein sollte, sondern auch durch Mischen von Materialien, die auf dem gleichen Grundgerüst und der gleichen funktionellen Gruppe basieren, aber unterschiedlich hoch funktionalisiert sind. Hoch- und niedrigfunktionalisierte Anionenaustauscher könnten zu einem mittelpkapazitiven Material gemischt werden, dessen resultierende Kapazität nur durch das Massenverhältnis der beiden Edukte bestimmt wird. Durch Vergleich mit einem Material, welches die gleiche Austauschkapazität nach dem direkten Syntheseweg besitzt, muß geprüft werden, ob beide Packungsmaterialien übereinstimmende chromatographische Ergebnisse liefern oder signifikante Differenzen im Retentionsverhalten auftreten, die auf den unterschiedlichen Phasenaufbau zurückzuführen sind.

Parameter wie die chromatographische Effizienz oder die Peaksymmetrien sind aber auch stark von der Güte der Packung abhängig, so daß diese nicht zu den eigentlichen Retentionsparametern gehörenden Größen nicht direkt auf die Zusammensetzung der Packungsmaterialien zurückgeführt werden können. Es ist aber zu prüfen, ob sich z.B. die Bedingungen während des Packvorganges auf das Retentionsverhalten der betreffenden Materialien auswirken.

Wenn die chromatographische Trennung in erster Näherung nur an den funktionellen Gruppen abläuft, sollte auch eine Verdünnung hochkapazitiver Austauscher mit ‚inerten‘ Materialien möglich sein, die selbst keine Austauschkapazität besitzen. Dies können die Basispolymere selbst sein, aber auch solche, die polare Gruppen wie Chloromethyl- oder Nitrogruppen tragen. Dabei kann sich sogar im Vergleich mit einem direkt funktionalisierten Material identischer Kapazität die Einführung polarer Gruppen positiv auf die Peaksymmetrien auswirken, weil sekundäre Wechselwirkungen (Adsorption) erschwert werden. Dies betreffe vor allem weiche und polarisierbare Analyten wie Nitrat oder Bromid.

Die Vorteile der gezielten Einstellung von Austauschkapazitäten durch Mischen unterschiedlicher Materialien sind vielfältiger Natur:

- Keine spezifische Anpassung der schlecht zu steuernden Reaktionen zur Einführung von Ankergruppen an das jeweilige Basispolymer
- Vereinfachung der Funktionalisierungen durch Anstreben der maximalen Kapazität (Plateau-Bereich) bei minimalem Einsatz an Reagenzien
- Gezielte Anpassung der Austauschkapazität an ein Trennproblem
- Herstellung von Trennsäulen gleicher Kapazität und identischem chromatographischen Verhalten bei einer gleichbleibenden Produktqualität

Insbesondere die letztgenannten Punkte sind unter praktischen bzw. kommerziellen Aspekten von entscheidender Bedeutung.

Das Mischen von Packungsmaterialien bietet über die Einstellung der Kapazitäten hinaus vielfältige Möglichkeiten zur Manipulation der Eigenschaften und damit des chromatographischen Verhaltens der Packungsmaterialien. Dies kann erfolgen durch Kombination von

- Anionenaustauschern mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen
- Austauschern unterschiedlicher Polymer-Grundgerüste
- Materialien mit unterschiedlicher Basizität.

Es wird deutlich, daß das Mischen unterschiedlicher Polymere fast unbegrenzte Möglichkeiten zum ‚Design‘ von Packungsmaterialien für die Anionen- und in analoger Weise auch für die Kationen-chromatographie bietet.

In der Literatur finden sich keine Hinweise auf die Anwendung einer solchen Technik bei der Herstellung von Anionenaustauschern für die HPLC, obwohl es scheinbar Säulenanbieter gibt, die ihre Packungsmaterialien anmischen, um eine bestimmte Produktqualität zu gewährleisten [170].

Daher wird im Rahmen dieser Arbeit geprüft, ob sich das Retentionsverhalten angemischter Anionenaustauscher von dem derer unterscheidet, die nach dem herkömmlichen Syntheseweg eine identische oder vergleichbare Kapazität besitzen.

Es werden umfangreiche Untersuchungen mit Austauschern auf der Basis des kommerziellen Polymers BioGel SEC 30-5 durchgeführt. Weiterhin werden die von Köhler hergestellten Polymere P 150497 und P 130198 eingesetzt. Dabei ist zu klären, ob das Grundgerüst selbst einen entscheidenden Einfluß auf den Erfolg der Mischexperimente hat.

7.1 Untersuchungen mit dem Polymer BioGel SEC 30-5

Mit dem Polymer BioGel SEC 30-5 werden zunächst umfangreiche und grundlegende Untersuchungen durchgeführt. Die Planung der Mischexperimente erfolgt in der Weise, daß zwei Serien von Packungsmaterialien angemischt werden, die eine hohe (ca. 400 $\mu\text{Mol/g}$) und eine niedrige Austauschkapazität (ca. 100 $\mu\text{Mol/g}$) besitzen. So kann geprüft werden, ob und wie die Retentionsparameter vom Anteil an zugemischtem Polymer abhängen.

Die exakten Kapazitäten der angemischten Polymere werden durch die Kapazitäten von Referenzmaterialien bestimmt, welche direkt auf dem klassischen Syntheseweg hergestellt werden müssen.

Zur Funktionalisierung wird die Chloromethylierung nach Hauptmann eingesetzt. Die Aminierung des chloromethylierten Materials erfolgt mit Dimethylethanolamin (DMEA). Als Ausgangspolymer zum Anmischen wird eine hochkapazitive Anionenaustauscher mit ca. 500 $\mu\text{Mol/g}$ verwendet, welcher zur Einstellung der genauen Kapazitäten gemischt wird mit:

- einem niederkapazitiven Anionenaustauscher gleichen Spacers und Funktionalität
- einem chloromethylierten, nicht aminierten Polymer
- einem nitrierten Polymer
- dem Rohpolymer BioGel SEC 30-5.

Somit stehen für die Meßreihen hoher und niedriger Kapazität mit einem Referenz- und vier gemischten Anionenaustauschern jeweils fünf Packungsmaterialien zur Verfügung.

7.1.1 Herstellung der Ausgangsmaterialien

Zunächst werden die beiden Referenzmaterialien hergestellt, deren Kapazitäten nach der Aminierung etwa 100 und 400 $\mu\text{Mol/g}$ betragen sollen. Danach erfolgt die Synthese der Anionenaustauscher, die zum Anmischen verwendet werden. Die Reaktionsbedingungen für die Herstellung dieser Austauscher sind ebenso wie die resultierenden Austauschkapazitäten in Tabelle 7-1 zusammengestellt. Die Syntheseführung erfolgt gemäß den Vorschriften im Anhang (Kapitel 11.3.ff).

Vor dem Packen der Materialien in Trennsäulen ist eine Sedimentation notwendig, um Bruchstücke von Polymerpartikeln zu entfernen. Die Sedimentationen werden nach der Vorschrift in Kapitel 11.3.7 durchgeführt.

Tabelle 7-1.

Reaktionsbedingungen für die Herstellung der als Referenz dienenden Anionenaustauscher BioGel MQ I und MQ II DMEA und der zum Anmischen verwendeten Materialien BioGel HQ und NQ DMEA. Zusätzlich sind die resultierenden Austauschkapazitäten aufgeführt.

Parameter	BioGel MQ I DMEA	BioGel MQ II DMEA	BioGel HQ DMEA	BioGel NQ DMEA
Rohpolymer BioGel SEC 30-5	3 g	3 g	7 g	6 g
Dimethoxymethan (DMM)	50 mL (0,56 Mol)	40 mL (0,45 Mol)	100 mL (1,13 Mol)	80 mL (0,90 Mol)
Sulfurylchlorid	30 g (0,22 Mol)	34 g (0,25 Mol)	107 g (0,79 Mol)	20 g (0,15 Mol)
Chlorsulfonsäure	27 g (0,23 Mol)	30 g (0,26 Mol)	96 g (0,82 Mol)	18 g (0,16 Mol)
Reaktionszeit	24 h	24 h	24 h	24 h
Reaktionstemperatur	25 °C	35 °C	25 °C	35 °C
Aminierungsgemisch (DMEA:EtOH = 1:1)	80 mL	80 mL	80 mL	80 mL
Aminierungsbedingungen	24 h Rückfluß	24 h Rückfluß	24 h Rückfluß	24 h Rückfluß
Kapazität / $\mu\text{Mol/g}$	99	386	526	65
Kapazität / $\mu\text{Mol/Säule}$ (125 x 4 mm ID)	80	304	410	46

Die Kapazitäten der Referenzmaterialien BioGel MQ I und MQ II DMEA betragen 99 bzw. 386 $\mu\text{Mol/g}$. Die resultierenden Trennsäulen BioGel MQ I und MQ II DMEA besitzen um etwa 25 % geringere Austauschkapazitäten, entsprechend einem Säuleninhalt von jeweils ca. 0,75 g. Die zum Anmischen zu verwendenden Austauscher BioGel HQ und NQ DMEA weisen Kapazitäten von 526 bzw. 65 $\mu\text{Mol/g}$ auf.

Außer den Anionenaustauschern BioGel HQ und NQ DMEA werden zum Anmischen auch Materialien verwendet, die keine austauschfähigen funktionellen Gruppen besitzen. Dazu werden das unfunktionalisierte Basispolymer BioGel SEC 30-5 und das nicht aminierte, chloromethylierte Polymer BioGel NQ eingesetzt. Daneben wird das Material BioGel N verwendet, welches mit Nitrogruppen funktionalisiert ist. Die Darstellung dieses nitrierten Polymers erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift im Anhang (vergl. Kapitel 11.3.5).

Auch die Polymere ohne austauschfähige funktionelle Gruppen werden vor ihrer Verwendung sedimentiert. Tabelle 7-2 stellt die zum Anmischen eingesetzten Materialien zusammen.

Tabelle 7-2.

Gegenüberstellung der zum Anmischen verwendeten Materialien auf der Basis des Polymers BioGel SEC 30-5.

Name	Abkürzung	Beschaffenheit	Q / $\mu\text{Mol/g}$
BioGel HQ DMEA	A	Anionenaustauscher	526
BioGel NQ DMEA	B	Anionenaustauscher	65
BioGel NQ	C	Chlorometh. Polymer	---
BioGel N	D	Nitriertes Polymer	---
BioGel SEC 30-5	E	Basispolymer	---

Mit Hilfe von Tabelle 7-2 können die Mischungsverhältnisse für die beiden Serien von Packungsmaterialien mit hoher und niedriger Kapazität berechnet werden.

7.1.2 Charakterisierung der Packungsmaterialien mit hoher Kapazität

In Tabelle 7-3 sind die Mischungsverhältnisse für die Serie von Anionenaustauschern hoher Kapazität angegeben. Als Referenz dient dabei der Anionenaustauscher BioGel MQ II DMEA mit einer Kapazität von 386 $\mu\text{Mol/g}$. Die in Tabelle 7-3 angegebenen Austauschkapazitäten beziehen sich auf die meßfertigen Trennsäulen (125 x 4 mm ID).

Tabelle 7-3.

Zusammensetzung der angemischten Anionenaustauscher hoher Kapazität, bezogen auf den Referenz-Austauscher BioGel MQ II DMEA mit 386 $\mu\text{Mol/g}$. Die Gesamtmenge der angemischten Anionenaustauscher beträgt jeweils 1,2 g. Für die Abkürzungen der Mischungskomponenten siehe Tabelle 7-2.

Bezeichnung	Komponente 1/g	Komponente 2/g	Q / $\mu\text{Mol/Säule}$
BioGel MQ II DMEA*	---	---	304
BioGel GHQ I DMEA	0,8803 g A	0,3197 g C	306
BioGel GHQ II DMEA	0,8803 g A	0,3197 g E	281
BioGel GHQ III DMEA	0,8351 g A	0,3649 g B	331
BioGel GHQ IV DMEA	0,8803 g A	0,3197 g D	312

* Referenzmaterial

Die Kapazitäten der meßfertigen Trennsäulen schwanken mit $\pm 5\%$ um den Mittelwert von 307 μMol . Insbesondere die Werte für die Säulen BioGel GHQ II (mit Basispolymer gemischt) und GHQ III DMEA (mit niederkapazitiven Austauscher gemischt) weichen deutlich vom Mittelwert ab. Da Fehler bei der Berechnung und der Durchführung des Anmischens weitgehend ausgeschlossen werden können, sind die schwankenden Kapazitäten ein deutlicher Hinweis darauf, daß die fünf Materialien

nicht unter identischen Bedingungen gepackt werden können. So wird sich das Material BioGel GHQ II DMEA, das etwa 30 % unfunktionalisiertes Basispolymer enthält, in der Stabilität der Suspension vor dem (beim) Packen anders verhalten als das Polymer Material BioGel GHQ IV DMEA. Dieses besitzt einen Anteil von ca. 30 % nitriertem Polymer, das eine deutlich höhere Polarität als das Basispolymer enthält. Somit kann die Zusammensetzung der angemischten Materialien in den Trennsäulen von der ursprünglich berechneten abweichen, was sich in den unterschiedlichen Kapazitäten äußert. Da alle zu untersuchenden Materialien aber möglichst identisch behandelt werden sollen, wird auf die spezifische und sehr zeitaufwendige Anpassung des Packvorganges verzichtet.

7.1.2.1 Anwendung eines binären Elutionssystems mit LF-Detektion

Die Packungsmaterialien hoher Kapazität werden zunächst unter Anwendung eines binären Elutionssystems auf der Basis von Perchlorsäure und Natriumhydroxid charakterisiert. Die chromatographischen Bedingungen sind in Tabelle 7-4 gegenübergestellt.

Tabelle 7-4.

Bedingungen für den chromatographischen Vergleich der Trennsäulen BioGel GHQ I bis IV DMEA mit dem Referenzmaterial BioGel MQ II DMEA.

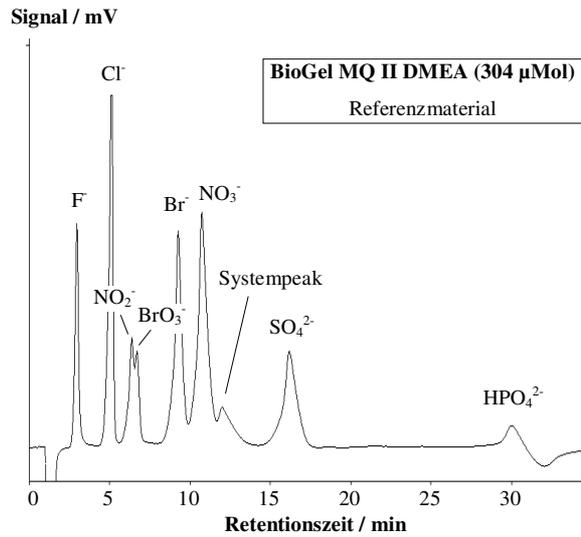
Parameter	Einstellung / Wert
Elutionssystem	1,0 mMol/kg HClO ₄ + 21 mMol/kg NaOH
Flußrate	1 mL/min
Detektion	Leitfähigkeitsdetektion nach chemischer Suppression
Grundleitfähigkeit	375 µS/cm
Meßbereich	500 µS/cm
Fullscale	100 µS/cm
Injektionsvolumen	300 µL
Analyten	F ⁻ , Cl ⁻ , BrO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻
Analytgehalte	10 - 20 mg/kg

Als Analyten dienen die sieben Standard-Anionen sowie Bromat. Zur Ermittlung der Retentionsparameter werden jeweils Einzelstandards der Konzentration 10 mg/kg verwendet und für jeden Analyten n = 3 Werte aufgenommen.

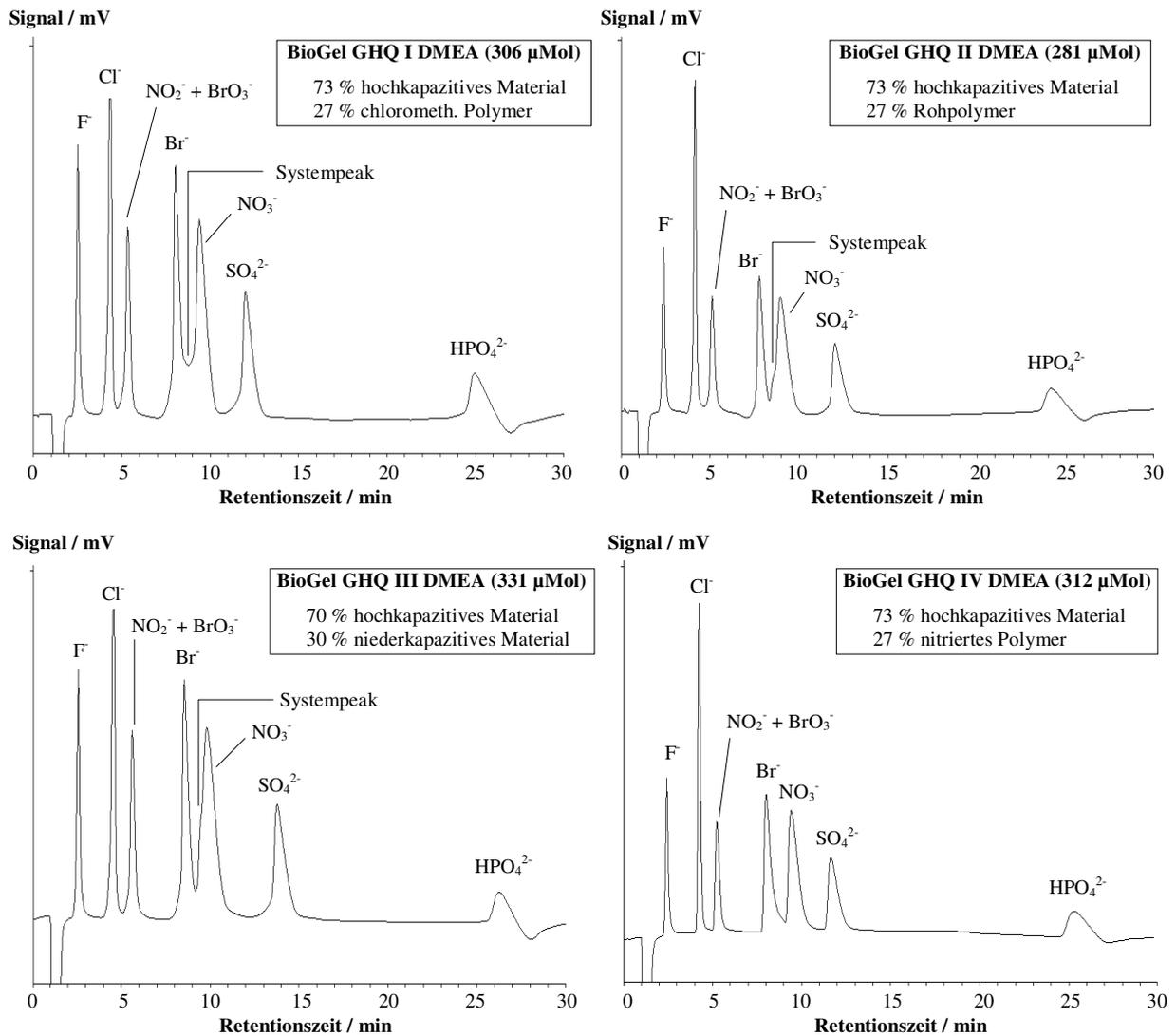
Abbildung 7-1 zeigt ein Chromatogramm der Referenztrennsäule BioGel MQ II DMEA mit einer Kapazität von 304 µMol unter den in Tabelle 7-4 angegebenen chromatographischen Bedingungen. Bei allen Analyten beobachtet man ein Fronting der Peaks, welches bei den später eluierenden Anionen besonders stark ist. Das Fronting ist charakteristisch für Packungsmaterialien auf der Basis des Polymers BioGel SEC 30-5 und wurde bereits in mehreren Arbeiten für Kationen- und Anionenaustauscher beschrieben [23,88,97]. Die Analyten Nitrit und Bromat sind nur unvollständig getrennt. Aufgrund der Aufgabenstellung und der Ermittlung aller Retentionsparameter aus Messungen mit Einzelstandards ist dieser Umstand aber von untergeordneter Bedeutung. Nach der Elution des Nitrats tritt ein positiver Systempeak auf, der bei Elutionssystemen für die LF-Detektion nach chemischer Suppression ungewöhnlich ist und üblicherweise bei Verwendung von aromatischen Carbonsäuren (z.B. Phthalsäure) beobachtet wird [6,21]. Aufgrund seiner Retention nach Nitrat ist zu vermuten, daß dieser positive Systempeak durch Perchlorat verursacht wird, welches bei der Probenaufgabe von den funktionellen Gruppen und dem Grundgerüst verdrängt wird. Der positive Systempeak tritt aber bei Austauschern auf der Basis der Polymere P 150497 und 130198 nicht auf.

Auf das Perchlorat muß auch der negative Peak nach Elution des Phosphats zurückgeführt werden. Er entsteht durch die Wiederbelegung der funktionellen Gruppen mit Perchlorat aus dem Eluenten, wenn die komplette Probe eluiert ist. Die kurzzeitige Verringerung der Gleichgewichtskonzentration an Perchlorat in der mobilen Phase verursacht eine Abnahme der Grundleitfähigkeit.

Die Chromatogramme der angemischten Trennsäulen BioGel GHQ I bis IV DMEA sind in Abbildung 7-2 vergleichend dargestellt.

**Abbildung 7-1.**

Chromatogramm der Referenztrennsäule BioGel MQ II DMEA. Chromatographische Bedingungen siehe Tabelle 7-4.

**Abbildung 7-2.**

Chromatogramme der angemischten Trennsäulen BioGel GHQ I bis IV DMEA unter Vergleichsbedingungen. Chromatographische Bedingungen siehe Tabelle 7-4.

Die Chromatogramme der vier angemischten Trennsäulen sind unabhängig von ihrer Zusammensetzung und Kapazität unter Vergleichsbedingungen sehr ähnlich. Beim direkten Vergleich der Chromatogramme der Referenztrennsäule BioGel MQ II DMEA mit den angemischten Trennsäulen fällt zunächst auf, daß die Retentionsreihenfolge mit



in allen Fällen gleich ist. Lediglich bei der Referenztrennsäule beobachtet man eine geringe Selektivität von Nitrit und Bromat, die bei den angemischten Materialien unabhängig von der Zusammensetzung nicht gegeben ist. Unterschiede sind vor allem bei der Peaksymmetrie zu erkennen. Während die Referenztrennsäule BioGel MQ II DMEA und die Trennsäule BioGel GHQ I DMEA (mit chloromethyliertem Polymer angemischt) durch ein starkes Fronting charakterisiert sind, ist dies bei den anderen Trennsäulen weniger ausgeprägt. Beim Material BioGel GHQ IV DMEA (mit nitriertem Polymer) beobachtet man die besten Peakformen, wobei sich das Fronting in ein leichtes Tailing umkehrt, welches bei den weicheren Anionen Bromid und Nitrat am stärksten hervortritt. Dies weist auf sekundäre Wechselwirkungen zwischen diesen Analyten und den Nitrogruppen dieser stationären Phase hin. Zu beachten ist weiterhin, daß der positive Systempeak, der beim Referenzmaterial hinter Nitrat auftritt, bei allen angemischten Polymeren in der vorderen Flanke des Nitrats liegt.

Zum direkten Vergleich der chromatographischen Ergebnisse werden folgende Parameter herangezogen:

- Retentionszeiten
- Normierte Retentionszeiten bezogen auf $t_R(Cl^-)$
- Trennstufenzahlen pro Meter
- Peaksymmetrien

Die Retentionszeiten t_R sind ebenso wie etwa die k' -faktoren nur bedingt für den Vergleich des Retentionsverhaltens von Trennsäulen geeignet, die sich wie im vorliegenden Fall in ihrer Kapazität deutlich unterscheiden. Sinnvoll ist eine Normierung der Retentionszeiten auf einen bestimmten Analyten, der wie alle anderen Analyten den durch die Kapazität bedingten Änderungen der Retentionszeiten unterworfen ist [108,166]. Im vorliegenden Fall werden die Retentionszeiten auf Chlorid normiert, wodurch der Einfluß der Kapazität weitgehend eliminiert werden kann. Die normierten Retentionszeiten, auch relative Retentionszeiten genannt, sind somit vergleichbar mit der Selektivitätskoeffizienten α eines Analyten bezogen auf Chlorid.

Zur Beurteilung der chromatographischen Effizienz werden die theoretischen Trennstufen pro Meter Trennstrecke herangezogen, in deren Berechnung gemäß Gleichung 2-7 die Halbwerts- bzw. Basisbreiten der Peaks eingehen. Als weiteres Kriterium, das auch zur Beurteilung der Güte der Packung herangezogen werden kann, werden die Symmetriefaktoren betrachtet.

Abbildung 7-3 zeigt die absoluten und die normierten (relativen) Retentionszeiten der untersuchten Analyten auf den fünf Trennsäulen unter Vergleichsbedingungen (vergl. Tabelle 7-4). Für die Retentionszeiten gilt eine mittlere relative Standardabweichung von 1 %, für die normierten Retentionszeiten wird ein durchschnittlicher relativer Fehler von 3 % ermittelt.

Bei Betrachtung der Retentionszeiten ist auffällig, daß diese beim Referenzmaterial BioGel MQ II DMEA für jedes untersuchte Anion deutlich höher sind als bei den angemischten Materialien, obwohl die Kapazität der Referenztrennsäule mit 304 μMol im mittleren Bereich der fünf Trennsäulen liegt. Die Unterschiede werden dabei um so deutlicher, je länger der Analyt auf der Trennstrecke verweilt. Sogar die Trennsäule BioGel GHQ III DMEA (mit niederkapazitivem Material gemischt) weist mit 331 μMol signifikant niedrigere Retentionszeiten auf. Innerhalb der vier gemischten Packungs-

materialien korrelieren die Retentionszeiten insofern mit der Kapazität, als daß die Retentionszeiten für die einzelnen Analyten mit der Kapazität ansteigen.

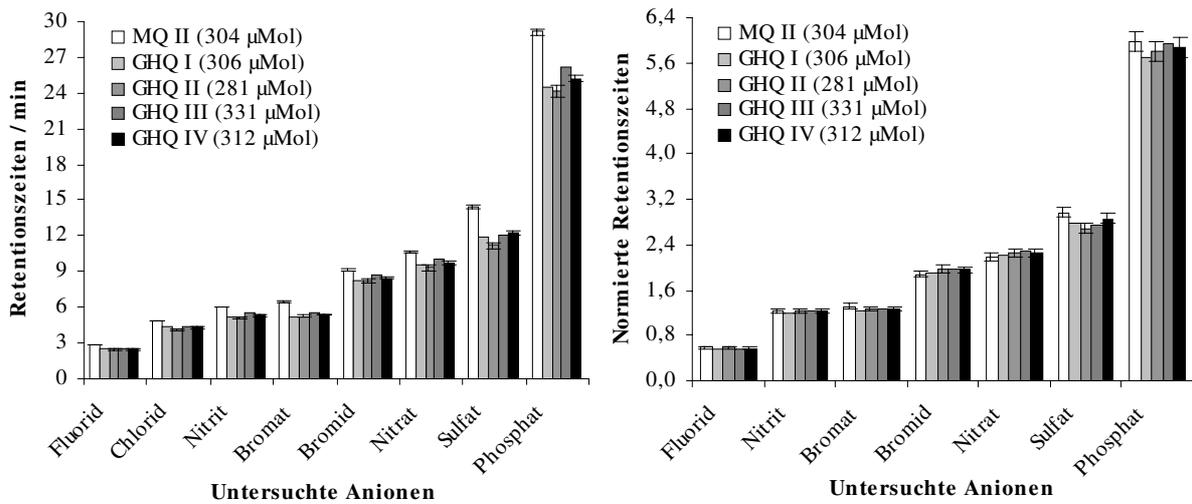


Abbildung 7-3.

Retentionsparameter für die Referenztrennsäule BioGel MQ II DMEA und die angemischten Materialien BioGel GHQ I bis GHQ IV DMEA unter Vergleichsbedingungen (vergl. Tabelle 7-4). Links: Retentionszeiten; rechts: normierte Retentionszeiten bezogen auf Chlorid.

Die geschilderten Phänomene sind ein Hinweis darauf, daß nicht nur die makroskopisch bestimmbare Austauschkapazität über die gesamte Trennsäule für die Retention der Analyten von Bedeutung ist, sondern auch die Verteilung der Kapazität in der Trennsäule, die insbesondere bei den angemischten Materialien nicht homogen sein muß, sowie die lokale (mikroskopische) Kapazität eines Polymer-Teilchens oder seiner Umgebung. Abbildung 7-4 verdeutlicht den Zusammenhang.

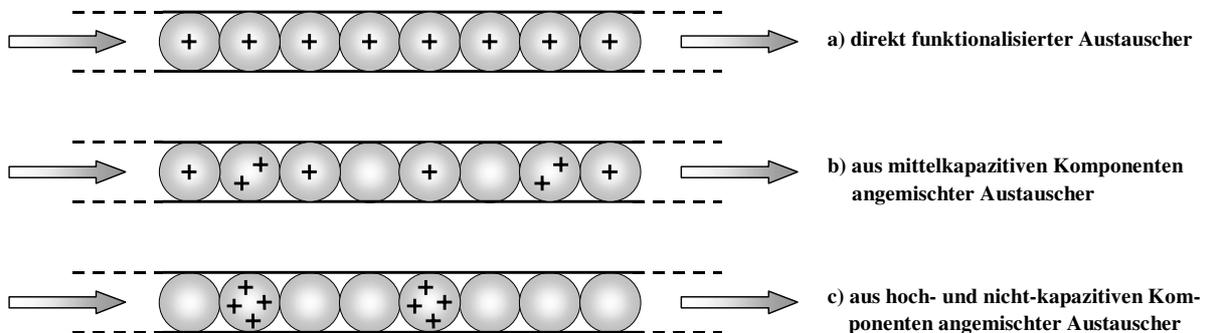


Abbildung 7-4.

Schematische Darstellung der unterschiedlichen Verteilung der lokalen oder mikroskopischen Kapazitäten bei einer konstanten Gesamtkapazität über die Trennsäule. Die austauschfähigen funktionellen Gruppen sind durch positive Ladungen angedeutet.

Bei dem direkt funktionalisierten Austauscher (Abbildung 7-4 a) besitzen im Idealfall alle Packungsteilchen den gleichen Funktionalisierungsgrad (eine positive Ladung), so daß die Austauschkapazität homogen über die gesamte Trennsäule verteilt ist. Allerdings treten in der Praxis selbst bei diesen Materialien schon Inhomogenitäten auf, in denen Zonen hoher und niedriger Festionenkonzentrationen vorliegen [171]. Bei dem aus mittelkapazitiven Komponenten angemischten Austauscher (Abbildung 7-4 b) treten bei gleicher Gesamtkapazität die Inhomogenitäten in der Verteilung der Kapazität schon deutlicher hervor, sind aber in Abbildung 7-4 c) besonders ausgeprägt, da hier ein hoch- und ein nicht-kapazitives Material gemischt werden. Die Kapazitätsverteilung und die lokale, auf die einzelnen Packungsteilchen bezogene Kapazität zeigen hier besonders starke Diskrepanzen.

Da der Ionenaustausch an sich ein statistischer Prozeß ist, sollten sich Inhomogenitäten in der Kapazitätsverteilung theoretisch nicht bemerkbar machen, da nur die absolute Zahl der funktionellen Gruppen für die Trennung von Bedeutung ist. In der Praxis spielen aber daneben auch noch sekundäre Wechselwirkungen für den Trennprozeß eine Rolle. So werden polarisierbare Anionen (Bromid, Nitrat) in Abbildung 7-4 c) mehr Möglichkeiten zur Wechselwirkung mit dem Polymer-Grundgerüst besitzen als bei dem direkt funktionalisierten Material (Abbildung 7-4 a).

Auch für höher geladene Analyten wie Sulfat oder Phosphat sind Einflüsse zu erwarten. Sulfat als divalentes Anion muß aufgrund der Elektroneutralität theoretisch an zwei monovalenten funktionellen Gruppen retardiert werden. In Abbildung 7-4 a) wären dabei zwei Polymerpartikel involviert. Bei den beiden angemischten Trennsäulen kann dagegen ein Teilchen ausreichen, wobei insbesondere in Abbildung 7-4 c) eine starke Retention an einem vierfach geladenen Partikel zu erwarten ist.

Das Phasenvolumenverhältnis Φ von stationärer und mobiler Phase kann bei angemischten und direkt funktionalisierten Materialien zwar unterschiedlich sein, was sich jedoch auf alle Analyten gleich auswirken sollte (vergl. Kapitel 2.4.4 und 2.5.1). Wahrscheinlicher ist ein Einfluß einer unterschiedlichen Schüttdichte der verschiedenen Packungsmaterialien in den entsprechenden Trennsäulen.

Betrachtet man die normierten Retentionszeiten (Abbildung 7-3, rechts), so zeigt sich, daß der Einfluß der unterschiedlichen makroskopischen Kapazitäten weitgehend eliminiert werden kann, wobei der mittlere Fehler 3 % beträgt. Für die multivalenten Anionen Sulfat und Phosphat zeigen sich die größten Unterschiede. Diese sind zwar wie auch die der monovalenten Analyten nicht signifikant, jedoch werden die oben gemachten Überlegungen teilweise bestätigt. Bei dem in Kapitel 7.1.3 durchgeführten Vergleich von angemischten Trennsäulen mit niedriger Kapazität treten diese Einflüsse für multivalente Analyten noch deutlicher in Erscheinung.

Es kann festgehalten werden, daß die Normierung zum einen eine sinnvolle Methode darstellt, die unterschiedlichen makroskopischen Kapazitäten der fünf Trennsäulen zu nivellieren, zum anderen wird deutlich, daß das Selektivitätsverhalten aller fünf untersuchten Materialien unter praktischen Aspekten identisch ist. Somit kann für die gemischten Materialien mit höherer Kapazität gezeigt werden, daß ein Anteil von bis zu 30 % zugemischtem Material unabhängig von seiner chemischen Beschaffenheit keinen Einfluß auf das Selektivitätsverhalten hat, solange die Austauschkapazitäten der Trennsäulen in einem vergleichbaren Bereich liegen.

Bei den Trennstufenzahlen und den Peaksymmetrien treten im Gegensatz zur relativen Retention deutliche Unterschiede auf, wie aus Abbildung 7-5 hervorgeht.

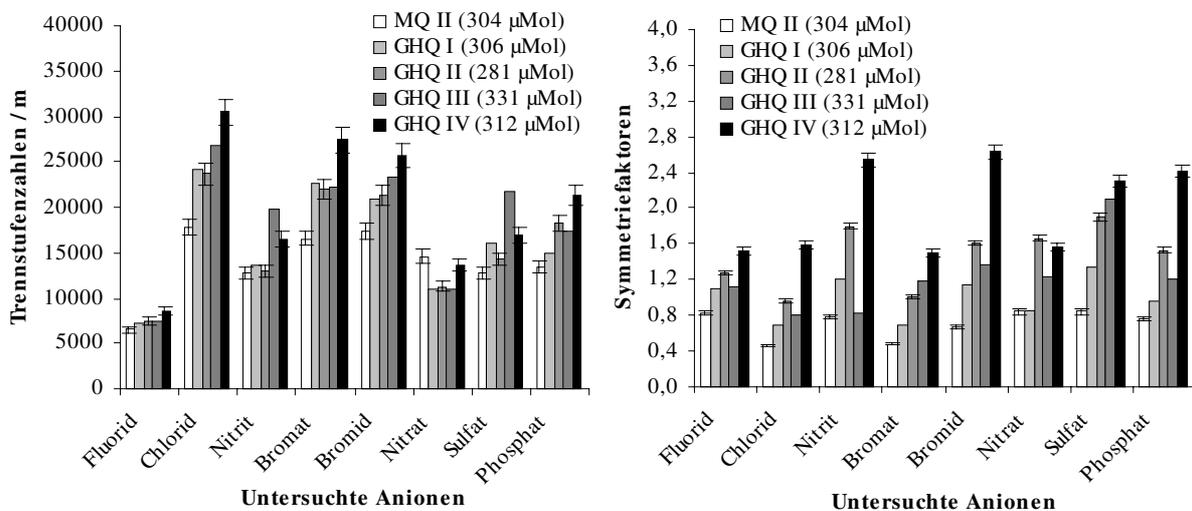


Abbildung 7-5.

Trennstufenzahlen pro Meter (links) und Symmetriefaktoren (rechts) für die Referenztrennsäule BioGel MQ II DMEA und die angemischten Materialien BioGel GHQ I bis IV DMEA unter Vergleichsbedingungen (vergl. Tabelle 7-4).

Für die Trennstufenzahlen wird ein mittlerer relativer Fehler von 5 % und für die Symmetriefaktoren von 3 % bestimmt. Bei den Trennstufenzahlen als Maß für die Effizienz ist kein eindeutiger Trend festzustellen. Obwohl die Trennstufenzahlen von den einzelnen Analyten abhängen, zeichnet sich aber ab, daß alle angemischten Materialien im Durchschnitt höhere Bodenzahlen liefern als das Referenzmaterial BioGel MQ II DMEA. Insbesondere die Trennsäule BioGel GHQ IV DMEA erreicht mit über 30000 Böden pro Meter für Chlorid eine sehr hohe Trennleistung. Da sich die Güte der Packung, die die Effizienz einer Trennsäule sehr stark beeinflusst, auf alle Analyten in gleicher Weise auswirken sollte, sind die analytabhängigen ‚Muster‘ der Trennstufenzahlen ein Hinweis auf den Einfluß der Zusammensetzung der stationären Phase und damit auf sekundäre Wechselwirkungen, die die Trennung beeinflussen können.

Für einige Analyten finden sich zwar ähnliche Abstufungen der Trennleistungen (Chlorid, Bromid), die aber bei Analyten wie Nitrit, Nitrat und Sulfat völlig anders verlaufen. Die beobachteten Phänomene werden durch packungsspezifische Einflüsse überlagert, die erst nach der Optimierung der Packbedingungen für jedes Material eliminiert werden können. Da die Güte der Packung aber keinen Einfluß auf das Selektivitätsverhalten hat (vergl. Kapitel 7.4), wird auf die zeitaufwendige Anpassung des Packvorganges verzichtet.

Keine der untersuchten Trennsäulen liefert für alle Analyten durchgehend optimale Symmetriefaktoren im Bereich $0,9 < T < 1,2$. Bei den Peaksymmetrien ist ein ausgeprägter Trend zu verzeichnen als bei den Trennstufenzahlen. Zwar sind die Muster auch hier analytabhängig, jedoch kommt es bei dem Material BioGel GHQ IV DMEA (27 % nitriertes Material) bei allen Analyten zu einem starken Tailing mit Symmetriefaktoren bis zu $T = 2,6$ für Bromid. Bei dem Referenzmaterial BioGel MQ II DMEA hingegen wird für alle Analyten ein starkes Fronting mit $T < 0,8$ beobachtet. Da aber auch hier eine Überlagerung von material- und packspezifischen Einflüssen wahrscheinlich ist, sind die Ergebnisse schwierig zu bewerten. Um an dieser Stelle genauere Aussagen treffen zu können, wäre eine Anpassung der Packbedingungen an das jeweilige Material notwendig.

Die Ergebnisse dieses Abschnitts zeigen, daß sich unter chromatographischen Vergleichsbedingungen das Selektivitätsverhalten der angemischten Packungsmaterialien höherer Kapazität (GHQ-Reihe), die im Mittel 30 % niederkapazitives bzw. nicht-kapazitives Material enthalten, nicht von dem eines Referenzmaterials vergleichbarer Kapazität unterscheidet. Zwar werden bei der relativen Retention (normierte Retentionszeiten) geringe Diskrepanzen festgestellt, die aber im Rahmen des Meßfehlers als nicht signifikant zu betrachten sind. Darunter fällt auch die bei dem Referenzmaterial BioGel MQ II beobachtete geringe Selektivität zwischen Bromat und Nitrit, die bei den angemischten Materialien nicht auftritt. Ob die jeweiligen Unterschiede als gravierend einzustufen sind, ist in letzter Konsequenz eine Entscheidung des Anwenders.

Die beobachteten Unterschiede in der Trennleistung und den Peaksymmetrien sind offensichtlich, aber nicht eindeutig zu interpretieren, da hier eine Vermengung von material- und packungsspezifischen Einflüssen wahrscheinlich ist. Insbesondere durch individuelle Anpassung der Packbedingungen könnte die Effizienz und das Symmetrieverhalten der im Vergleich schlechter abschneidenden Trennsäulen (z.B. BioGel MQ II DMEA) verbessert werden.

Da beide Parameter keinen entscheidenden Einfluß auf das Selektivitätsverhalten haben (vergl. Kapitel 7.4), sind diese Kriterien bei der Bewertung der Ergebnisse der Mischexperimente den eigentlichen Retentionsparametern wie absolute bzw. relative Retention (Selektivitäten) unterzuordnen.

7.1.2.2 Anwendung eines monoanionischen Eluenten mit UV-Detektion

Um die Ergebnisse des vorangegangenen Abschnitts abzusichern, werden die fünf Trennsäulen BioGel MQ II DMEA und GHQ I bis IV DMEA mit einem zweiten Elutionssystem untersucht. Aufgrund der hohen Kapazität der Materialien muß auch in diesem Fall ein auf Perchlorat basierender Eluent verwendet werden.

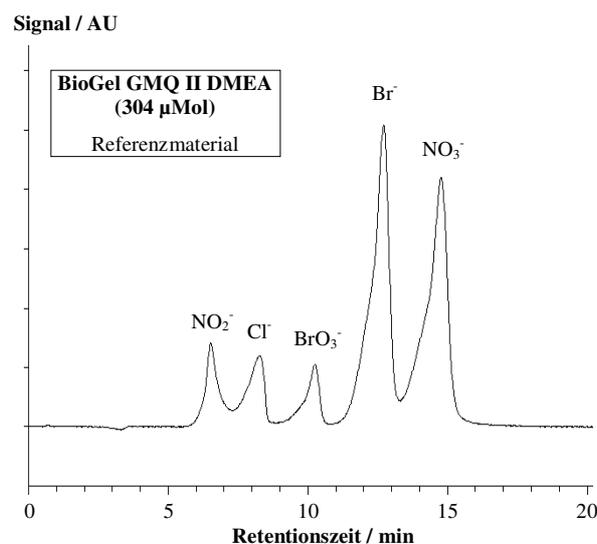
Als Eluent wird Perchlorsäure der Konzentration 5 mMol/kg mit einem pH-Wert von 2,3 gewählt. Wegen der vollständigen Dissoziation der Perchlorsäure ist eine Leitfähigkeitsdetektion nicht mehr möglich. Da verdünnte Perchlorsäure-Lösungen im unteren UV-Bereich transparent sind, wird als Detektionsmethode die direkte UV-Detektion bei 200 nm eingesetzt [88,97,134]. Nachteilig ist allerdings, daß mit diesem Elutionssystem (siehe Tabelle 7-5) die in diesem Bereich nicht absorbierenden Analyten Fluorid, Sulfat und Phosphat nicht erfaßt werden können, so daß in diesem Abschnitt nur fünf Analyten betrachtet werden.

Tabelle 7-5.

Bedingungen für den chromatographischen Vergleich der Trennsäulen BioGel GHQ I bis IV DMEA mit dem Referenzmaterial BioGel MQ II DMEA unter Verwendung eines Perchlorsäure-Eluenten und direkter UV-Detektion.

Parameter	Einstellung / Wert
Elutionssystem	5,0 mMol/kg HClO ₄ (pH = 2,3)
Flußrate	1 mL/min
Detektion	Direkte UV-Detektion
Wellenlänge	200 nm
Meßbereich	0,002 AU
Injektionsvolumen	100 µL
Analyten	Cl ⁻ , BrO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻
Analytgehalte	10 mg/kg (Chlorid 20 mg/kg)

Die Abbildungen 7-6 und 7-7 zeigen nachfolgend den Vergleich der Referenztrennsäule BioGel MQ II DMEA mit den angemischten Materialien BioGel GHQ I bis IV DMEA.

**Abbildung 7-6.**

Chromatogramm der Referenztrennsäule BioGel MQ II DMEA mit dem Perchlorsäure-Eluenten. Chromatographische Bedingungen siehe Tabelle 7-5.

Wie aus Abbildung 7-6 hervorgeht, hat sich die Retentionsreihenfolge der Analyten im Vergleich zum alkalischen Perchlorat/Hydroxid-Elutionssystem geändert. Nitrit eluiert nun vor Chlorid und ist damit deutlich vom Bromat getrennt. Die Elution erfolgt unter diesen Bedingungen in der Reihenfolge $\text{NO}_2^- < \text{Cl}^- < \text{BrO}_3^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^-$. Die frühe Elution des Nitrits liegt darin begründet, daß die Salpetrige Säure mit einem pK_s -Wert von 3,29 [172] eine schwache bis mittelstarke Säure darstellt, die bei einem pH-Wert des Eluenten von 2,3 nur noch zu einem geringen Teil dissoziiert vorliegt. Somit wird die effektive Ladung des Nitrits drastisch reduziert, woraus eine beschleunigte Elution resultiert.

Wie bereits bei dem Perchlorat/Hydroxid-Eluenten in Abschnitt 7.1.2.1 beobachtet man bei dem Referenzmaterial BioGel MQ II DMEA für alle Analyten ein Fronting. Ausnahme ist Nitrit, bei dem ein Tailing auftritt, das in der Adsorption der undissoziierten salpetrigen Säure am Polymer-Grundgerüst begründet ist

Der Vergleich der Referenztrennsäule mit den Chromatogrammen der angemischten Polymere (Abbildung 7-7) zeigt, daß auch bei Verwendung des reinen Perchlorsäure-Eluenten die Retentionsreihenfolge unverändert bleibt. Beim visuellen Vergleich der Chromatogramme treten lediglich beim Peakpaar Nitrit/Chlorid Änderungen in der Selektivität auf. Da im Falle des Nitrits neben dem Ionenaustausch auch die Adsorption zur Trennung beiträgt, macht sich gerade bei diesem Analyten der Einfluß der Zusammensetzung der stationären Phase besonders bemerkbar.

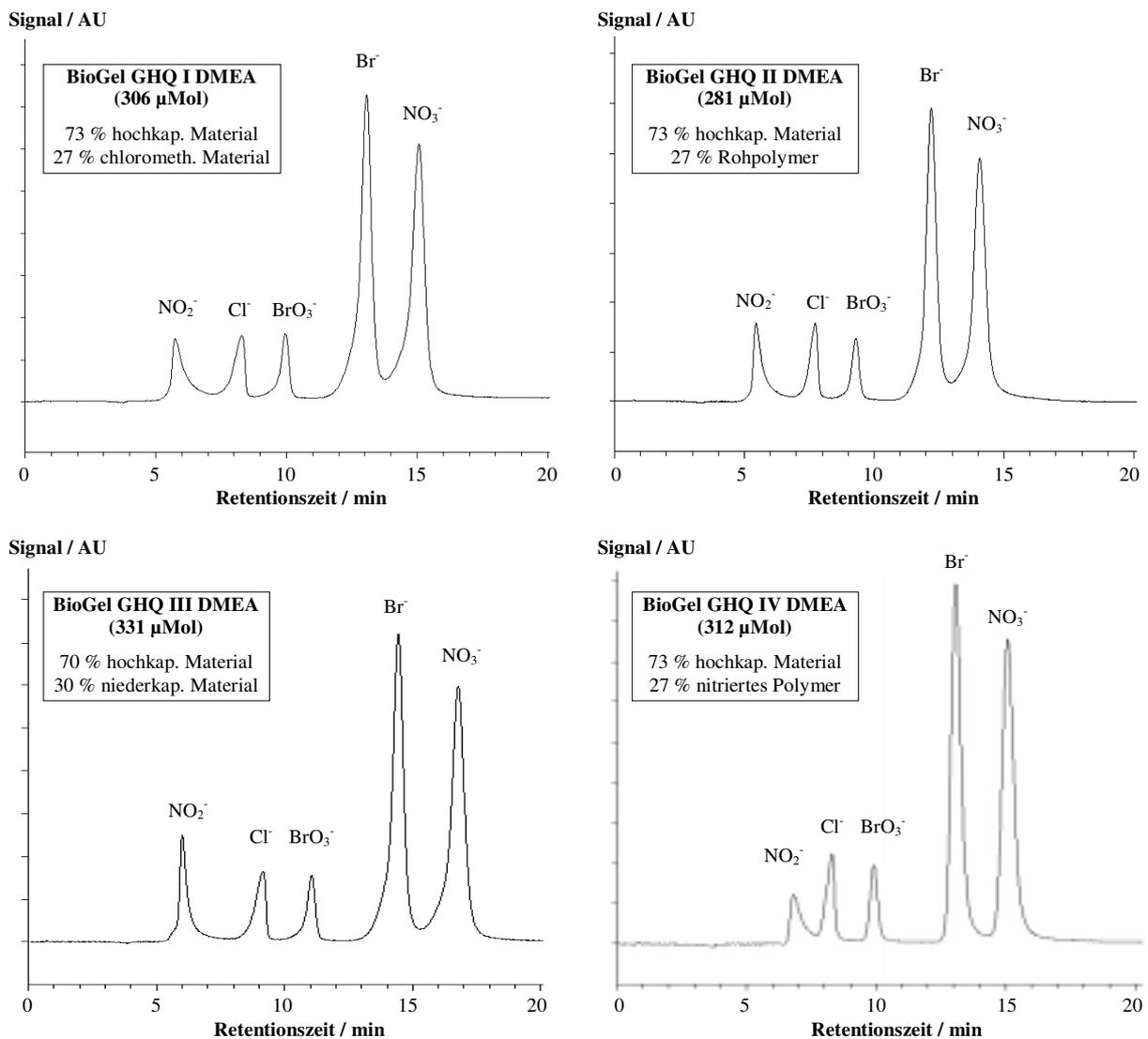


Abbildung 7-7.

Chromatogramme der angemischten Trennsäulen BioGel GHQ I bis IV DMEA unter Vergleichsbedingungen. Chromatographische Bedingungen siehe Tabelle 7-5.

Wie bereits bei dem binären Elutionssystem zeigt die Trennsäule BioGel GHQ IV DMEA (27 % nitriertes Polymer) mit Ausnahme des Nitrits die besten Peaksymmetrien, wohingegen die Referenz-trennsäule BioGel MQ II DMEA wegen des starken Frontings die schlechtesten Werte liefert.

Abbildung 7-8 stellt die ermittelten absoluten und normierten Retentionszeiten gegenüber. Im Gegensatz zum binären Elutionssystem korrelieren die Retentionszeiten der untersuchten Analyten mit der Austauschkapazität der Materialien. Mit geringer Abweichung im Falle des Nitrits beobachtet man für alle Analyten die gleichen Muster der Retentionszeiten. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich im deutlich höheren Perchlorat-Anteil im Eluenten, so daß die meisten Adsorptionsplätze auf dem Polymer-Grundgerüst durch Perchlorat belegt sind und somit der Einfluß der unterschiedlichen Polaritäten der Grundgerüste auf die Elution der Analyten gemindert wird. Dies würde eine Angleichung der Polaritäten bedeuten, so daß überwiegend die Austauschkapazität für die Retention der Analyten verantwortlich ist.

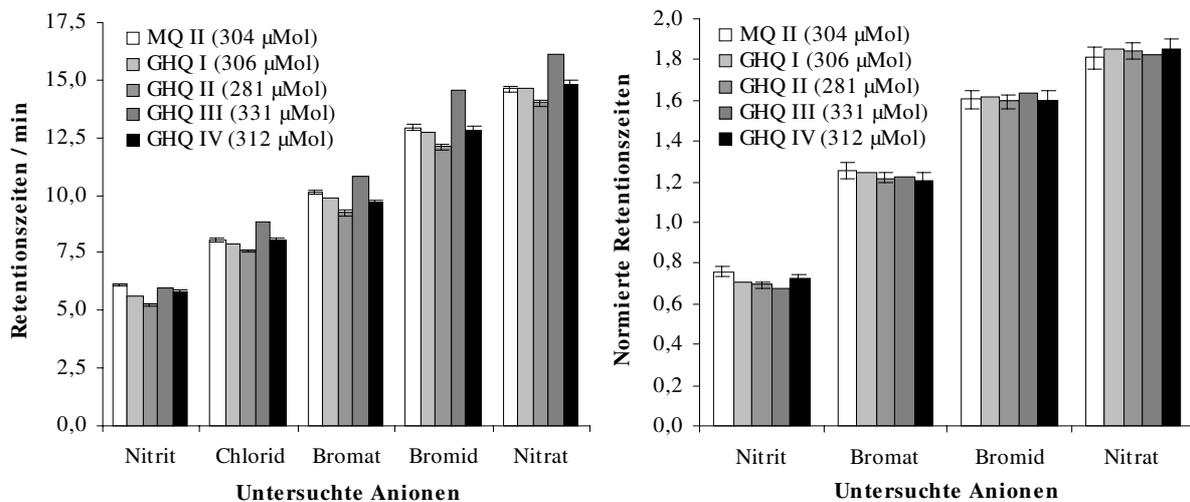


Abbildung 7-8.

Retentionsparameter für die Referenztrennsäule BioGel MQ II DMEA und die angemischten Materialien BioGel GHQ I bis IV DMEA unter Vergleichsbedingungen (vergl. Tabelle 7-5). Links: Retentionszeiten; rechts: Normierte Retentionszeiten bezogen auf Chlorid.

Durch die Normierung auf Chlorid können die Retentionszeiten angeglichen werden, wobei in keinem Fall signifikante Unterschiede festzustellen sind. Somit sind die Selektivitäten der untersuchten Anionen auch bei Verwendung eines reinen Perchlorsäure-Eluenten unabhängig von der Zusammensetzung der stationären Phase.

Abbildung 7-9 stellt die unter den Bedingungen aus Tabelle 7-5 ermittelten Trennstufenzahlen und Symmetriefaktoren zusammen. Die Abstufung der Trennleistungen (Muster) sind unter Vernachlässigung des Nitrits praktisch identisch und vom jeweiligen Analyten unabhängig. Wie bei Verwendung des binären Eluenten mit LF-Detektion erreicht die Trennsäule BioGel GHQ IV DMEA mit über 40000 Böden pro Meter für Bromid und Nitrat die höchste Trennleistung, wohingegen das Referenzmaterial BioGel MQ II DMEA die geringste Effizienz aufweist. Die Abstufung der Effizienzen für Nitrit unterscheidet sich deutlich von denen der anderen Analyten. Hier besitzt das Material BioGel GHQ IV DMEA nur eine mittlere Trennleistung. Die Begründung liegt im Retentionsmechanismus für Nitrit, der sich aus Ionenaustausch und Adsorption zusammensetzt.

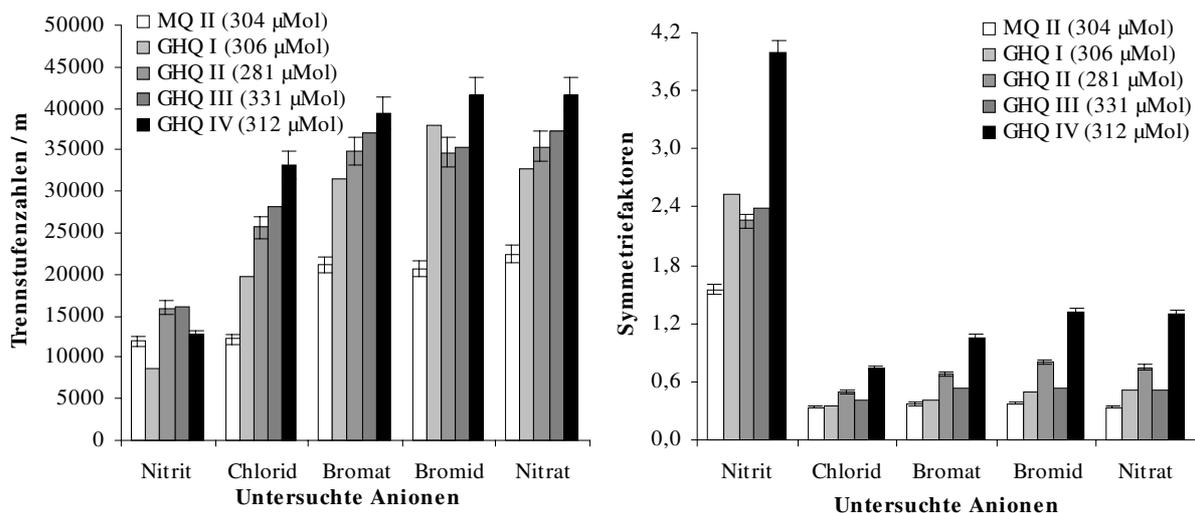


Abbildung 7-9.

Trennstufenzahlen pro Meter (links) und Symmetriefaktoren (rechts) für die Referenztrennsäule BioGel MQ II DMEA und die angemischten Materialien BioGel GHQ I bis IV DMEA unter Vergleichsbedingungen (vergl. Tabelle 7-5).

Werden zusätzlich die Symmetriefaktoren hinzugezogen, so stellt man im Vergleich für alle Analyten auf der Trennsäule BioGel GHQ IV DMEA (mit 27 % nitriertem Material) höhere T-Faktoren fest. Für Nitrit ist dieser Trend besonders stark ausgeprägt, auch wenn dieser Analyt auf den anderen Materialien ebenfalls höhere Symmetriefaktoren zeigt. Dies legt nahe, daß es zwischen Nitrit bzw. der Salpetrigen Säure und dem Polymer-Grundgerüst zu hydrophoben Wechselwirkungen kommt, wobei dies im Falle der Trennsäule BioGel GHQ IV DMEA besonders deutlich ist, was mit der Ähnlichkeit der Strukturen des Nitrits und der Nitrogruppen erklärt werden kann.

Bei der Bewertung der Ergebnisse dieses Abschnitts muß berücksichtigt werden, daß sich die Aussagen nur auf monovalente Anionen beziehen, da Sulfat und Phosphat unter den gegebenen chromatographischen Bedingungen nicht erfaßt werden können. Wird diese Einschränkung in Kauf genommen, so kann festgestellt werden, daß auch bei der Verwendung des reinen Perchlorsäure-Eluenten die Selektivitäten bzw. die relative Retention der untersuchten Analyten nicht von der Zusammensetzung der stationären Phase abhängt. Alle fünf untersuchten Materialien sind in ihrem Retentionsverhalten nicht signifikant verschieden, was den Schluß nahelegt, daß sich die Kapazitäten von Anionenaustauschern durch Mischen von Materialien unterschiedlicher Kapazität ohne Änderung der Selektivitäten einstellen lassen, solange der Anteil des niederkapazitiven oder nicht-kapazitiven Materials wie im vorliegenden Fall nicht größer als 30 % ist.

Die beobachteten Unterschiede in den Trennleistungen und den Peaksymmetrien können an dieser Stelle nicht nur auf eine Ursache zurückgeführt werden. Der mögliche Einfluß der unterschiedlichen Polymer-Grundgerüste insbesondere auf die Peaksymmetrie wird mit großer Sicherheit von Packungseffekten (Phasenvolumenverhältnis) überlagert. Da alle Materialien unter identischen Bedingungen gepackt werden, um eine Gleichbehandlung sicherzustellen, können solche Einflüsse nicht ausgeschlossen werden, weil sich die Materialien in ihrer Oberflächenbeschaffenheit, z.B. in ihrer Polarität, deutlich unterscheiden.

Für das tiefere Verständnis des Einflusses der Zusammensetzung der stationären Phase auf die Trennleistung oder die Peaksymmetrien sind in jedem Fall weitere Untersuchungen notwendig, z.B. die Bestimmung der Polaritäten der stationären Phasen mittels RP-Chromatographie [152]. Jedoch kann an dieser Stelle festgehalten werden, daß anhand der bisher charakterisierten Materialien eine Einstellung der Austauschkapazitäten von Anionenaustauschern durch Mischen ohne signifikante Änderungen des Retentionsverhaltens möglich ist.

7.1.3 Charakterisierung der Packungsmaterialien mit niedriger Kapazität

Die bisherigen Ergebnisse mit Packungsmaterialien hoher Kapazität haben gezeigt, daß ein Einstellen der Kapazitäten von Anionenaustauschern durch Mischen unterschiedlicher Materialien im Prinzip möglich ist, ohne daß signifikante Änderungen im Retentionsverhalten auftreten.

In diesem Abschnitt wird untersucht, ob dies auch bei angemischten Austauschern mit niedriger Kapazität möglich ist, die bis zu über 80 % niederkapazitives oder nicht-kapazitives Polymer enthalten. Man geht analog zu Kapitel 7.1.2 vor, indem das chromatographische Verhalten eines direkt funktionalisierten Referenz-austauschers mit vier gemischten Materialien verglichen wird.

Als Referenzmaterial dient der Anionenaustauscher BioGel MQ I DMEA mit einer Kapazität von 99 $\mu\text{Mol/g}$. Die meßfertige Trennsäule (125 x 4 mm ID) hat eine Kapazität von 80 μMol . Zum Anmischen werden die in Tabelle 7-2 aufgeführten Materialien verwendet. Die Mischungsverhältnisse und die Kapazitäten der resultierenden Trennsäulen sind in Tabelle 7-6 zusammengestellt.

Tabelle 7-6.

Zusammensetzung der angemischten Anionenaustauscher niedriger Kapazität, bezogen auf den Referenz-Austauscher BioGel MQ I DMEA mit 99 $\mu\text{Mol/g}$. Die Gesamtmenge der angemischten Anionenaustauscher beträgt jeweils 1,2 g. Für die Abkürzungen der Mischungskomponenten siehe Tabelle 7-2.

Bezeichnung	Komponente 1 /g	Komponente 2 /g	Q / $\mu\text{Mol/Säule}$
BioGel MQ I DMEA*	---	---	80
BioGel GNQ I DMEA	0,2262 g A	0,9738 g C	72
BioGel GNQ II DMEA	0,2262 g A	0,9738 g E	68
BioGel GNQ III DMEA	0,0886 g A	1,1114 g B	87
BioGel GNQ IV DMEA	0,2262 g A	0,9738 g D	69

* Referenzmaterial

Wie aus Tabelle 7-6 ersichtlich wird, sind die Abweichungen der Kapazitäten der GNQ-Trennsäulen vom Referenzmaterial deutlich größer als bei den hochkapazitiven GHQ-Materialien. Der Mittelwert der Kapazitäten beträgt 75 μMol bei einer Abweichung von $\pm 10\%$. Für die Schwankungen der Kapazitäten sind zum einen Packungseffekte verantwortlich, zum anderen können Wägefehler nicht völlig ausgeschlossen werden, da der Anteil an hochkapazitivem Material (Komponente A), der bis auf eine Ausnahme allein für die Gesamtkapazität verantwortlich ist, in den Mischungen kleiner als 20 % ist. Wie bei den Trennsäulen der GHQ-Reihe hat die Trennsäule BioGel GNQ III DMEA, bestehend aus hoch- und niederkapazitivem Material, mit 87 μMol die höchste Kapazität, während die Säule BioGel GNQ II DMEA (hochkapazitives Material und Rohpolymer) mit 68 μMol die niedrigste Kapazität aufweist.

Die chromatographischen Bedingungen für den Vergleich der fünf Trennsäulen sind in Tabelle 7-7 zusammengestellt. Als Eluent kommt das binäre Perchlorat/Hydroxid-Elutionssystem zum Einsatz (vergl. Kapitel 7.1.2.1), welches auf die hier vorliegenden, geringeren Kapazitäten angepaßt wird.

Der Vergleich der Materialien mit niedriger Kapazität bleibt auf die Anwendung eines einzigen Elutionssystems beschränkt. Versuche, andere Eluenten für den Vergleich zu etablieren, etwa auf der Basis von $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ -Puffern oder Phthalsäure, scheitern an nicht befriedigenden chromatographischen Ergebnissen.

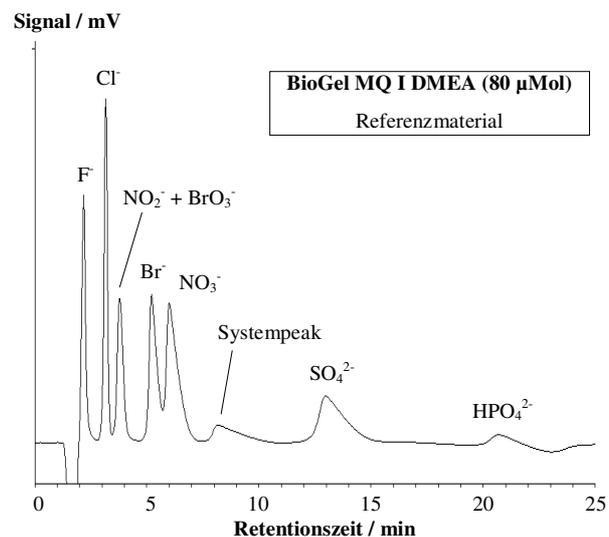
Tabelle 7-7.

Bedingungen für den chromatographischen Vergleich der Trennsäulen BioGel GNQ I bis IV DMEA mit dem Referenzmaterial BioGel MQ I DMEA.

Parameter	Einstellung / Wert
Elutionssystem	0,3 mMol/kg HClO ₄ + 10,3 mMol/kg NaOH (pH = 12)
Flußrate	1 mL/min
Detektion	Leitfähigkeitsdetektion nach chemischer Suppression
Grundleitfähigkeit	115 µS/cm
Meßbereich	200 µS/cm
Fullscale	100 µS/cm
Injektionsvolumen	100 µL
Analyten	F ⁻ , Cl ⁻ , BrO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻
Analytgehalte	10 - 20 mg/kg

Wie in Kapitel 7.1.2 werden alle Retentionsdaten aus drei Wiederholmessungen von Einzelstandards bestimmt und die Trennsäulen bezüglich absoluten und relativen Retentionszeiten, Trennstufenzahlen und Peaksymmetrien verglichen.

Abbildung 7-10 zeigt ein Chromatogramm der Referenztrennsäule BioGel MQ I DMEA unter den in Tabelle 7-7 dargestellten chromatographischen Bedingungen. Die Analyten Bromid und Nitrat sind nicht basisliniengetreunt. Im Gegensatz zum hochkapazitiven Referenzmaterial BioGel MQ II DMEA beobachtet man in diesem Fall die vollständige Koelution von Bromat und Nitrit, was darauf hindeutet, daß eine hohe Austauschkapazität für die Trennung dieser beiden Analyten eine besondere Bedeutung hat. Das Auftreten und die Lage der Systempeaks ist vergleichbar zum hochkapazitiven Referenzmaterial.

**Abbildung 7-10.**

Chromatogramm der niederkapazitiven Referenztrennsäule BioGel MQ I DMEA. Chromatographische Bedingungen siehe Tabelle 7-7.

Vergleicht man das Chromatogramm der Referenztrennsäule BioGel MQ I DMEA mit den nachfolgend dargestellten Chromatogrammen der angemischten Materialien (Abbildung 7-11), so kann optisch ein hohes Maß an Übereinstimmung festgestellt werden. Unterschiede sind scheinbar weniger im Retentionsverhalten zu beobachten, sondern vor allem in der Peaksymmetrie, was sich bei dem Peakpaar Bromid/Nitrat besonders bemerkbar macht. Der positive Systempeak ist in allen Fällen ausreichend vom Nitrat abgetrennt. Lediglich bei der Trennsäule BioGel GNQ III DMEA (93 % niederkapazitives Material) liegt der Systempeak in der auslaufenden Flanke des Nitrat-Peaks. Die

Chromatogramme der Trennsäulen BioGel GNQ II und IV DMEA erscheinen auf den ersten Blick völlig identisch, obwohl im ersten Fall 81 % Rohpolymer und im zweiten Fall 81 % nitriertes Polymer enthalten sind.

Auffällig ist, daß die Trennsäule BioGel GNQ III DMEA trotz der im Vergleich höchsten Kapazität von 87 μMol für alle Analyten die kürzesten Retentionszeiten aufweist. Wie beim Vergleich der hochkapazitiven Materialien (vergl. Kapitel 7.1.2.1) deutet sich an, daß die makroskopische Kapazität über die gesamte Trennsäule das beobachtete Retentionsverhalten nicht erklären kann.

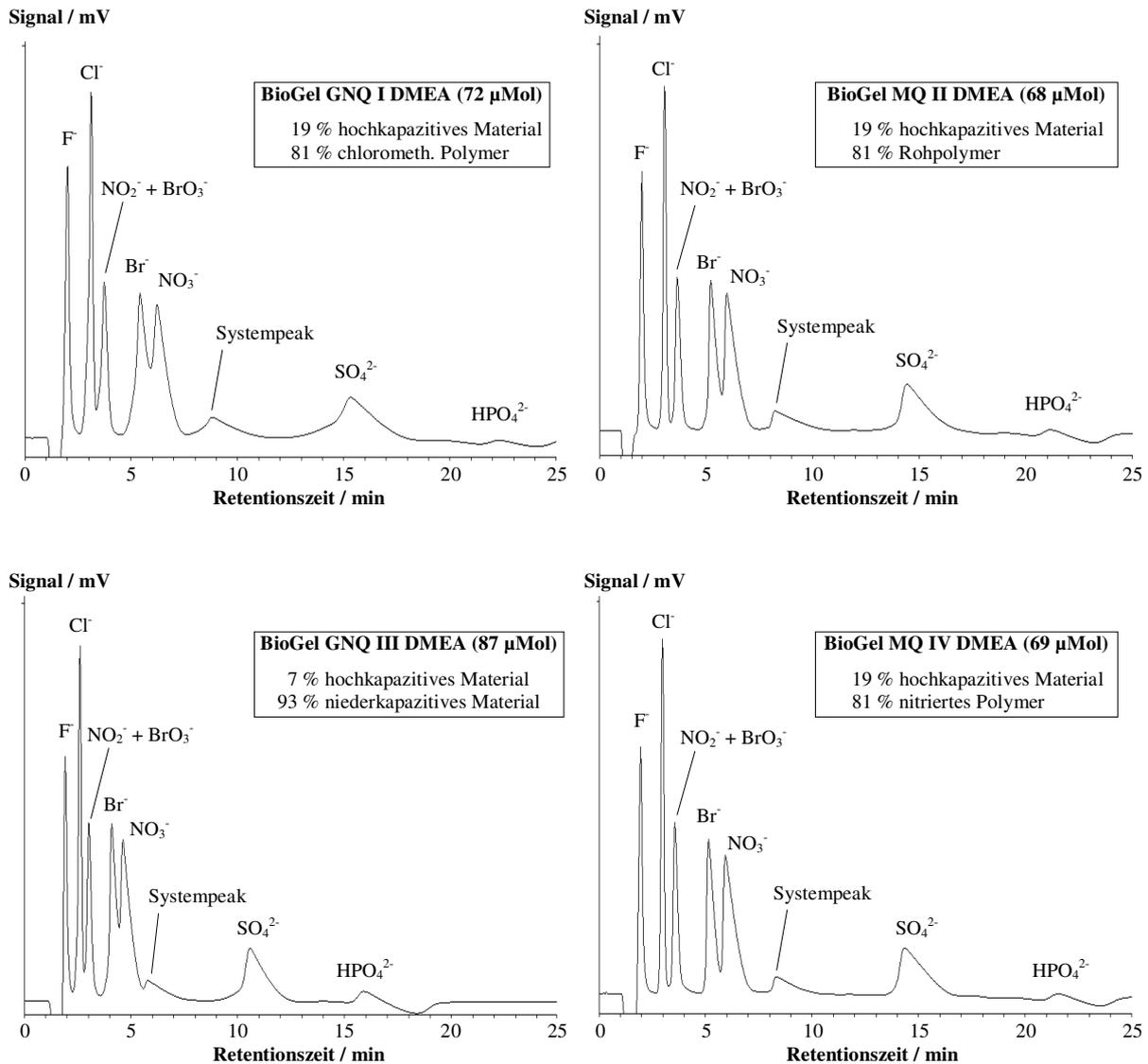


Abbildung 7-11.

Chromatogramme der angemischten Trennsäulen BioGel GNQ I bis IV DMEA unter Vergleichsbedingungen. Chromatographische Bedingungen siehe Tabelle 7-7.

Diese Vermutung wird durch Abbildung 7-12 erhärtet, in der die absoluten und normierten Retentionszeiten gegenübergestellt sind. Während anhand der Chromatogramme eine gute Vergleichbarkeit der Trennsäulen gegeben scheint, wird schon durch die absoluten Retentionszeiten deutlich, daß mit zunehmender Verweilzeit der Analyten auf der Trennstrecke die Diskrepanzen zwischen den Trennsäulen zunehmen, insbesondere bei den multivalenten Anionen Sulfat und Phosphat. Gerade die Retention der höher geladenen Analyten ist nach dem theoretischen Retentionsmodell (vergl. Kapitel 2.5.1) besonders stark von der Kapazität abhängig. Da sich aber, wie bereits erwähnt, die Unterschiede im Retentionsverhalten nicht mit der makroskopischen Kapazität korrelieren lassen, ist auch hier zu

vermuten, daß es einen starken Einfluß der lokalen Kapazität eines einzelnen Polymerteilchens bzw. der Verteilung der Kapazität in der Trennsäule auf die Retention geben muß (vergl. Abbildung 7-4). Zusätzlich ist zu beachten, daß bei den hohen Anteilen an nieder- oder nicht-kapazitiven Polymer von über 80 % bei den angemischten Trennsäulen sekundäre Trenneffekte wie Adsorption sehr wahrscheinlich einen starken Einfluß auf die Trennung ausüben.

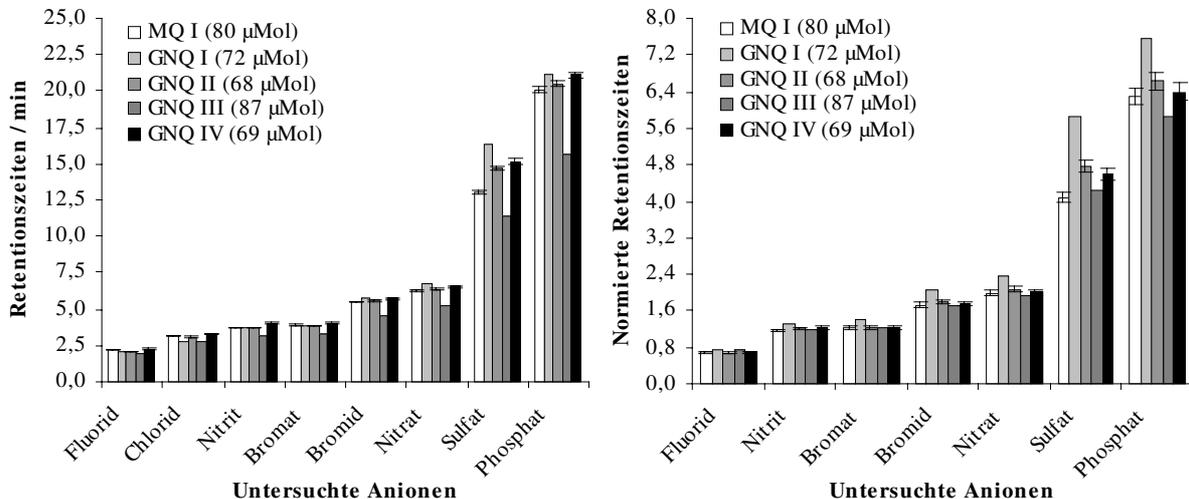


Abbildung 7-12.

Retentionsparameter für die Referenztrennsäule BioGel MQ I DMEA und die angemischten Materialien BioGel GNQ I bis IV DMEA unter Vergleichsbedingungen (vergl. Tabelle 7-7). Links: Retentionszeiten; rechts: Normierte Retentionszeiten bezogen auf Chlorid.

Die Normierung der Retentionszeiten auf Chlorid zeigt, daß die Unterschiede im Retentionsverhalten nicht auf die Differenzen der Austauschkapazitäten zurückgeführt werden können. Während beim Vergleich der hochkapazitiven Materialien die normierten Retentionszeiten nicht signifikant verschieden sind und somit keine geänderte Selektivität festgestellt werden kann, sind bei den niederkapazitiven Materialien systematische Effekte zu beobachten. Die für alle Analyten sehr geringen Retentionszeiten auf der Trennsäule mit der höchsten Kapazität (BioGel GNQ III DMEA) können durch die Normierung nicht korrigiert werden. Die Trennsäule BioGel GNQ I DMEA (mit 81 % chloromethyliertem Material) weist nach der Normierung durchweg die höchsten relativen Retentionszeiten auf. Dies läßt einen starken Einfluß der Chloromethylgruppen vermuten. Jedoch stünde dies in Widerspruch zu den Ergebnissen von Warth [106], nach denen selbst ein hoher Überschuß an nicht umgesetzten Chloromethylgruppen keinen Einfluß auf das Retentionsverhalten und die chromatographische Effizienz hat.

Es zeigt sich also, daß beim Vergleich der niederkapazitiven Materialien der GNQ-Reihe mit dem Referenzmaterial BioGel MQ I DMEA kein identisches Selektivitätsverhalten festgestellt werden kann. Die Unterschiede in der relativen Retention sind zwar nicht so gravierend, daß sich Änderungen in der Elutionsreihenfolge ergeben, jedoch können signifikante Effekte beobachtet werden. Die starken Selektivitätsunterschiede insbesondere bei den höher geladenen Analyten Sulfat und Phosphat sind anhand der Chromatogramme allein nicht ersichtlich.

Die Trennstufenzahlen pro Meter und die Symmetriefaktoren können nicht sinnvoll mit der Kapazität der Trennsäulen oder mit deren Zusammensetzung korreliert werden (Abbildung 7-13). Es muß allerdings auch hier einschränkend beachtet werden, daß alle Trennsäulen nur einmal und unter identischen Bedingungen gepackt wurden.

Die Trennstufenzahlen der fünf niederkapazitiven Trennsäulen sind mit Ausnahme von Fluorid im Mittel um etwa 5000 bis 10000 Böden niedriger als bei den hochkapazitiven Materialien (vergl. Kapitel 7.1.2.1). Dies zeigt, daß bei vergleichbaren chromatographischen Bedingungen die Trenn-

leistung mit der Kapazität zunimmt, da sich das Gleichgewicht zwischen mobiler und stationärer Phase häufiger einstellen kann. Die Referenztrennsäule BioGel MQ I DMEA und die Trennsäule BioGel GNQ IV DMEA (mit 81 % nitriertem Polymer) liefern im Durchschnitt die beste Trennleistung. Die Abstufungen (Muster) der Effizienzen für die einzelnen Analyten sind im Gegensatz zu den hochkapazitiven Materialien außer beim Fluorid einheitlich, so daß keine analytspezifischen Unterschiede in der Trennleistung auftreten.

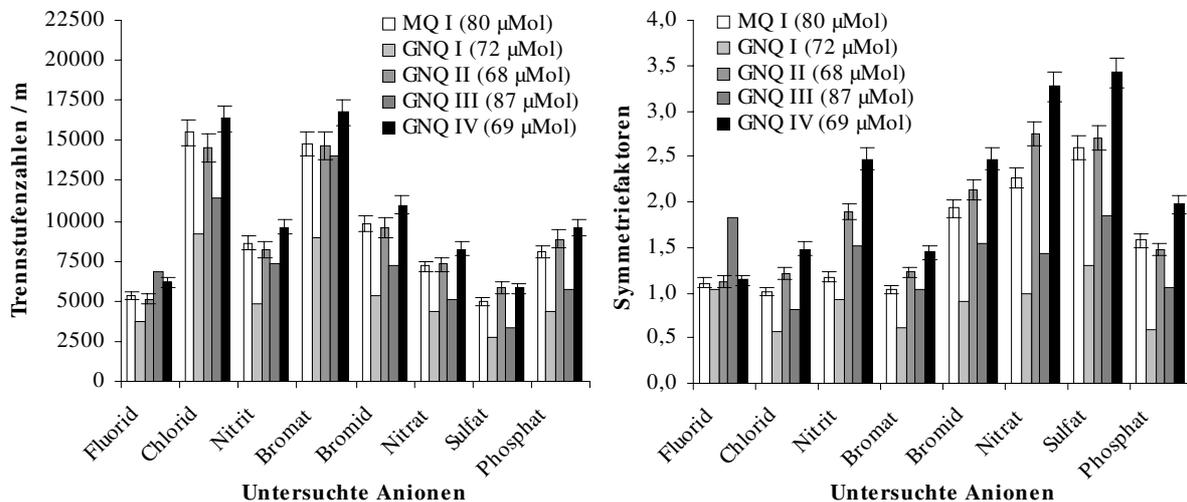


Abbildung 7-13.

Trennstufenzahlen pro Meter (links) und Symmetriefaktoren (rechts) für die Referenztrennsäule BioGel MQ I DMEA und die angemischten Materialien BioGel GNQ I bis IV DMEA unter Vergleichsbedingungen (vergl. Tabelle 7-7).

Bei den Symmetriefaktoren zeigt sich, daß auch bei den niederkapazitiven Materialien der GNQ-Reihe die Trennsäule mit einem hohen Anteil an nitriertem Polymer (BioGel GNQ IV DMEA) die höchsten T-Faktoren zeigt, obwohl sie andererseits die beste Trennleistung aufweist. Die Abstufung der Symmetriefaktoren der fünf Trennsäulen ist mit Ausnahme des Fluorids nahezu unabhängig von den einzelnen Analyten.

Die Beurteilung der vorliegenden Ergebnisse gestaltet sich bei den niederkapazitiven Materialien problematischer als bei den hochkapazitiven Trennsäulen der GHQ-Reihe. Durch die hohen Anteile an nicht- bzw. niederkapazitiven Materialien in den Trennsäulen der GNQ-Reihe ist ein stärkerer Einfluß dieser Komponenten wahrscheinlicher als bei den hochkapazitiven Trennsäulen. Diese Einflüsse resultieren in signifikanten Unterschieden der Selektivitäten (relative Retention), die insbesondere bei den multivalenten Anionen Sulfat und Phosphat zu beobachten sind. Auch wenn keine Änderung der Retentionsreihenfolge auftritt, ist die Vergleichbarkeit der fünf Trennsäulen niedriger Kapazität nur dann gegeben, wenn die auftretenden Diskrepanzen bei den Selektivitäten als untergeordnet betrachtet werden.

Aufgrund der deutlichen Unterschiede in der Zusammensetzung der in diesem Abschnitt untersuchten Materialien ist mehr noch als bei den angemischten Austauschern hoher Kapazität eine Anpassung bzw. Optimierung der Packbedingungen für jedes einzelne Polymer erforderlich. Insbesondere die Austauschkapazitäten hängen sehr stark von der enthaltenen Polymer-Gesamtmenge und von der Dichte der Packung ab. Auch die Schüttdichte der Packung wird sich bei den hier verglichenen Trennsäulen niedriger Kapazität noch stärker unterscheiden als bei den hochkapazitiven der GHQ-Reihe.

Allerdings wird durch die individuelle Anpassung der Packbedingungen die direkte Vergleichbarkeit der Ergebnisse in Frage gestellt, die nur bei Gleichbehandlung gegeben ist. Auch durch eine ange-

paßte' Packprozedur kann im nicht sichergestellt werden, daß bei angemischten Anionenaustauschern der Säuleninhalt die gleiche Zusammensetzung hat wie das Ausgangsmaterial.

Als Ergebnis der Untersuchungen zur Mischbarkeit von Packungsmaterialien unterschiedlicher Kapazität am Polymer BioGel SEC 30-5 läßt sich sagen, daß bei angemischten Materialien, die ausgehend von einem hochkapazitiven Austauscher etwa 30 % zugemischtes Polymer enthalten, keine signifikanten Veränderungen der Selektivitäten im Vergleich zu einem Referenzmaterial gleicher Kapazität auftreten.

Bei Materialien, die mehr als 80 % zugemischte Polymere enthalten, kommt es verglichen mit dem Referenzmaterial zu teilweise größeren Unterschieden im Retentionsverhalten. Dennoch wird auch bei diesen Materialien keine Änderung der Elutionsreihenfolge der untersuchten Anionen festgestellt, so daß die Einstellung der Austauschkapazitäten durch Mischen bei Materialien basierend auf dem Polymer BioGel SEC 30-5 prinzipiell möglich ist.

7.2 Untersuchungen mit dem Polymer P 150497

Die Ergebnisse des Kapitels 7.1 zeigen, daß eine Einstellung der Austauschkapazität von Anionenaustauschern durch gezieltes Mischen von unterschiedlich stark funktionalisierten Materialien basierend auf dem kommerziellen Polymer BioGel SEC 30-5 prinzipiell möglich ist.

In diesem Kapitel wird untersucht, ob die bisherigen Ergebnisse auf das im Rahmen der Dissertation von Köhler [75] hergestellte PS-DVB-Copolymer P 150497 übertragen werden können. Sollte dies der Fall sein, so könnten die Eigenschaften der verschiedenen Trennmaterien auf der Basis dieses Polymers verglichen werden, indem die aufgrund der unterschiedlichen Synthesewege sehr stark differierenden Kapazitäten dieser Austauscher auf einen vergleichbaren Wert eingestellt werden, was die vergleichende chromatographische Charakterisierung dieser Materialien überhaupt erst ermöglichen würde.

Für die Untersuchungen mit dem Polymer P 150497 wird als Startreaktion die Friedel-Crafts-Acylierung mit Brombuttersäurechlorid eingesetzt (vergl. Kapitel 3.3.4 und 6.2.3.2). Als Aminierungsreagenz wird wie in Abschnitt 7.1 Dimethylethanolamin (DMEA) verwendet. Angestrebt ist eine Kapazität des Referenzmaterials von 350 $\mu\text{Mol/g}$, was etwa 50 % der maximal mit dieser Synthesefolge erreichbaren Kapazität entspricht.

Um den experimentellen Aufwand zu begrenzen, werden bei den Untersuchungen mit dem Polymer P 150497 nur noch zwei angemischte Anionenaustauscher mit dem Referenzmaterial verglichen. Als Ausgangsmaterial für das Anmischen wird ein Anionenaustauscher mit einer maximalen Kapazität von etwa 700 $\mu\text{Mol/g}$ synthetisiert (Sättigungsbereich). Dieses hochkapazitive Material wird mit dem Basispolymer P 150497 und dem nitrierten Polymer P 150497 N auf die Kapazität des Referenzmaterials eingestellt. Das nitrierte Material wird deshalb gewählt, weil es sehr leicht zugänglich ist (vergl. Kapitel 11.3.5) und bei den Untersuchungen mit dem Polymer BioGel SEC 30-5 von allen angemischten Materialien die höchste chromatographische Effizienz erreicht hat. Da die beiden zum Mischen eingesetzten Materialien selbst keine Austauschkapazität besitzen, kann die Einstellung der Kapazitäten auch als ‚inerte Verdünnung‘ bezeichnet werden.

7.2.1 Erste Versuchsreihe

Die Ansatzberechnungen und die Reaktionsbedingungen für die Herstellung des Referenzmaterials des zum Anmischen verwendeten hochkapazitiven Anionenaustauschers sind in Tabelle 7-8 dargestellt.

Tabelle 7-8.

Reaktionsbedingungen für die Herstellung des als Referenz dienenden Anionenaustauschers P 150497 MN I F DMEA und des zum Anmischen verwendeten Materials P 150497 MN I M DMEA.

Parameter	P 150497 MN I F DMEA	P 150497 MN I M DMEA
Rohpolymer P 150497	2,5 g	5 g
Bromessigsäurechlorid	0,375 g (2 mMol)	9,375 g (50 mMol)
Aluminium-(III)-chlorid (Kat.)	0,300 g (2,3 mMol)	14,2 (53 mMol)
Dichlormethan (Lösemittel)	40 mL	60 mL
Reaktionszeit	6 h	6 h
Reaktionstemperatur	25 °C	35 °C
Aminierungsgemisch (DMEA:EtOH = 1:1)	80 mL	80 mL
Aminierungsbedingungen	24 h Rückfluß	24 h Rückfluß
Kapazität / $\mu\text{Mol/g}$	341	643
Kapazität / $\mu\text{Mol/Säule}$ (125 x 4 mm ID)	199	449

Der Grad der Funktionalisierung beider Materialien liegt im angestrebten Kapazitätsbereich. Die als Referenz dienende Trennsäule P 150497 MN I F DMEA ist mit 199 μMol als mittelkapazitiv einzustufen.

Die zum Anmischen verwendeten Materialien sind in Tabelle 7-9 gezeigt. Die Nitrierung des Basispolymers erfolgt nach der Vorschrift im Anhang (Kapitel 11.3.5). Alle Materialien werden vor dem Einstellen der Austauschkapazitäten gemäß Abschnitt 11.3.7 sedimentiert.

Tabelle 7-9.

Gegenüberstellung der zum Anmischen verwendeten Materialien auf der Basis des Polymers P 150497.

Name	Abkürzung	Beschaffenheit	Q / $\mu\text{Mol/g}$
P 150497 MN I M DMEA	A	Anionenaustauscher	643
P 150497 N	B	Nitriertes Polymer	---
P 150497	C	Rohpolymer	---

Mit den in Tabelle 7-9 dargestellten Polymeren können gemäß Tabelle 7-10 die beiden Materialien P 150497 MN I GI und G II DMEA angemischt werden. Die resultierenden Trennsäulen weichen in ihren Kapazitäten um 14 % (G I DMEA) bzw. 10 % (G II DMEA) nach oben vom angestrebten Zielwert (199 μMol) ab. Auch beim wiederholten Packen der beiden angemischten Materialien und des Referenzaustauschers unter Vergleichsbedingungen können keine geringeren Kapazitätsdifferenzen erzielt werden.

Tabelle 7-10.

Zusammensetzung der angemischten Anionenaustauscher auf der Basis des Polymers P 150497. Als Bezugsgröße dient der Referenz-Austauscher P 150497 MN I F DMEA mit einer Kapazität von 341 $\mu\text{Mol/g}$. Die Gesamtmenge der angemischten Anionenaustauscher beträgt jeweils 2,0 g. Für die Abkürzungen der Mischungskomponenten siehe Tabelle 7-9.

Bezeichnung	Komponente 1 /g	Komponente 2 /g	Q / $\mu\text{Mol/Säule}$
P 150497 MN I F DMEA*	---	---	199
P 150497 MN I G I DMEA	1,06 g A	0,940 g B	227
P 150497 MN I G II DMEA	1,06 g A	0,940 g C	220

* Referenzmaterial

Die chromatographischen Bedingungen für den Vergleich der drei Trennsäulen sind in Tabelle 7-11 zusammengestellt. Als Elutionssystem kommt aufgrund der relativ hohen Kapazitäten der Trennsäulen das binäre Perchlorat/Hydroxid-Elutionssystem zum Einsatz. Alle Retentionsdaten sind die Mittelwerte aus drei Parallelbestimmungen von Einzelstandards der acht aufgeführten Analyten.

Tabelle 7-11.

Bedingungen für den chromatographischen Vergleich der Trennsäulen P 150497 MN I G I und G II DMEA mit dem Referenzmaterial P 150497 MN I F DMEA.

Parameter	Einstellung / Wert
Elutionssystem	0,15 mMol/kg HClO ₄ + 65 mMol/kg NaOH (pH = 12,8)
Flußrate	1 mL/min
Detektion	Leitfähigkeitsdetektion nach chemischer Suppression
Grundleitfähigkeit	70 µS/cm
Meßbereich	100 µS/cm
Fullscale	50 µS/cm
Injektionsvolumen	100 µL
Analyten	F ⁻ , Cl ⁻ , BrO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻
Analytgehalte	10 mg/kg

Abbildung 7-14 zeigt ein Chromatogramm eines Multistandards mit der Referenztrennsäule P 150497 MN I F DMEA unter den in Tabelle 7-11 aufgeführten chromatographischen Bedingungen.

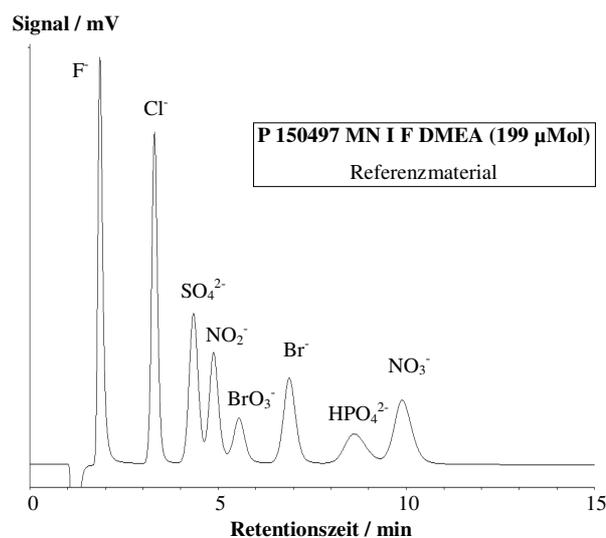


Abbildung 7-14.

Chromatogramm der Referenztrennsäule P 150497 MN I F DMEA. Chromatographische Bedingungen siehe Tabelle 7-11.

Alle acht Analyten sind innerhalb von 10 Minuten fast vollständig voneinander getrennt. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Materialien auf der Basis des Polymers BioGel SEC 30-5 ist das Peakpaar Nitrit/Bromat sehr gut separiert.

Vergleicht man die Chromatogramme der angemischten Trennsäulen P 150497 MN I G I und G II DMEA (Abbildung 7-15) mit dem der Referenztrennsäule, so stellt man fest, daß sich die Elutionsreihenfolge der Analyten ändert. Beim Referenzmaterial findet man die Reihenfolge



wohingegen die Analyten bei den angemischten Materialien wie folgt eluieren:



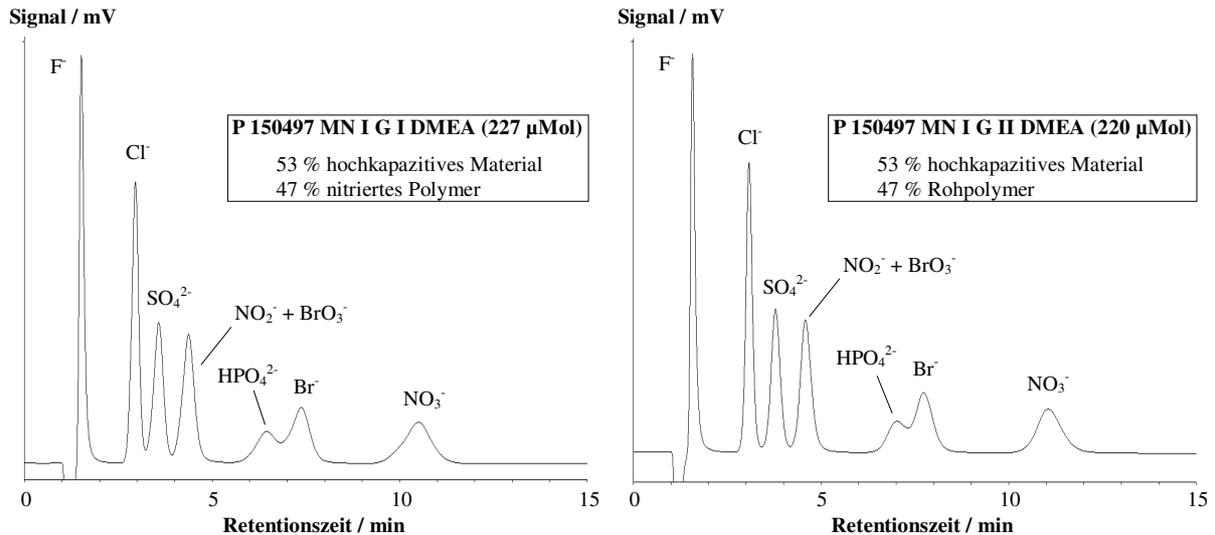


Abbildung 7-15.

Chromatogramme der angemischten Trennsäulen P 150497 MN I G I und MN I G II DMEA unter Vergleichsbedingungen. Chromatographische Bedingungen siehe Tabelle 7-11.

Somit kommt es bei beiden angemischten Trennsäulen zur Koelution von Bromat und Nitrit. Phosphat wird vor das Bromid geschoben. Die Trennsäulen P 150497 MN I GI und G II DMEA ergeben trotz der sehr unterschiedlichen Eigenschaften der zugemischten Polymere nahezu identische Chromatogramme, wiederum ein Hinweis, daß weniger die Zusammensetzung und die makroskopische Kapazität der Trennsäulen für die beobachteten Phänomene verantwortlich sind, sondern vielmehr die Mikrokapazität und deren Verteilung über die Trennstrecke sowie ein möglicherweise stark unterschiedliches Phasenvolumenverhältnis der verglichenen Trennsäulen.

Abbildung 7-16 stellt die absoluten und relativen Retentionszeiten der drei Trennsäulen gegenüber. Bei den Retentionszeiten fällt auf, daß alle Analyten mit Ausnahme von Bromid und Nitrat auf der Referenztrennsäule höhere Retentionszeiten aufweisen, obwohl deren Kapazität über 20 µMol geringer ist als die der angemischten Trennsäulen. Ein gleicher Trend wurde auch in Kapitel 7.1.2.1 für die hochkapazitiven Materialien auf der Basis des BioGel SEC 30-5 beobachtet.

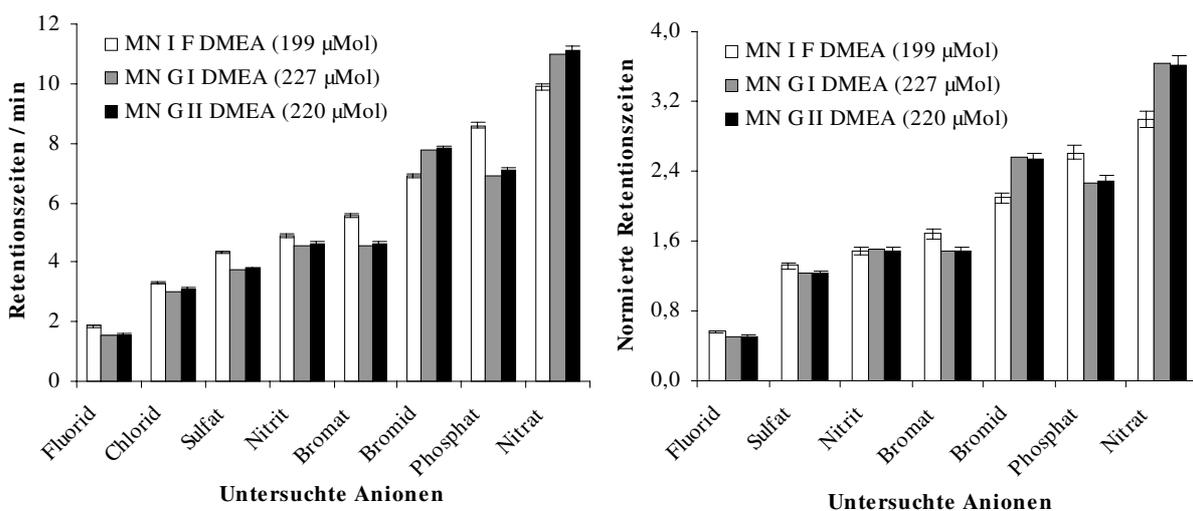


Abbildung 7-16.

Retentionsparameter für die Referenztrennsäule P 150497 MN I F DMEA und die angemischten Materialien P 150497 MN I G I und G II DMEA unter Vergleichsbedingungen (vergl. Tabelle 7-11). Links: Retentionszeiten; rechts: Normierte Retentionszeiten bezogen auf Chlorid.

Bei der Trennsäule P 150497 MN I G I DMEA (mit nitriertem Polymer angemischt) könnte man die beschleunigte Elution mit der durch die Nitrogruppen erhöhte Polarität der stationären Phase erklären. Sie würde sich auf die Elution der weichen, polarisierbaren Analyten Bromid und Nitrat deshalb nicht auswirken, weil es zwischen diesen Analyten und den Nitrogruppen zu hydrophoben Wechselwirkungen kommen kann. Diese plausible Erklärung wird aber bei Betrachtung der Retentionszeiten für die Trennsäule P 150497 MN I G II DMEA (mit Rohpolymer angemischt) hinfällig, welche sich nicht von denen der Trennsäule P 150497 MN I G I DMEA unterscheiden, obwohl hier aufgrund der fehlenden Nitrogruppen wesentlich mehr Plätze für adsorptive Wechselwirkungen zur Verfügung stehen.

Durch die Normierung der Retentionszeiten können die bisherigen Beobachtungen nicht relativiert werden. Die relative Retention der Analyten Fluorid, Sulfat, Nitrit und eingeschränkt auch Bromat ist zwar bei den drei Trennsäulen vergleichbar oder nicht signifikant verschieden, jedoch sind die Unterschiede der normierten Retentionszeiten bei Bromid, Nitrat und Phosphat eindeutig.

Die große Ähnlichkeit der beiden angemischten Trennsäulen wird besonders bei den Selektivitäten der aufeinander abfolgenden Analyten zueinander deutlich, die in Tabelle 7-12 dargestellt sind. Mit Ausnahme des Paares Fluorid/Chlorid sind die Selektivitätskoeffizienten bei den angemischten Trennsäulen fast identisch, aber deutlich verschieden von denen des Referenzmaterials.

Tabelle 7-12.

Selektivitätskoeffizienten der aufeinander folgenden Analyten definiert als Quotient der Retentionsfaktoren. Mittlerer Fehler für alle Werte: $\pm 3\%$.

Selektivitätskoeffizienten $\alpha = (k_1'/k_2')$	Fluorid / Chlorid	Chlorid / Sulfat	Sulfat / Nitrit	Nitrit / Bromat	Bromat / Bromid	Bromid / Phosphat	Phosphat / Nitrat
P 150497 MN I F DMEA (199 μMol)	3,08	1,48	1,18	1,18	1,31	1,29	1,18
P 150497 MN G I DMEA (227 μMol)	5,01	1,36	1,32	1,00	1,94	0,87	1,72
P 150497 MN G II DMEA (220 μMol)	4,58	1,38	1,30	1,00	1,92	0,89	1,68

Abbildung 7-17 zeigt die theoretischen Trennstufenzahlen und die Symmetriefaktoren der drei untersuchten Trennsäulen.

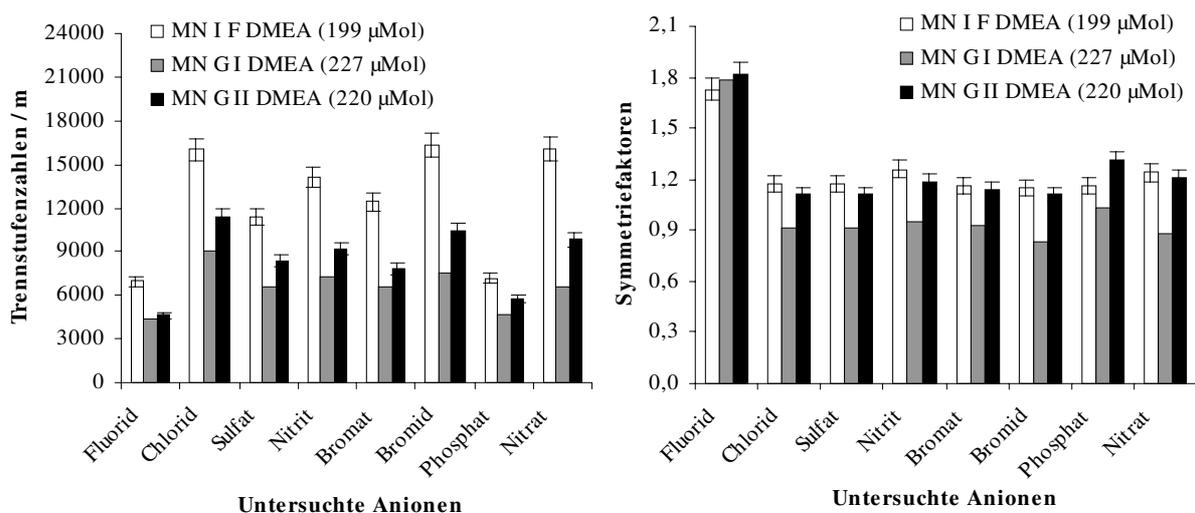


Abbildung 7-17.

Trennstufenzahlen pro Meter (links) und Symmetriefaktoren (rechts) für die Referenztrennsäule P 150497 MN I F DMEA und die angemischten Materialien P 150497 MN I G I und G II DMEA unter Vergleichsbedingungen (vergl. Tabelle 7-11).

Die Abstufung der chromatographischen Effizienz ist für alle Analyten ähnlich, wobei die Referenztrennsäule P 150497 MN I F DMEA mit über 15000 Böden für Chlorid, Bromid und Nitrat die beste Trennleistung liefert. Bei den Symmetriefaktoren sind ebenfalls säulenspezifische Abstufungen zu erkennen, die aber nur von untergeordneter Bedeutung sind. Für alle Analyten mit Ausnahme von Fluorid beobachtet man fast ideale Symmetriefaktoren von $T = 0,9$ bis $1,2$. Auffällig ist, daß die mit nitriertem Polymer angemischte Trennsäule P 150497 MN I G I DMEA im Gegensatz zu den Ergebnissen bei den auf dem BioGel SEC 30-5 basierenden Materialien nicht die höchsten Symmetriefaktoren zeigt.

Die bisherigen Ergebnisse dieses Kapitels verdeutlichen, daß beim Polymer P 150497 weniger die unterschiedlichen Kapazitäten und Zusammensetzungen der Referenz- und der angemischten Packungsmaterialien für die beobachteten Selektivitätsunterschiede verantwortlich sind. Beide angemischten Trennsäulen zeigen mit Ausnahme von Bromid und Nitrat unter Vergleichsbedingungen eine beschleunigte Elution, wobei die makroskopische Austauschkapazität der Trennsäulen aber nicht mit ihrem Retentionsverhalten korreliert werden kann. Somit ist nicht nur die Kapazität für die Retention verantwortlich, sondern es müssen auch Faktoren wie die Schüttdichte der Packung und das Volumenverhältnis von stationärer und mobiler Phase einen Einfluß ausüben (vergl. Gleichung 2-26). Gerade beim Phasenvolumenverhältnis Φ ist zu vermuten, daß dieses bei den angemischten Trennsäulen ähnlich ist, was die fast identischen chromatographischen Ergebnisse erklären würde, nicht aber mit dem der Referenztrennsäule verglichen werden kann.

7.2.2 Zweite Versuchsreihe

Um sicherzustellen, daß die Ergebnisse dieses Abschnitts nicht auf einem Artefakt beruhen, werden die Mischexperimente mit dem Polymer P 150497 in einer zweiten Versuchsreihe wiederholt.

Bei der Durchführung der zweiten Versuchsreihe mit dem Polymer P 150497 geht man analog der ersten Versuchsreihe vor. Die präparativen Bedingungen zur Herstellung des Referenzmaterials und des zum Anmischen verwendeten hochkapazitiven Austauschers sind in Tabelle 7-13 zusammengefaßt. Die Reaktionsbedingungen (Temperaturen) sind gegenüber denen der ersten Versuchsreihe leicht abgewandelt

Tabelle 7-13.

Reaktionsbedingungen für die Herstellung des als Referenz dienenden Anionenaustauschers P 150497 MN I L DMEA und des zum Anmischen verwendeten Material P 150497 MN I K DMEA.

Parameter	P 150497 MN I L DMEA	P 150497 MN I K DMEA
Rohpolymer P 150497	2,5 g	3 g
Bromessigsäurechlorid	0,375 g (2 mMol)	1,50 g (8 mMol)
Aluminium-(III)-chlorid (Kat.)	0,300 g (2,3 mMol)	1,20 g (9,2 mMol)
Dichlormethan (Lösemittel)	40 mL	40 mL
Reaktionszeit	6 h	6 h
Reaktionstemperatur	30 °C	30 °C
Aminierungsgemisch (DMEA:EtOH = 1:1)	80 mL	80 mL
Aminierungsbedingungen	24 h Rückfluß	24 h Rückfluß
Kapazität / $\mu\text{Mol/g}$	317	676
Kapazität / $\mu\text{Mol/Säule}$ (125 x 4 mm ID)	180	435

Trotz der modifizierten Reaktionsbedingungen sind die Austauschkapazitäten beider Materialien mit denen der in der ersten Versuchsreihe verwendeten Materialien vergleichbar. Zur inertesten Verdünnung des hochkapazitiven Materials P 150497 MN I K DMEA werden die gleichen Materialien verwendet wie in Abschnitt 7.2.1. Die Tabellen 7-14 und 7-15 stellen die eingesetzten Polymere und die Mischungsverhältnisse zusammen.

Tabelle 7-14.

Gegenüberstellung der zum Anmischen verwendeten Materialien auf der Basis des Polymers P 150497 für die zweite Meßreihe.

Name	Abkürzung	Beschaffenheit	Q / $\mu\text{Mol/g}$
P 150497 MN I K DMEA	A	Anionenaustauscher	676
P 150497 N	B	Nitriertes Polymer	---
P 150497	C	Rohpolymer	---

Tabelle 7-15.

Zusammensetzung der angemischten Anionenaustauscher auf der Basis des Polymers P 150497. Als Bezugsgröße dient der Referenz-Austauscher P 150497 MN I L DMEA mit einer Kapazität von 317 $\mu\text{Mol/g}$. Die Gesamtmenge der angemischten Anionenaustauscher beträgt jeweils 1,5 g.

Bezeichnung	Komponente 1 /g	Komponente 2 /g	Q / $\mu\text{Mol/Säule}$
P 150497 MN I L DMEA*	---	---	180
P 150497 MN I G I-2 DMEA	0,7029 g A	0,7971 g B	215
P 150497 MN I G II-2 DMEA	0,7029 g A	0,7971 g C	195

* Referenzmaterial

Wie in der ersten Versuchsreihe besitzt auch hier die Referenztrennsäule P 150497 MN I L DMEA mit 180 μMol von allen drei Trennsäulen die geringste Austauschkapazität. Die makroskopischen Kapazitäten beider angemischten Trennsäulen P 150497 MN I G I-2 und G II-2 DMEA sind um bis zu 20 % höher als die des Referenzmaterials. Damit liefert das Packen aller drei Trennsäulen unter identischen Bedingungen sehr unterschiedliche Ergebnisse, die aber sehr gut reproduzierbar sind. Beim wiederholten Packen der Trennsäulen unter Vergleichsbedingungen ist die RSD der Kapazitäten geringer als 4 %.

Die chromatographischen Bedingungen für den Vergleich der drei Trennsäulen sind in Tabelle 7-16 zusammengestellt. Aufgrund des anderen Retentionsverhaltens der in diesem Abschnitt untersuchten Materialien kann das Elutionssystem aus Kapitel 7.2.1 nicht übernommen werden.

Tabelle 7-16.

Bedingungen für den chromatographischen Vergleich der Trennsäulen P 150497 MN I G I-2 und G II-2 DMEA mit dem Referenzmaterial P 150497 MN I L DMEA.

Parameter	Einstellung / Wert
Elutionssystem	0,25 mMol/kg HClO_4 + 50 mMol/kg NaOH (pH = 12,7)
Flußrate	1 mL/min
Detektion	Leitfähigkeitsdetektion nach chemischer Suppression
Grundleitfähigkeit	110 $\mu\text{S/cm}$
Meßbereich	200 $\mu\text{S/cm}$
Fullscale	40 $\mu\text{S/cm}$
Injektionsvolumen	100 μL
Analyten	F^- , Cl^- , BrO_3^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-}
Analytgehalte	10 mg/kg

Abbildung 7-18 zeigt ein unter diesen Bedingungen aufgenommenes Chromatogramm der Referenztrennsäule P 150497 MN I L DMEA.

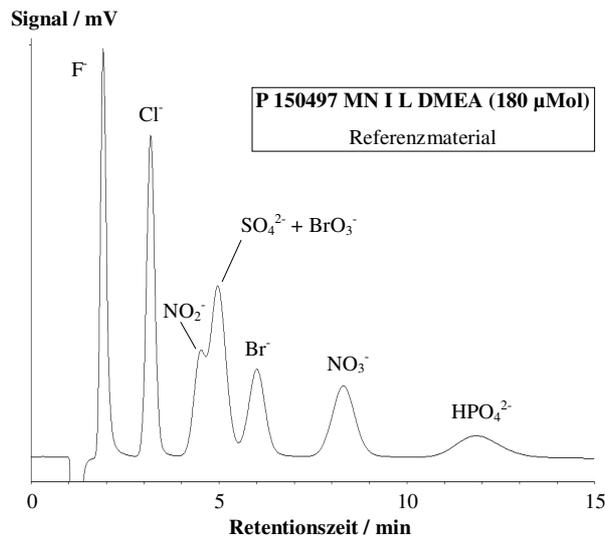


Abbildung 7-18.

Chromatogramm der Referenztrennsäule P 150497 MN I L DMEA. Chromatographische Bedingungen siehe Tabelle 7-16.

Unter den gegebenen Bedingungen kommt es zur Koelution von Sulfat und Bromat. Nitrit eluiert in der vorderen Flanke dieses Peakpaares. Da alle Retentionsparameter wie auch in den vorausgehenden Untersuchungen über Einzelstandards ermittelt werden, ist die mangelnde Trennung dieser Analyten nicht von Belang. Wie bei dem Referenzmaterial der ersten Versuchsreihe mit den Polymer P 150497 beobachtet man auch hier eine sehr gute Peaksymmetrie, wobei die Peakbreiten aber relativ groß sind.

Vergleicht man nun die Chromatogramme der angemischten Trennsäulen P 150497 MN I G I-2 und G II-2 DMEA (Abbildung 7-19) mit dem Referenzchromatogramm, so stellt man wie in der ersten Versuchsreihe fest, daß die Chromatogramme der angemischten Trennsäulen nahezu identisch sind, sich aber drastisch von dem des Referenzmaterials unterscheiden.

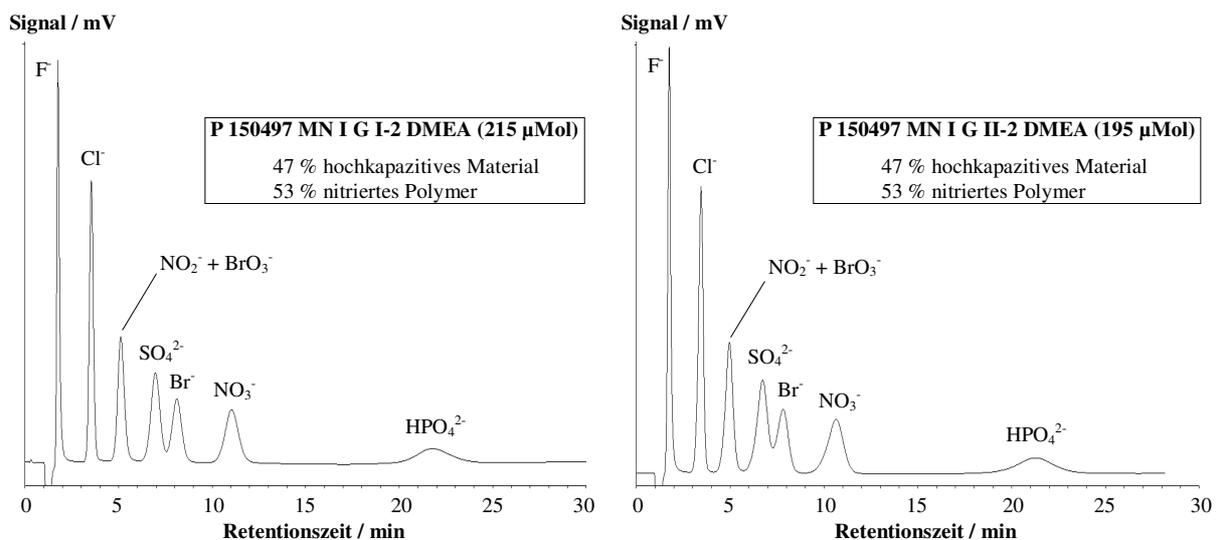


Abbildung 7-19.

Chromatogramme der angemischten Trennsäulen P 150497 MN I G I-2 und MN I G II-2 DMEA unter Vergleichsbedingungen. Chromatographische Bedingungen siehe Tabelle 7-16.

Trotz der um 20 µMol differierenden Kapazitäten der beiden angemischten Trennsäulen unterscheiden sich die Chromatogramme in Abbildung 7-19 nur durch die etwas schlechteren Peaksymmetrien des Materials P 150497 MN I G II-2 DMEA.

Während die Analyten bei der Referenztrennsäule P 150497 MN I L DMEA in der Reihenfolge



eluierten, beobachtet man bei den angemischten Austauschern die folgende Abstufung:



Bei Betrachtung der absoluten und normierten Retentionszeiten (Abbildung 7-20) fällt auf, daß im Gegensatz zu den Ergebnissen der ersten Versuchsreihe die Retentionszeiten bei den höher kapazitiven angemischten Trennsäulen für alle Analyten größer sind als bei der Referenztrennsäule. Somit scheint in diesem Fall die makroskopische Kapazität mit den Retentionszeiten zu korrelieren. Dagegen spricht jedoch, daß die Retentionszeiten der angemischten Trennsäulen fast identisch sind, obwohl ihre Kapazitäten um 20 µMol differieren.

Die Diskrepanzen im Retentionsverhalten zwischen der Referenz- und den angemischten Trennsäulen nehmen mit steigendem Aufenthalt der Analyten auf der stationären Phase zu. Besonders drastisch trifft dies für das Phosphat zu, welches auf den angemischten Austauschern unter Vergleichsbedingungen fast doppelt so große Retentionszeiten aufweist.

Durch die Normierung der Retentionszeiten lassen sich diese drastischen Einflüsse erwartungsgemäß nicht korrigieren. Die Unterschiede in der relativen Retention sind zwar für einige Analyten wie Chlorid oder Nitrit zu vernachlässigen, jedoch sind für Sulfat, Bromid, Nitrat und Phosphat signifikante Differenzen zu beobachten.

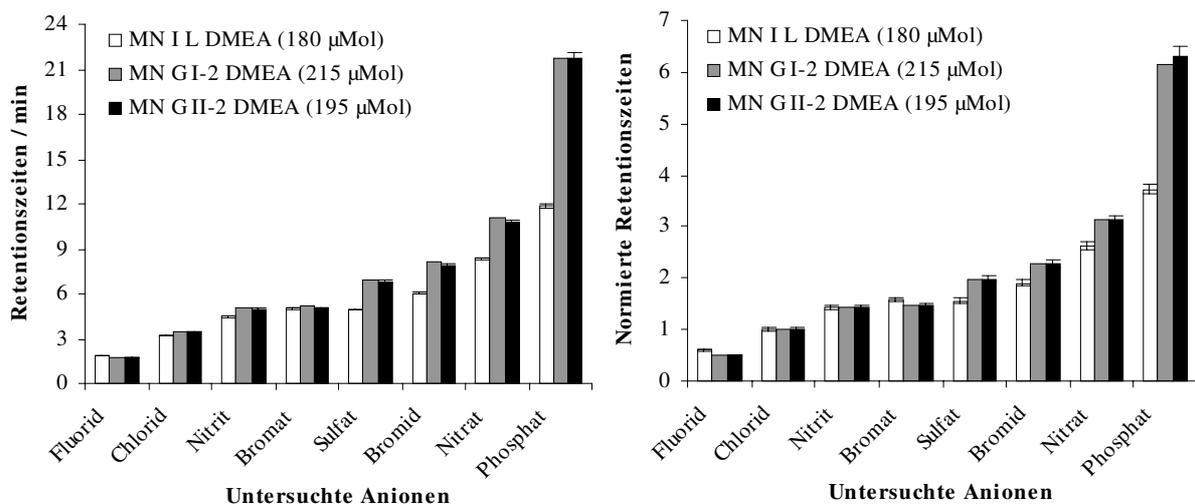


Abbildung 7-20.

Retentionsparameter für die Referenztrennsäule P 150497 MN I L DMEA und die angemischten Materialien P 150497 MN I G-2 I und G II-2 DMEA unter Vergleichsbedingungen (vergl. Tabelle 7-16). Links: Retentionszeiten; rechts: Normierte Retentionszeiten bezogen auf Chlorid.

Wie schon bei den angemischten Austauschern der ersten Versuchsreihe sind die Selektivitätskoeffizienten der aufeinander folgenden Analyt-Paare bei den Trennsäulen P 150497 MN I G I-2 und G II-2 DMEA fast völlig identisch, wie aus Tabelle 7-17 hervorgeht.

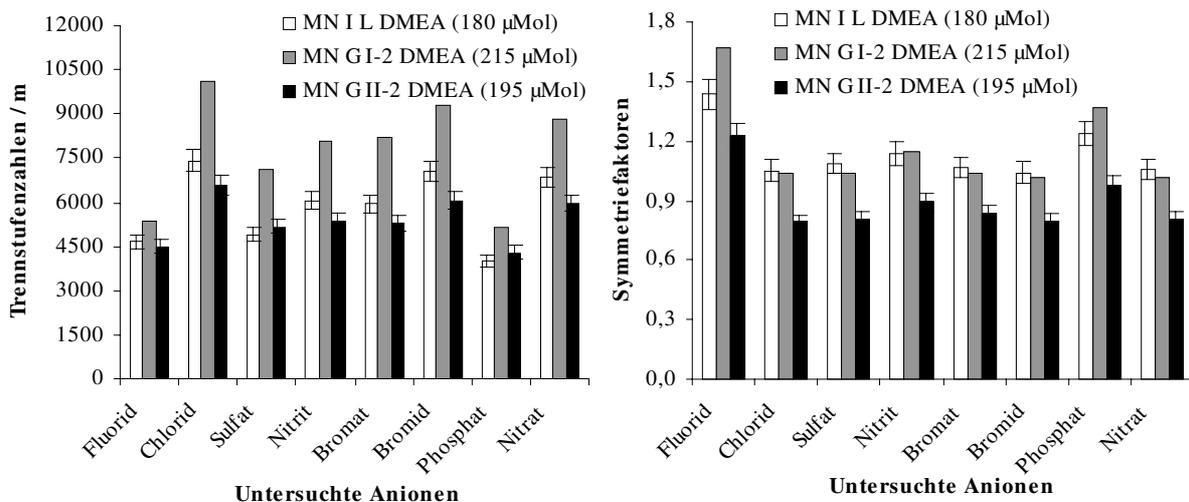
Tabelle 7-17.

Selektivitätskoeffizienten der aufeinander folgenden Analyten definiert als Quotient der Retentionsfaktoren. Mittlerer Fehler für alle Werte: $\pm 3\%$.

Selektivitätskoeffizienten $\alpha = (k_1'/k_2')$	Fluorid / Chlorid	Chlorid / Nitrit	Nitrit / Sulfat	Sulfat / Bromat	Bromat / Bromid	Bromid / Nitrat	Nitrat / Phosphat
P 150497 MN I L DMEA (180 μMol)	1,67	1,42	1,10	1,02	1,20	1,38	1,42
P 150497 MN G I-2 DMEA (215 μMol)	2,03	1,44	1,37	0,74	1,57	1,36	1,99
P 150497 MN G II-2 DMEA (195 μMol)	2,01	1,44	1,37	0,74	1,57	1,37	2,02

Da die beobachteten Unterschiede der Selektivitätskoeffizienten nicht durch die Abstufungen der Kapazitäten der Trennsäulen erklärt werden können, muß auch hier das Phasenvolumenverhältnis Φ von mobiler und stationärer Phase eine entscheidende Rolle spielen. Dies ist möglicherweise bei den beiden angemischten Trennsäulen sehr ähnlich, aber verschieden von dem des Referenzmaterials. Dagegen spielt die unterschiedliche Zusammensetzung der angemischten Trennphasen (nitriertes und Rohpolymer) wie auch schon in der ersten Versuchsreihe eine zu vernachlässigende Rolle für das beobachtete Selektivitätsverhalten.

Abbildung 7-21 stellt die ermittelten Trennstufenzahlen und Symmetriefaktoren für die Trennsäulen der zweiten Versuchsreihe gegenüber. Die Ergebnisse entsprechen im wesentlichen denen aus der ersten Versuchsreihe. Die Trennstufenzahlen der hier untersuchten Säulen ist zwar etwas geringer als die in Kapitel 7.2.1 ermittelten Werte, die Symmetriefaktoren liegen jedoch auch hier mit Ausnahme von Fluorid fast vollständig im angestrebten Bereich von $T = 0,9$ bis $1,2$.

**Abbildung 7-21.**

Trennstufenzahlen pro Meter (links) und Symmetriefaktoren (rechts) für die Referenztrennsäule P 150497 MN I L DMEA und die angemischten Materialien P 150497 MN I G I-2 und G II-2 DMEA unter Vergleichsbedingungen (vergl. Tabelle 7-16).

Die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe decken sich zwar nicht vollständig mit denen der ersten Reihe, jedoch wird auch in diesem Fall deutlich, daß die Einstellung der Austauschkapazitäten durch inerte Verdünnung bei den auf dem Polymer P 150497 basierenden Materialien mit Änderungen im Selektivitätsverhalten verbunden ist. Das Retentionsverhalten der angemischten Austauscher ist dagegen jeweils fast identisch, obwohl sich ihre Kapazitäten und auch ihre Zusammensetzung deutlich voneinander unterscheiden. Gemeinsam ist ihnen nur, daß sie die gleichen prozentualen Anteile an hoch- und nicht-kapazitiven Materialien enthalten. Somit lassen sich die beobachteten Unterschiede im Selektivitätsverhalten zwischen angemischten und direkt funktionalisierten Materialien nicht ursächlich auf die zum Teil sehr verschiedenen Kapazitäten oder Zusammensetzungen der stationären Phasen zurückführen.

Vielmehr scheint das Phasenvolumenverhältnis Φ von stationärer und mobiler Phase bei den angemischten Austauschern jeweils sehr ähnlich zu sein, was ihr trotz unterschiedlicher Kapazitäten und Zusammensetzungen praktisch identisches Retentionsverhalten erklären kann, insbesondere da die Referenztrennsäulen in beiden Versuchsreihen ein anderes Selektivitätsverhalten aufweisen.

Bei den hochkapazitiven Materialien auf der Basis des Polymers BioGel SEC 30-5 (vergl. Kapitel 7.1.2) treten trotz der auch dort beobachteten Diskrepanzen in den Austauschkapazitäten der Trennsäulen und ihrer unterschiedlichen Zusammensetzung keine signifikanten Unterschiede im Selektivitätsverhalten auf. Diese werden in geringem Umfang erst beim Vergleich der niederkapazitiven Trennsäulen beobachtet (vergl. Kapitel 7.1.3). Somit ist anzunehmen, daß das Phasenvolumenverhältnis bei den auf dem BioGel SEC 30-5 basierenden Austauschern für direkt funktionalisierte und angemischte Materialien gleich oder vergleichbar ist.

Nach den vorliegenden Ergebnissen eignet sich das Polymer P 150497 nicht für die Einstellung der Austauschkapazität durch inerte Verdünnung von hochkapazitiven mit nicht-kapazitiven Materialien. Diese Aussage bezieht sich auf die beobachteten Unterschiede im Selektivitätsverhalten zwischen den Referenz- und den angemischten Trennsäulen. Durch Anpassung und Optimierung der Packbedingungen kann eventuell eine Angleichung des Retentionsverhaltens erfolgen. Unter direkten Vergleichsbedingungen ist jedoch das Konzept der inerten Verdünnung auf das Polymer P 150497 nicht anwendbar.

7.3 Untersuchungen mit dem Polymer P 130198

Das im Rahmen der Dissertation von Köhler [75] hergestellte PS-DVB-Copolymer P 130198 ist das dritte Material, welches zur Einstellung der Austauschkapazitäten durch inerte Verdünnung untersucht wird.

Wie beim Polymer P 150497 soll die Kapazität des Referenzmaterials zwischen 300 und 400 $\mu\text{Mol/g}$ liegen. Als Synthesesequenz wählt man wie in Kapitel 7.2 die Friedel-Crafts-Acylierung mit Brombuttersäurechlorid, gefolgt von einer Aminierung mit Dimethylethanolamin (DMEA).

Die Reaktionsbedingungen für die Herstellung des Referenzmaterials P 130198 MN II A DMEA und des zur Verdünnung eingesetzten Austauschers P 130198 MN II B DMEA orientieren sich im wesentlichen an den in Kapitel 7.2.2 verwendeten Bedingungen und sind in Tabelle 7-18 dargestellt.

Tabelle 7-18.

Reaktionsbedingungen für die Herstellung des als Referenz dienenden Anionenaustauschers P 1130198 MN II A DMEA und des zum Anmischen verwendeten Materials P 130198 MN II B DMEA.

Parameter	P 130198 MN II A DMEA	P 130198 MN II B DMEA
Rohpolymer P 130198	2,5 g	3 g
Bromessigsäurechlorid	0,375 g (2 mMol)	1,50 g (8 mMol)
Aluminium-(III)-chlorid (Kat.)	0,300 g (2,3 mMol)	1,20 g (9,2 mMol)
Dichlormethan (Lösemittel)	40 mL	40 mL
Reaktionszeit	6 h	6 h
Reaktionstemperatur	25 °C	25 °C
Aminierungsgemisch (DMEA:EtOH = 1:1)	80 mL	80 mL
Aminierungsbedingungen	24 h Rückfluß	24 h Rückfluß
Kapazität / $\mu\text{Mol/g}$	344	730
Kapazität / $\mu\text{Mol/Säule}$ (125 x 4 mm ID)	273	619

Zur Einstellung der Austauschkapazitäten werden wie in Kapitel 7.2 das nitrierte und das unfunktionalierte Basispolymer verwendet (Tabelle 7-19). Die Herstellung des nitrierten Polymers und die Sedimentation der eingesetzten Materialien erfolgt gemäß den Vorschriften im Anhang.

Tabelle 7-19.

Gegenüberstellung der zum Anmischen verwendeten Materialien auf der Basis des Polymers P 130198.

Name	Abkürzung	Beschaffenheit	Q / $\mu\text{Mol/g}$
P 130198 MN II B DMEA	A	Anionenaustauscher	730
P 130198 N	B	Nitriertes Polymer	---
P 130198	C	Rohpolymer	---

Somit gelten für die Mischexperimente mit dem Polymer P 130198 die gleichen Rahmenbedingungen wie für das Polymer P 150497.

Die Zusammensetzung der angemischten Trennsäulen P 130198 MN II G I und G II DMEA ist aus Tabelle 7-20 ersichtlich. Wie die angemischten Materialien auf der Basis des Polymers P 150497 bestehen die hier eingesetzten Trennsäulen jeweils etwa zur Hälfte aus einem hochkapazitiven Anionenaustauscher und einem nicht-kapazitiven Polymer.

Tabelle 7-20.

Zusammensetzung der angemischten Anionenaustauscher auf der Basis des Polymers P 130198. Als Bezugsgröße dient der Referenz-Austauscher P 130198 MN II A DMEA mit einer Kapazität von 344 $\mu\text{Mol/g}$. Die Gesamtmenge der angemischten Anionenaustauscher beträgt jeweils 1,5 g. Für die Abkürzungen der Mischungskomponenten siehe Tabelle 7-19.

Bezeichnung	Komponente 1 /g	Komponente 2 /g	Q / $\mu\text{Mol/Säule}$
P 130198 MN II A DMEA*	---	---	273
P 130198 MN II G I DMEA	0,708 g A	0,792 g B	278
P 130198 MN II G II DMEA	0,708 g A	0,792 g C	268

* Referenzmaterial

Im Gegensatz zu den in Kapitel 7.2 verwendeten Trennsäulen zeigen die drei zu vergleichenden Trennsäulen auf der Basis des Polymers P 130198 nur sehr geringfügige Kapazitätsunterschiede. Die Austauschkapazitäten der angemischten Trennsäulen unterscheiden sich nur um $\pm 2\%$ von der des Referenzmaterials. Dies ist ein eindeutiger Hinweis, daß sich in diesem Fall alle drei Materialien unter Vergleichsbedingungen nahezu identisch packen lassen.

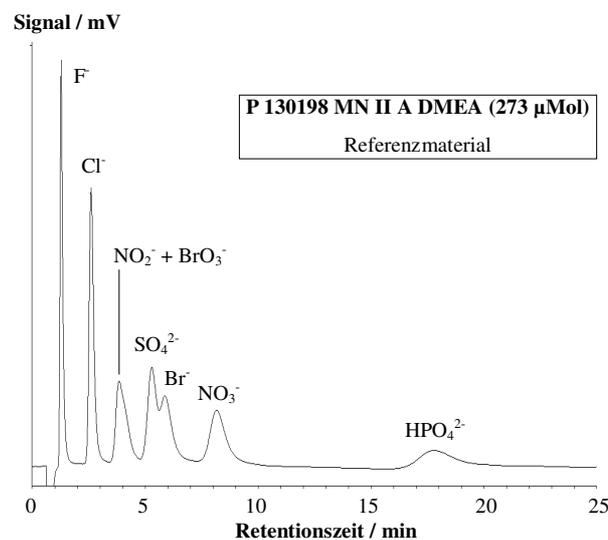
Die chromatographischen Bedingungen für den direkten Vergleich der drei Packungsmaterialien sind in Tabelle 7-21 zusammengestellt. Wie auch in den vorangegangenen Kapiteln werden die Retentionsparameter durch drei Parallelbestimmungen von Einzelstandards ermitteln.

Abbildung 7-22 zeigt nachfolgend ein Chromatogramm eines Multistandards auf der Referenz-trennsäule P 130198 MN II A DMEA unter den in Tabelle 7-21 genannten chromatographischen Bedingungen.

Tabelle 7-21.

Bedingungen für den chromatographischen Vergleich der Trennsäulen P 130198 MN II G I und G II DMEA mit dem Referenzmaterial P 130198 MN II A DMEA.

Parameter	Einstellung / Wert
Elutionssystem	0,4 mMol/kg HClO ₄ + 50 mMol/kg NaOH (pH = 12,7)
Flußrate	1 mL/min
Detektion	Leitfähigkeitsdetektion nach chemischer Suppression
Grundleitfähigkeit	160 µS/cm
Meßbereich	200 µS/cm
Fullscale	100 µS/cm
Injektionsvolumen	100 µL
Analyten	F ⁻ , Cl ⁻ , BrO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻
Analytgehalte	10 mg/kg

**Abbildung 7-22.**

Chromatogramm der Referenztrennsäule P 130198 MN II A DMEA. Chromatographische Bedingungen siehe Tabelle 7-21.

Während die Analyten Sulfat und Bromid unter den gegebenen Bedingungen nicht vollständig voneinander getrennt werden, besteht zwischen den Analyten Bromat und Nitrit überhaupt keine Selektivität. Anhand der Peakform läßt sich aber erkennen, daß es nicht zur vollständigen Koelution kommt.

Vergleicht man nun die Chromatogramme der angemischten Trennsäulen P 130198 MN II G I und G II DMEA (Abbildung 7-23) mit dem der Referenztrennsäule, so stellt man als einzigen Unterschied fest, daß es bei den angemischten Materialien zur vollständigen Koelution von Bromat und Nitrit kommt. Die Elutionsreihenfolge ist mit



in allen Fällen identisch. Der rein optische Vergleich der drei Chromatogramme ergibt lediglich leichte Unterschiede in den Peaksymmetrien, was insbesondere bei dem nicht aufgelösten Peakpaar Sulfat und Bromid deutlich wird.

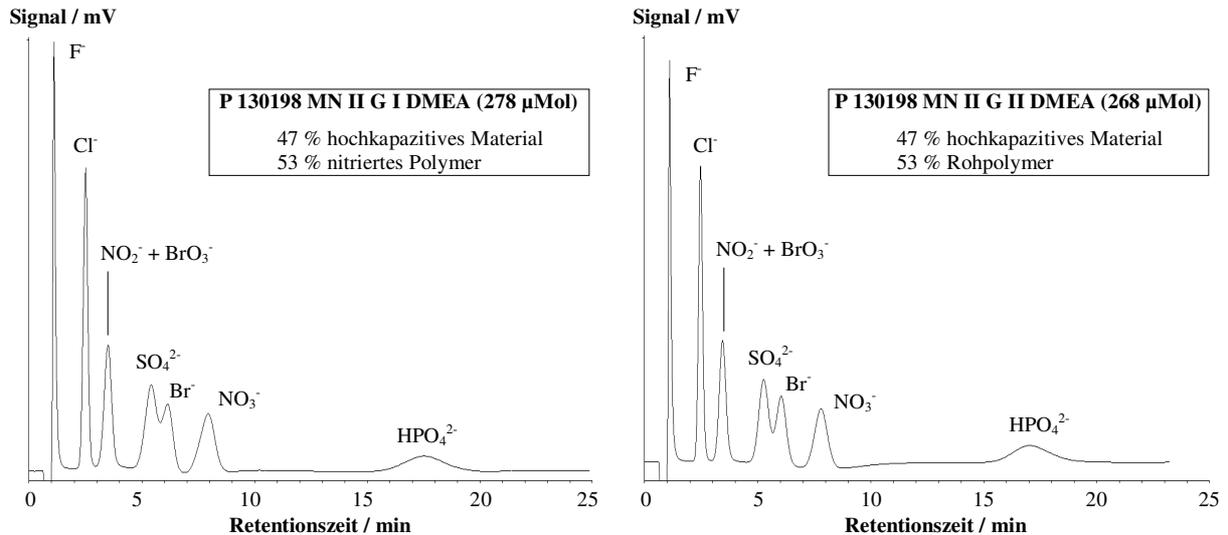


Abbildung 7-23.

Chromatogramme der angemischten Trennsäulen P 130198 MN II G I und MN II G II DMEA unter Vergleichsbedingungen. Chromatographische Bedingungen siehe Tabelle 7-21.

Abbildung 7-24 stellt die ermittelten absoluten und relativen Retentionszeiten gegenüber, wobei schon die absoluten Retentionszeiten mit Ausnahme des Bromats nahezu identisch sind. Bei den relativen Retentionszeiten besteht ebenfalls nur beim Bromat ein geringer Unterschied zwischen den drei Trennsäulen. Alle anderen relativen Retentionszeiten weisen keine signifikanten Differenzen auf.

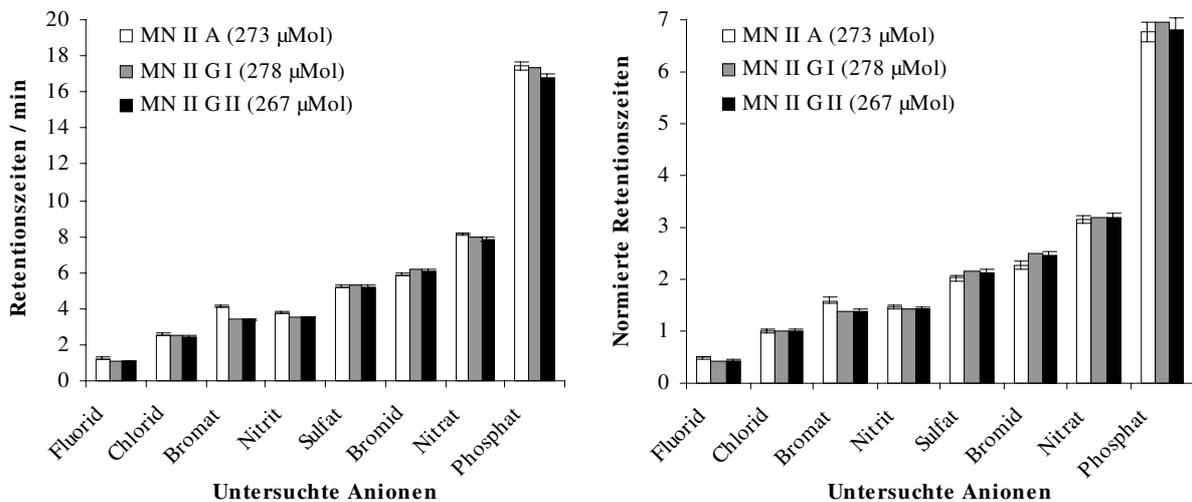


Abbildung 7-24.

Retentionsparameter für die Referenztrennsäule P 130198 MN II A DMEA und die angemischten Materialien P 130198 MN II G I und G II DMEA unter Vergleichsbedingungen (vergl. Tabelle 7-21). Links: Retentionszeiten; rechts: Normierte Retentionszeiten bezogen auf Chlorid.

Bei den theoretischen Trennstufenzahlen (Abbildung 7-25) zeigt sich, daß die Leistungsfähigkeit aller drei hier untersuchten Trennsäulen auf der Basis des Polymers P 130198 wesentlich geringer ist als die der vom Polymer P 150497 abgeleiteten Materialien. Die höchsten Bodenzahlen werden von der Trennsäule P 130198 MN II G II DMEA erreicht, liegen aber auch im günstigsten Fall unter 7000 pro Meter, wobei die Abstufungen der Trennleistungen analytabhängig sind.

Die Symmetriefaktoren der angemischten Trennsäulen sind sehr ähnlich und liegen mit Ausnahme von Fluorid im Bereich von $T = 1$, während die Referenztrennsäule zum Tailing neigt.

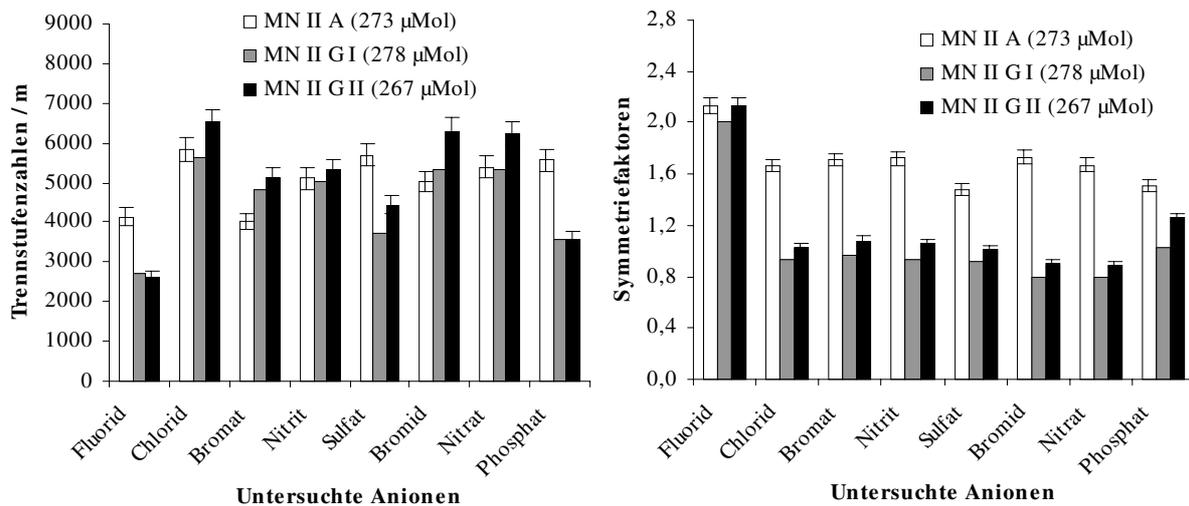


Abbildung 7-25.

Trennstufenzahlen pro Meter (links) und Symmetriefaktoren (rechts) für die Referenztrennsäule P 130198 MN II A DMEA und die angemischten Materialien P 130198 MN I G I und G II DMEA unter Vergleichsbedingungen (vergl. Tabelle 7-21).

Die Ergebnisse dieses Abschnitts zeigen, daß sich bei den auf dem Polymer P 130198 basierenden Austauschern unter identischen chromatographischen Bedingungen keine Selektivitätsunterschiede zwischen einer Referenztrennsäule und den angemischten Trennsäulen gleicher Kapazität ergeben. Damit ist das Konzept der inerten Verdünnung auf dieses Basispolymer anwendbar.

7.4 Einfluß der Packbedingungen auf das Selektivitätsverhalten

In diesem Abschnitt ist die Frage zu beantworten, ob der Einfluß der Packbedingungen auf das Selektivitätsverhalten, wie bisher angenommen, zu vernachlässigen ist oder sich Auswirkungen vor allem auf das Selektivitätsverhalten der untersuchten Materialien ergeben.

Unstrittig ist dabei, daß die Zusammensetzungen der zur Suspension der Packungsmaterialien verwendeten Lösungen und der Druckflüssigkeit, die auch als ‚chemische‘ Packbedingungen bezeichnet werden können, einen entscheidenden Einfluß auf die Packung einer Trennsäule nehmen. Die Zusammensetzung der Lösungen wird im Rahmen dieser Arbeit gemäß Kapitel 11.3.8 weitgehend konstant gehalten, um den experimentellen Aufwand bei der Charakterisierung der Trennmaterien zu begrenzen.

Beim Packvorgang selbst lassen sich die Arbeitsweisen mit konstanter Flußrate oder mit konstantem Druck unterscheiden (vergl. Kapitel 11.3.8). Zur Untersuchung des Einflusses dieser ‚physikalischen‘ Packbedingungen werden die beiden angemischten Trennsäulen P 130198 MN II G I und G II DMEA jeweils bei konstantem Druck ($P_{\max} = 25 \text{ MPa}$) und bei konstanter Flußrate (3,0 mL/min) gepackt und unter den in Tabelle 7-21 genannten chromatographischen Bedingungen verglichen.

Abbildung 7-26 zeigt den Unterschied zwischen bei konstantem Druck und konstantem Fluß gepackten Trennsäulen am Beispiel des Materials P 130198 MN II G II DMEA. Dargestellt ist die Trennung von Chlorid, Bromat und Nitrat. Während die Retentionszeiten jeweils fast identisch sind und sich die Selektivitäten damit nicht unterscheiden, treten deutliche Differenzen sowohl in der chromatographischen Effizienz als auch in den Peaksymmetrien auf. Während die bei konstantem Druck gepackte Trennsäule für alle drei Analyten ein deutliches Fronting zeigt und nur eine geringe

Trennleistung erreicht, zeigt die bei konstantem Fluß gefüllte Säule für alle dargestellten Analyten eine fast ideale Peaksymmetrie bei einer deutlich höheren Effizienz.

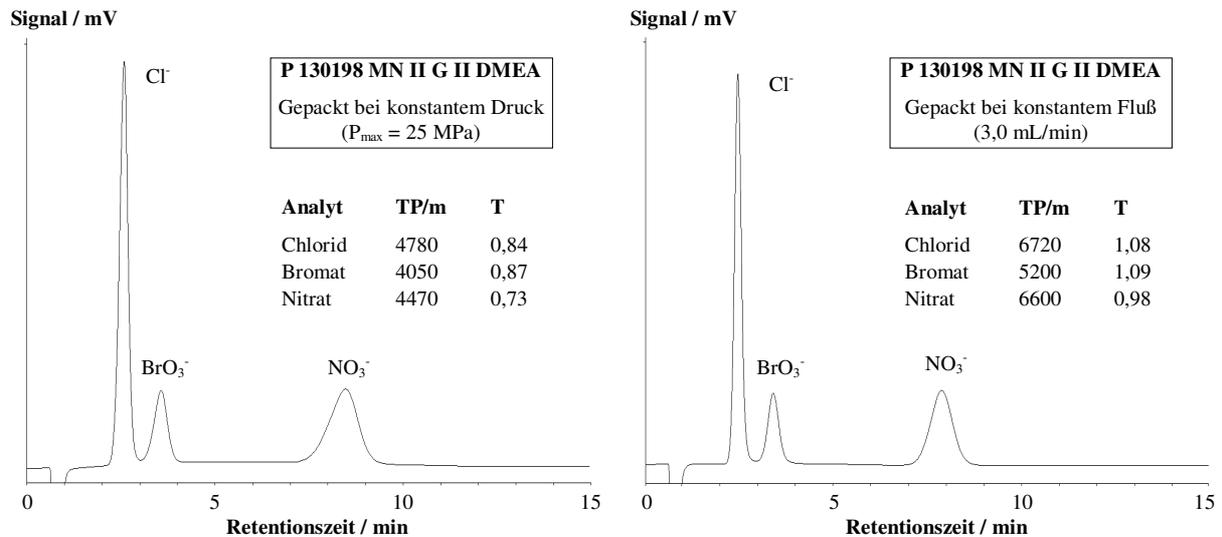


Abbildung 7-26.

Einfluß der physikalischen Packbedingungen auf die Trennleistung und die Peaksymmetrie. Chromatographische Bedingungen siehe Tabelle 7-21.

Die gleichen Beobachtungen werden auch bei dem Material P 130198 MN II G I DMEA gemacht. Da sich die beiden Packungsmaterialien fast identisch verhalten, werden die jeweiligen Daten im Zusammenhang betrachtet. Tabelle 7-22 stellt die Selektivitätskoeffizienten der aufeinanderfolgenden Analyten für alle vier untersuchten Trennsäulen dar. Da bereits zuvor festgestellt wurde, daß beide Packungsmaterialien ein identisches Selektivitätsverhalten zeigen, können die Daten direkt miteinander verglichen werden.

Tabelle 7-22.

Selektivitätskoeffizienten der untersuchten Analyten als Funktion der Packbedingungen für die Materialien P 130198 MN II G I und G II DMEA unter identischen chromatographischen Bedingungen (Tabelle 7-21).

Selektivitätskoeffizienten $\alpha = (k_1'/k_2')$	Fluorid / Chlorid	Chlorid / Nitrit	Nitrit / Bromat	Bromat / Sulfat	Sulfat / Bromid	Bromid / Nitrat	Nitrat / Phosphat
P 130198 MN II G I (konst. Druck)	4,69	1,60	0,96	1,65	1,25	1,34	2,29
P 130198 MN II G I (konst. Fluß)	4,63	1,61	0,95	1,63	1,26	1,31	2,33
P 130198 MN II G II (konst. Druck)	4,73	1,60	0,96	1,69	1,21	1,34	2,23
P 130198 MN II G II (konst. Fluß)	4,78	1,59	0,97	1,67	1,23	1,33	2,24
Mittelwert (n = 3)	4,71	1,60	0,96	1,66	1,23	1,33	2,27
RSD / %	1,34	0,62	0,86	1,54	2,33	1,06	2,02

Aus Tabelle 7-22 geht hervor, daß die Selektivitätskoeffizienten für die vier untersuchten Trennsäulen nahezu unabhängig von den physikalischen Packbedingungen sind. Die relative Streuung beträgt maximal 2,33 %, ist aber wesentlich geringer, wenn die beiden Packungsmaterialien gesondert betrachtet werden.

Die Tabellen 7-23 und 7-24 stellen die ermittelten theoretischen Bodenzahlen und Symmetriefaktoren für die vier untersuchten Trennsäulen dar. Die Zusammenfassung der Daten zur Berechnung von Mittelwerten und relativen Standardabweichungen ist zwar bei diesen Zielgrößen eigentlich nicht zulässig, da vorausgesetzt wird, daß die beiden Materialien P 130198 MN II G I und G II DMEA unter Vergleichsbedingungen auch dieselben Kenndaten erreichen, wird aber dennoch durchgeführt, weil

die auftretenden Diskrepanzen fokussiert anhand der relativen Streuung direkt mit den Selektivitätsdaten verglichen werden können.

Tabelle 7-23.

Theoretische Trennstufenzahlen als Funktion der Packbedingungen für die Materialien P 130198 MN II G I und G II DMEA unter identischen chromatographischen Bedingungen (Tabelle 7-21).

Trennstufenzahl / m	Fluorid	Chlorid	Nitrit	Bromat	Sulfat	Bromid	Nitrat	Phosphat
P 130198 MN II G I (konst. Druck)	2280	4344	3705	3638	3103	3955	3994	3082
P 130198 MN II G I (konst. Fluß)	2724	5638	4838	5039	3708	5347	5322	3589
P 130198 MN II G II (konst. Druck)	2363	4725	4017	4331	3547	4286	4386	2625
P 130198 MN II G II (konst. Fluß)	2624	6536	5104	5319	4430	6309	6229	3585
Mittelwert (n = 3)	2498	5311	4416	4582	3697	4974	4983	3220
RSD / %	8,41	18,47	14,99	16,46	14,92	21,51	20,08	14,36

Tabelle 7-24.

Symmetriefaktoren als Funktion der Packbedingungen für die Materialien P 130198 MN II G I und G II DMEA unter identischen chromatographischen Bedingungen (Tabelle 7-21).

Symmetriefaktor	Fluorid	Chlorid	Nitrit	Bromat	Sulfat	Bromid	Nitrat	Phosphat
P 130198 MN II G I (konst. Druck)	1,78	0,79	0,85	0,79	0,82	0,66	0,67	0,86
P 130198 MN II G I (konst. Fluß)	2,01	0,93	0,97	0,94	0,92	0,79	0,80	1,02
P 130198 MN II G II (konst. Druck)	1,75	0,82	0,87	0,85	0,85	0,69	0,73	0,89
P 130198 MN II G II (konst. Fluß)	2,13	1,03	1,08	1,06	1,02	0,90	0,99	1,26
Mittelwert (n = 3)	1,92	0,89	0,94	0,91	0,90	0,76	0,80	1,01
RSD / %	9,52	12,18	11,21	12,71	9,72	14,60	17,56	17,88

Beide Tabellen zeigen, daß die Trennstufenzahlen und die Symmetriefaktoren stark von den physikalischen Packbedingungen abhängen. Bei der chromatographischen Effizienz betragen die relativen Streuungen zwischen 8 und 22 %, bei den Symmetriefaktoren liegen sie zwischen 9 und 18 %. Von den vier untersuchten Trennsäulen zeigen jeweils die bei konstantem Fluß gepackten Materialien die besseren Leistungsdaten. Diese Feststellung trifft zwar für alle auf dem Polymer P 130198 basierenden Materialien zu, kann aber nicht auf andere Basispolymere übertragen werden.

Um die mit den auf dem Polymer P 130198 basierenden Materialien erhaltenen Ergebnisse abzusichern, wird ein zweiter, allerdings verkürzter Vergleich mit dem Material P 150497 MN I G I-2 DMEA durchgeführt. Dieses Material wird ebenfalls mit konstantem Druck ($P_{\max} = 25$ MPa) und konstantem Fluß (3,0 mL/min) gepackt und die resultierenden Trennsäulen unter den in Tabelle 7-16 genannten chromatographischen Bedingungen verglichen. Die Tabellen Tabelle 7-25 und 7-26 fassen die wichtigsten Ergebnisse zusammen.

Tabelle 7-25.

Selektivitätskoeffizienten der untersuchten Analyten als Funktion der Packbedingungen für das Material P 150497 MN I G I-2 unter identischen chromatographischen Bedingungen (Tabelle 7-16).

Selektivitätskoeffizienten $\alpha = (k_1'/k_2')$	Fluorid / Chlorid	Chlorid / Nitrit	Nitrit / Sulfat	Sulfat / Bromat	Bromat / Bromid	Bromid / Nitrat	Nitrat / Phosphat
P 150497 MN I G I-2 (konst. Druck)	2,07	1,45	1,38	0,73	1,59	1,37	2,01
P 150497 MN I G I-2 (konst. Fluß)	2,03	1,44	1,37	0,74	1,57	1,36	1,99

Aus Tabelle 7-25 geht hervor, daß auch bei dem auf dem Polymer P 150497 basierenden Material die Selektivitätskoeffizienten nicht von den physikalischen Packbedingungen abhängen.

Tabelle 7-25.

Trennstufenzahlen pro Meter und Symmetriefaktoren für die untersuchten Analyten als Funktion der Packbedingungen beim Material P 150497 MN I G I-2 unter identischen chromatographischen Bedingungen (Tabelle 7-16).

Trennstufenzahl / m	Fluorid	Chlorid	Nitrit	Bromat	Sulfat	Bromid	Nitrat	Phosphat
P 150497 MN I G I-2 (konst. Druck)	3977	4688	3981	3852	3302	3811	3881	3169
P 150497 MN I G I-2 (konst. Fluß)	5346	10075	7088	8090	8183	9309	5149	8828
Symmetriefaktor	Fluorid	Chlorid	Nitrit	Bromat	Sulfat	Bromid	Nitrat	Phosphat
P 150497 MN I G I-2 (konst. Druck)	1,26	0,64	0,60	0,67	0,56	0,58	0,62	0,64
P 150497 MN I G I-2 (konst. Fluß)	1,67	1,04	1,04	1,14	1,04	1,02	1,37	1,02

Bei dem Material P 150497 MN I GI-2 sind die Diskrepanzen bezüglich Trennleistung und Peaksymmetrie noch drastischer als bei den beiden untersuchten Austauschern auf der Basis des Polymers P 130198. Die bei konstantem Fluß gepackte Trennsäule weist bei fast idealer Peaksymmetrie praktisch doppelt so hohe Bodenzahlen auf als die bei konstantem Druck gefüllte.

Damit kann auch für einen Austauscher auf der Basis des Polymers P 150497 gezeigt werden, daß das Retentionsverhalten nicht von den physikalischen Packbedingungen abhängt. Dagegen zeigt sich aber auch hier ein großer Einfluß auf die chromatographische Effizienz und die Peaksymmetrie.

Aus den vorliegenden Ergebnissen kann allerdings nicht geschlossen werden, daß das Packen bei konstantem Fluß für alle in diesem Kapitel untersuchten Materialien die effektivere Variante ist. Die Trennmaterialien auf der Basis des Polymers BioGel SEC 30-5 liefern nur beim Packen mit konstantem Druck akzeptable Trennleistungen und Peaksymmetrien.

7.5 Zusammenfassung und Beurteilung der Ergebnisse

Bei den in diesem Kapitel durchgeführten Untersuchungen zur Einstellung der Kapazitäten von Anionenaustauschern durch Mischen unterschiedlich hoch funktionalisierter Materialien liegen Daten für drei unterschiedliche Grundgerüste auf PS-DVB-Basis vor.

Beim kommerziellen Polymer BioGel SEC 30-5 werden zwei Serien von je vier Packungsmaterialien angemischt, deren Funktionalisierung im hoch- und niederkapazitiven Bereich liegt. Sie werden mit Referenzmaterialien nahezu identischer Kapazität verglichen, die durch den direkten Syntheseweg hergestellt werden.

Die fünf hochkapazitiven Austauscher mit einer durchschnittlichen Kapazität von 300 $\mu\text{Mol/g}$ zeigen beim chromatographischen Vergleich unter identischen Bedingungen keine signifikanten Unterschiede im Selektivitätsverhalten (relative Retention). Dies gilt für die Anwendung von zwei verschiedenen Elutionssystemen. Die vier mit unterschiedlichen Komponenten angemischten Materialien enthalten jeweils etwa 30 % nieder- oder nicht-kapazitive Anteile (nitriertes, chloromethyliertes oder Rohpolymer).

Die beobachteten Unterschiede in der Trennleistung und den Peaksymmetrien können darauf zurückgeführt werden, daß alle Materialien unter identischen Bedingungen gepackt werden. Entscheidend ist aber, daß die angemischten Austauscher keine schlechteren chromatographischen Effizienzen und Peaksymmetrien aufweisen als das Referenzmaterial.

Beim Vergleich der vier angemischten Trennsäulen niedriger Kapazität (ca. 75 μMol), die zwischen 81 und 93 % nicht- oder niederkapazitive Komponenten enthalten, mit dem entsprechenden Referenzmaterial zeigen sich für monovalente Analyten nur geringfügige Unterschiede im Selektivitäts-

verhalten. Bei den multivalenten Anionen Sulfat und Phosphat hingegen sind die auftretenden Differenzen nicht zu vernachlässigen, wobei es aber nicht zu Änderungen in der Elutionsreihenfolge kommt. Die auftretenden Diskrepanzen müssen auf mehrere Ursachen zurückgeführt werden. Zum einen ist bei den angemischten, niederkapazitiven Materialien anzunehmen, daß aufgrund der großen Anteile an nieder- oder nichtkapazitiven Komponenten der Einfluß von sekundären Wechselwirkungen wie Adsorption auf die Trennung wesentlich größer ist als bei den hochkapazitiven Trennsäulen. Dieser Einfluß ist von der Kapazität der Trennsäulen weitgehend unabhängig. Zum anderen sind die deutlichen Differenzen in der relativen Retention der multivalenten Analyten ein Hinweis auf Unterschiede in der Mikrokapazität bzw. der Kapazitätsverteilung innerhalb der fünf untersuchten Trennsäulen. Der Einfluß der Kapazität auf die Retention von höher geladenen Analyten ist nach dem allgemeinen Retentionsmodell größer als bei monovalenten Analyten. Weiterhin sind bei den niederkapazitiven Materialien Packungseffekte in stärkerem Ausmaß anzunehmen als bei den hochkapazitiven Austauschern, was sich auch in der sehr unterschiedlichen chromatographischen Effizienz der untersuchten Materialien zeigt. Auch hier kann eine individuelle Anpassung der Packbedingungen von Vorteil sein. Diese kann aber auch nicht sicherstellen, daß im Falle der angemischten Materialien die Zusammensetzung in der Trennsäule mit derjenigen der zum Packen eingesetzten Mischung übereinstimmt.

Beim Polymer P 130198 beschränken sich die Untersuchungen auf den Vergleich einer hochkapazitiven Referenztrennsäule (ca. 280 μMol) mit zwei angemischten Säulen nahezu identischer Kapazität, die etwa jeweils zur Hälfte eine hochfunktionalisierte Komponente und nitriertes bzw. unfunktionalisiertes Rohpolymer enthalten (inerte Verdünnung). Beim Vergleich dieser Materialien unter identischen chromatographischen Bedingungen zeigt sich wie bei den hochkapazitiven Materialien auf der Basis des BioGel SEC 30-5 kein Unterschied im Selektivitätsverhalten zwischen der Referenztrennsäule und den angemischten Austauschern. Die Übereinstimmung ist hier sogar noch größer als bei den hochkapazitiven Materialien im Falle des BioGel SEC 30-5.

Weiterhin kann bei den angemischten Austauschern mit dem Grundgerüst P 130198 gezeigt werden, daß die physikalischen Packbedingungen, also das Packen bei konstantem Druck oder konstantem Fluß, keinen Einfluß auf die relative Retention der Analyten haben. Allerdings können sich drastische Unterschiede in der chromatographischen Effizienz und in den beobachteten Peaksymmetrien ergeben.

Mit dem Polymer P 150497 werden die Untersuchungen analog zu denen mit dem Polymer P 130198 durchgeführt. Die zwei Meßreihen, die auf jeweils eigens synthetisierten Ausgangsmaterialien beruhen, führen zum gleichen Ergebnis. Obwohl in beiden Fällen die Zusammensetzungen der angemischten Trennsäulen, welche Kapazitäten im Bereich von 200 μMol besitzen, mit jeweils ca. 50 % hochfunktionalisierten und 50 % nicht-kapazitiven Komponenten vergleichbar zu den Untersuchungen beim P 130198 sind, treten Diskrepanzen im Selektivitätsverhalten zwischen Referenztrennsäulen und angemischten Materialien auf. Dies äußert sich in einer geänderten Elutionsreihenfolge. Überraschend ist dabei in beiden Fällen, daß die angemischten Trennsäulen trotz der Kapazitätsdifferenzen von bis zu 20 μMol jeweils identische Retentionszeiten und damit Selektivitäten aufweisen. Damit scheint, wie auch schon durch die Ergebnisse mit den Polymeren BioGel SEC 30-5 und P 130198 deutlich wird, die Zusammensetzung der Materialien weniger von Bedeutung zu sein, da sich die mit nitriertem bzw. mit Rohpolymer angemischten Trennsäulen ein gleiches Retentionsverhalten besitzen.

Dies führt zu der Annahme, daß es beim Polymer P 150497 Unterschiede im Phasenvolumenverhältnis Φ von stationärer und mobiler Phase zwischen den Referenzmaterialien und den angemischten Austauschern geben muß. Nur wenn die zu vergleichenden Trennsäulen ein konstantes Phasenvolumenverhältnis besitzen, das einen großen Einfluß auf das Selektivitätsverhalten eines Anionenaustauschers hat, sind auch vergleichbare chromatographische Ergebnisse zu erwarten. Dies scheint für die Polymere BioGel SEC 30-5 und P 130198 zuzutreffen, nicht aber für das Polymer P 150497.

Auch für ein angemischtes Material auf der Basis des Polymers P 150497 kann gezeigt werden, daß sich wie beim P 130198 die physikalischen Packbedingungen nur auf die chromatographische Effizienz und die Peaksymmetrie auswirken, nicht aber auf das Selektivitätsverhalten. Damit können die auch bei dem Polymer P 150497 zu beobachtenden Differenzen in den Bodenzahlen und Symmetriefaktoren durch individuelle Anpassung der Packbedingungen korrigiert werden, ohne daß es zu Änderungen im Elutionsverhalten kommt.

Die Beurteilung der Ergebnisse dieses Kapitels ist aufgrund des Verhaltens der Materialien auf der Basis des Polymers P 150497 problematisch.

Bei den Basispolymeren BioGel SEC 30-5 und P 130198 kann festgestellt werden, daß die Einstellung von den Austauschkapazitäten durch Mischen von Komponenten unterschiedlichen Funktionalisierungsgrades möglich ist, ohne daß dieses signifikante Auswirkungen auf das Selektivitätsverhalten der betreffenden Materialien hat, wenn sie unter konstanten chromatographischen Bedingungen mit einem direkt funktionalisierten Austauscher ähnlicher Kapazität verglichen werden. Die bei den angemischten, niederkapazitiven Materialien auf der Basis des Polymers BioGel SEC 30-5 (GNQ-Reihe) beobachteten Differenzen im Retentionsverhalten können zwar nicht vernachlässigt werden, sind aber unter praktischen Aspekten weniger von Bedeutung. Gleiches gilt für die Diskrepanzen bei der Trennleistung und der Peaksymmetrie, die sich durch die Packbedingungen nachhaltig beeinflussen lassen.

Auf die Frage, warum bei den beiden Versuchsreihen mit dem Polymer P 150497 trotz der im Vergleich zum Polymer P 130198 fast identischen Bedingungen sowohl bei der Herstellung der Ausgangsmaterialien als auch bei der Einstellung der Austauschkapazitäten deutliche Selektivitätsunterschiede zwischen angemischten und Referenzmaterialien zu beobachten sind, kann an dieser Stelle keine zufriedenstellende Antwort gegeben werden. Da die Zusammensetzungen der angemischten Trennsäulen bei beiden Basispolymeren mit jeweils etwa 50 % hochkapazitivem und nichtkapazitivem Material gleich sind und diese sich jeweils unter praktischen Aspekten völlig identisch verhalten, ist zu vermuten, daß die Zusammensetzung der Trennphasen bei vergleichbaren Kapazitäten von untergeordneter Bedeutung ist.

Ein Erklärungsansatz für die beobachteten Diskrepanzen ist, daß die stillschweigend vorausgesetzte Annahme vergleichbarer Phasenvolumenverhältnisse oder Schüttdichten für die angemischten und die Referenztrennsäulen bei den Materialien auf der Basis des Polymers P 150497 im Gegensatz zu den beiden anderen Basispolymeren nicht zutrifft. Die Gründe für das unterschiedliche Verhalten beim P 150497 liegen wahrscheinlich vor allem in der Packung der Materialien begründet, da wie bereits erwähnt, alle anderen Bedingungen bei der Durchführung der Experimente bei den Basispolymeren P 130198 und P 150497 fast identisch sind.

Somit kann als Ergebnis der Untersuchungen zur Einstellung der Austauschkapazitäten durch Mischen unterschiedlich hoch funktionalisierter Komponenten festgehalten werden, daß dies bei zwei der drei untersuchten Polymeren möglich ist, ohne daß es zu relevanten Unterschieden im Selektivitätsverhalten kommt, wenn die angemischten Trennsäulen mit entsprechenden Referenztrennsäulen ähnlicher Kapazität verglichen werden.

Zur Klärung der Frage, warum die Experimente im Fall des Polymers P 150497 nicht erfolgreich verlaufen sind, sind zum einen Untersuchungen der physiko-chemischen Eigenschaften der eingesetzten Komponenten notwendig, z.B. bezüglich Polaritäten oder Oberflächencharakteristika. Zum anderen ist es erforderlich, die genaue Zusammensetzung des Säuleninhaltes sowie das Phasenvolumenverhältnis Φ bzw. die Schüttdichte der Packung zu ermitteln. Diese Untersuchungen müssen sowohl für die angemischten als auch für die Referenzmaterialien durchgeführt werden und sind mit den Daten der Materialien zu vergleichen, bei denen die Mischexperimente erfolgreich verlaufen. Außerdem ist es sinnvoll, weitere Versuche an anderen Basispolymeren durchzuführen, um das vorhandene Datenmaterial zu erweitern.

8 Charakterisierung eines ternären Elutionssystems für hochkapazitive Anionenaustauscher

Bereits in Kapitel 4.3.2 wurde deutlich, daß die Verwendung von hochkapazitiven Anionenaustauschern in Verbindung mit der Leitfähigkeitsdetektion bis vor kurzer Zeit nicht möglich gewesen ist. Die fehlende Einsatzmöglichkeit dieser für ionische Verbindungen am universellsten anwendbaren Detektionsmethode ist sicherlich bis heute trotz der offensichtlichen Vorteile hochkapazitiver Anionenaustauscher der wichtigste Grund für deren geringe Verbreitung innerhalb der Ionenchromatographie. Aus dem gleichen Grund sind Trennphasen für die Anionenchromatographie mit Kapazitäten von deutlich über 200 μMol pro Trennsäule kommerziell nicht verfügbar.

Diese Lücke konnte durch die Arbeiten von Köhler und Nowak geschlossen werden [75,88]. Aufgrund der Etablierung eines ternären Elutionssystems basierend auf Perchlorat (ClO_4^-), Hydroxid (OH^-) und Carbonat (CO_3^{2-}) kann nach chemischer Suppression erstmals die Leitfähigkeitsdetektion mit hochkapazitiven Anionenaustauschern eingesetzt werden. Die Grundkonzeption dieses Elutionssystems, welches sich schon in zahlreichen Arbeiten zur Elution verschiedenster Arten von hochkapazitiven Anionenaustauscher bewährt hat [25,75,88,135], wurde bereits in Kapitel 4.3.2 dargelegt.

Bislang fehlt allerdings eine grundlegende Charakterisierung dieses neuartigen Elutionssystems. Dabei steht vor allem die Frage im Vordergrund, wie das Retentionsverhalten der Analyten durch die Zusammensetzung des Eluenten beeinflußt werden kann. Bei Verwendung einer Modell-Trennsäule mit einer Kapazität von etwa 500 μMol können die Konzentrationen der Eluentenkomponenten in den in Tabelle 8-1 dargestellten Grenzen variiert werden.

Tabelle 8-1.

Mögliche Konzentrationsbereiche für die Komponenten des ternären Eluenten. Alle Konzentrationen in mMol/kg Eluent.

Komponente	Untere Grenze	Obere Grenze
HClO_4	0,2	1,0
NaOH	20	100
Na_2CO_3	0	20

Gerade durch die weiten Konzentrationsgrenzen im Falle des Hydroxids und auch des Carbonats ist ein starker Einfluß auf das Retentionsverhalten zu erwarten. Aufgrund der bisherigen Erfahrungen [25,75,135] ist bekannt, daß sich durch den Perchlorat-Anteil die Retentionszeiten an die Kapazität der eingesetzten Trennsäule anpassen lassen, während sich die Selektivitäten der Analyten überwiegend durch den Hydroxid- und Carbonat-Anteil beeinflussen lassen.

Neben dem Retentionsverhalten ist aber auch von Interesse, in wie weit sich die Zusammensetzung des Elutionssystems auf andere Parameter wie die Trennleistung oder die Empfindlichkeit der Detektion auswirkt. Dabei geht es aber weniger um die Suche nach der für die Trennleistung optimalen Zusammensetzung des Eluenten, als vielmehr darum, wie sich eine der betreffenden Größen ändert, wenn die Konzentration der Komponenten variiert wird.

In diesem Kapitel wird daher eine eingehende Charakterisierung des neuen Elutionssystems vorgenommen, wobei der Schwerpunkt der Untersuchungen im wesentlichen auf dem Retentionsverhalten liegt. Ziel ist es dabei, den Einfluß der Eluentenkomponenten auf eine Größe wie etwa den Retentionsfaktor eines Analyten nicht nur qualitativ, sondern möglichst auch quantitativ zu erfassen.

8.1 Planung der Experimente

Das zu untersuchende Elutionssystem ist aus drei Komponenten aufgebaut, so daß drei Variablen oder Faktoren auf eine Zielgröße wie den Retentionsfaktor eines Analyten wirken können. Die Aufgabenstellung ist dabei mit den sogenannten Screening-Experimenten vergleichbar, bei denen der qualitative und quantitative Einfluß mehrerer Variablen auf eine Zielgröße untersucht wird (vergl. Kapitel 5.2.2).

Für die Ermittlung des Einflusses der Variablen gibt es zwei prinzipiell verschiedene Vorgehensweisen, die im folgenden kurz gegenübergestellt werden.

Ein-Faktor-zur-Zeit-Experimente sind die in der gängigen Literatur zur Ionenchromatographie klassischerweise angewendeten Verfahren zur Charakterisierung von Elutionssystemen [6,21,48]. Sind wie im vorliegenden Fall mehrere Einflußgrößen zu berücksichtigen, wird eine Größe in einem sinnvoll erscheinenden Bereich variiert, während alle anderen konstant gehalten werden [136]. Die Zielgröße ist dabei fast immer der Retentionsfaktor k' eines Analyten. Nach Auswertung der entsprechenden Chromatogramme wird dieser in seiner logarithmierten Form gegen den Logarithmus der Konzentration c_{Eluent} der zu variierenden Eluentenkomponente aufgetragen, woraus sich im Normalfall eine lineare Abhängigkeit von $\log k'$ von $\log c_{\text{Eluent}}$ ergibt (vergl. Gleichung 2-28). Für jeden untersuchten Analyten erhält man eine Gerade, aus deren Steigungen und Lagen zueinander das Retentionsverhalten und die Selektivitäten in Abhängigkeit von c_{Eluent} bestimmt werden können.

Die Ein-Faktor-zur-Zeit-Experimente sind sehr einfach durchzuführen. Sowohl die Lage als auch die Anzahl der Meßpunkte ist frei wählbar, wobei die Auswertung und mathematische Anpassung der Meßwerte zumindest im oben beschriebenen Fall sehr einfach ist.

Der entscheidende Nachteil dieses experimentellen Ansatzes ist aber, daß keine Voraussagen über das Verhalten einer Zielgröße getroffen werden können, wenn alle Einflußgrößen einer gleichzeitigen Veränderung unterworfen werden oder diese sich gegenseitig beeinflussen (Wechselwirkungen) [136,137]. Es ist daher keine quantitative Aussage darüber möglich, wie groß der Einfluß eines von mehreren Faktoren auf eine Zielgröße ist.

Nach den Überlegungen aus Kapitel 5.2 ist die Durchführung dieser klassischen Verfahrensweise für den vorliegenden Fall nicht sinnvoll. Die **experimentelle Versuchsplanung** in Form faktorieller Versuchspläne und deren auf statistischen Methoden beruhende Auswertung erlaubt dagegen die

- mathematische Anpassung der Meßwerte bei gleichzeitiger Änderung aller Variablen
- Erkennung von Wechselwirkungen der Faktoren untereinander
- Erkennung und Quantifizierung des Einflusses der Faktoren auf eine Zielgröße (Effekte).

Der große Vorteil eines experimentellen Versuchsplanes gegenüber der klassischen Methode ist, daß Aussagen über das Verhalten der Zielgröße gemacht werden können, wenn sich alle Faktoren oder Eluentenkonzentrationen gleichzeitig verändern. Bei einer vergleichbaren Anzahl an Experimenten ist der Informationsgehalt der Ergebnisse bei einem systematischen Vorgehen deutlich größer.

Während bei der klassischen Charakterisierung von Elutionssystemen die Planung und Auswertung der Experimente auf einem theoretischen Konzept beruht (Retentionsmodell, vergl. Kapitel 2.5), ist die Anwendung eines statistischen Versuchsplanes nicht an ein Modell gebunden. Wie im Verlauf dieses Kapitels deutlich wird, kann z.B. der in der Theorie exponentielle Zusammenhang zwischen k' und c_{Eluent} in der Praxis auch sehr präzise durch ein Polynom 2. Grades beschrieben werden.

Aufgrund der oben diskutierten Vorteile wird ein experimenteller Versuchsplan zur Charakterisierung des neuen, ternären Elutionssystems für die Anionenchromatographie angewendet. Der Versuchsplan und der Ablauf der Experimente werden im nachfolgend beschrieben.

Bei der Wahl des geeigneten Versuchsplanes sind einige Rahmenbedingungen zu beachten. Die üblicherweise für Screening-Experimente verwendeten zweistufigen Versuchspläne mit 2^k Experimenten (vergl. Kapitel 5.2.2) sind für den vorliegenden Fall nicht geeignet, da für jede der k Variablen nur zwei Einstellungen untersucht werden, was automatisch zu einem linearen Modell führt, welches aber für Zielgrößen wie den Retentionsfaktor aufgrund theoretischer Überlegungen nicht zugrunde gelegt werden kann.

Um eine möglichst genaue Anpassung der experimentellen Daten in einem mathematischen Modell zu gewährleisten, sind unter Berücksichtigung der Konzentrationsgrenzen von Tabelle 8-1 pro Eluentenkomponente mindestens drei, besser fünf Einstellungen notwendig. Die geforderten Abstufungen sind in Tabelle 8-2 wiedergegeben. Durch die Kodierung wird jeder Konzentration eine von der realen Größe unabhängige Stufe zugeordnet, was für die Durchführung und Auswertung des Versuchsplanes von großer Bedeutung ist (vergl. Kapitel 5.2.2).

Tabelle 8-2.

Konzentrationsabstufungen der Eluentenkomponenten zur Charakterisierung des ternären Elutionssystems. Alle Konzentrationsangaben in mMol/kg.

Komponente	Abstufungen				
	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
c (HClO ₄)	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
c (NaOH)	20	40	60	80	100
c (Na ₂ CO ₃)	0	5	10	15	20
Kodiert	-2	-1	0	+1	+2

Bei Anwendung eines vollständigen faktoriellen Versuchsplanes sind $5^3 = 125$ Experimente durchzuführen. Der experimentelle Aufwand steht dabei allerdings in keinem Verhältnis zu den zu erwartenden Ergebnissen. Daher ist für die vorliegende Fragestellung die Durchführung eines verkürzten Versuchsplanes notwendig. Sollen 3 Faktoren auf 5 Stufen untersucht werden, werden in der Literatur die in Kapitel 5.2.4.2 vorgestellten Central-Composite-Designs (CCD) vorgeschlagen [136,140]. Sind die Meßpunkte, wie in Tabelle 8-2 dargestellt, jeweils äquidistant angeordnet, erhält man die in Tabelle 8-3 gezeigte Versuchsmatrix [149].

Tabelle 8-3.

Versuchsmatrix des zur Charakterisierung des ternären Eluenten eingesetzten CCD mit 3 Faktoren auf 5 Stufen bei äquidistanter Anordnung der realen Meßpunkte [149]. Die Reihenfolge der Experimente ist nicht randomisiert. Die realen Konzentrationen sind in mMol/kg angegeben.

Experiment	Kodiert A	Kodiert B	Kodiert C	Real A	Real B	Real C	Zielgröße
1	-1	-1	-1	0,4	40	5	y ₁
2	+1	-1	-1	0,8	40	5	y ₂
3	+1	+1	-1	0,8	80	5	y ₃
4	-1	+1	-1	0,4	80	5	y ₄
5	-1	-1	+1	0,4	40	15	y ₅
6	+1	-1	+1	0,8	40	15	y ₆
7	+1	+1	+1	0,8	80	15	y ₇
8	-1	+1	+1	0,4	80	15	y ₈
9	-2	0	0	0,2	60	10	y ₉
10	+2	0	0	1,0	60	10	y ₁₀
11	0	-2	0	0,6	20	10	y ₁₁
12	0	+2	0	0,6	100	10	y ₁₂
13	0	0	-2	0,6	60	0	y ₁₃
14	0	0	+2	0,6	60	20	y ₁₄
15 – 20	0	0	0	0,6	60	10	y ₁₅ – y ₂₀

Faktor A: c (HClO₄), Faktor B: c (NaOH), Faktor C: c (Na₂CO₃).

Die Durchführung der Experimente muß einer zufallsverteilten (randomisierten) Reihenfolge unterworfen sein, um statistisch unabhängige Daten zu erzeugen (vergl. Kapitel 5.2.1).

Die ersten acht Meßpunkte repräsentieren einen vollständigen faktoriellen Versuchsplan mit 3 Faktoren auf zwei Stufen. Die Punkte 9 bis 14 stellen den in den FVP einbeschriebenen Sternplan dar, der die äußeren Faktoreinstellungen beinhaltet. Aus den Meßpunkten 15 bis 20, die bei gleichen Faktoreinstellungen den Schwerpunkt des CCD bilden, wird der Versuchsfehler bzw. die Streuung des Experimentes abgeschätzt. Für die gesamte Auswertung gilt dabei, daß nur solche Größen als signifikant gelten, die sich mit einer Wahrscheinlichkeit von $P = 95\%$ von der Streuung der Meßwerte abheben. Dies entspricht einem α -Risiko von 5% .

Die chromatographischen Rahmenbedingungen sind in Tabelle 8-4 dargestellt. Als Trennsäule kommt das Material P 150497 MN IV DMEA zum Einsatz (vergl. Kapitel 6.2.2.2), welches einen C_4 -Alkylspacer besitzt. Die Kapazität der entsprechenden Trennsäule beträgt $445\ \mu\text{Mol}$.

Tabelle 8-4.

Chromatographische Bedingungen für die Charakterisierung des ternären Eluenten.

Parameter	Einstellung / Wert
Trennsäule	P 150497 MN IV DMEA (125 x 4 mm ID); Q = $445\ \mu\text{Mol}$
Elutionssystem	0,2 – 1,0 mMol/kg HClO_4 20 – 100 mMol/kg NaOH 0 – 20 mMol/kg Na_2CO_3
Flußrate	1 mL/min
Detektion	Leitfähigkeitsdetektion nach chemischer Suppression
Meßbereich	$500\ \mu\text{S/cm}$
Fullscale	$200\ \mu\text{S/cm}$
Injektionsvolumen	$300\ \mu\text{L}$
Analyten	F^- , Cl^- , BrO_3^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-}
Analytgehalte	$10\ \text{mg/kg}$ (Einzelstandards); $10 - 20\ \text{mg/kg}$ (Multistandards)

Beim Ansetzen der Eluenten muß berücksichtigt werden, daß die vorgelegte Menge an HClO_4 durch NaOH neutralisiert wird. Die real einzusetzenden Mengen an NaOH müssen daher um den HClO_4 -Anteil korrigiert werden. Alle Eluenten werden nach der Präparation mit $0,025\ \text{Mol/kg}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ potentiometrisch austitriert, um die Gehalte an OH^- und CO_3^{2-} zu verifizieren. Der Gehalt an HClO_4 wird dabei als bekannt vorausgesetzt. Die Detektoreinstellungen gelten für den gesamten Versuchsplan, um eine Vergleichbarkeit der Empfindlichkeit zu gewährleisten. Das Injektionsvolumen ist mit $300\ \mu\text{L}$ an die relativ hohe Austauschkapazität der verwendeten Trennsäule angepaßt.

Die Retentionsdaten der einzelnen Analyten, die sich aus den sieben Standard-Anionen und Bromat zusammensetzen, werden aus Einzelstandards bestimmt, wobei pro Eluentenzusammensetzung $n = 3$ Werte aufgenommen werden. Somit stehen pro Zielgröße und Analyt 60 Datensätze zur Verfügung. Als Zielgrößen können alle Parameter dienen, die sich aus einem Chromatogramm bestimmen bzw. nachfolgend aus den Primärdaten berechnen lassen. Tabelle 8-5 stellt einige zur Charakterisierung des Elutionssystems mögliche Zielgrößen zusammen.

Eine ausführliche Diskussion aller Zielgrößen ist im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Daher erfolgt eine Beschränkung auf die ausführliche Darstellung und Erklärung des Retentionsverhaltens der untersuchten Analyten. Zielgröße ist dabei der Retentionsfaktor k' . Daneben wird der Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung des Eluenten und der Trennleistung sowie der Empfindlichkeit der Detektion in verkürzter Form dargestellt.

Tabelle 8-5.

Mögliche Zielgrößen (Antwortfunktionen) zur Charakterisierung des ternären Elutionssystems.

Antwortfunktion	Abkürzung	Verweis
Retentionszeit	t_R	Abbildung (2-1)
Retentionsfaktor	k'	Gleichung (2-4)
Selektivitätskoeffizient	α	Gleichung (2-5)
Peakhalbwertsbreite	$b_{0,5}$	Abbildung (2-2)
Theoretische Trennleistung	N	Gleichung (2-7)
Effektive Trennleistung	n	Gleichung (2-10)
Peakfläche	A	-----
Peakhöhe	H	-----

Die Auswertung der Daten erfolgt mit dem Software-Paket Minitab[®] (Version 11.32) wie bereits oben erwähnt auf einem Signifikanzniveau von $P = 95 \%$. Weiterführende Berechnungen erfolgen mit einem herkömmlichen Tabellenkalkulationsprogramm.

Für jede Zielgröße Z wird ein quadratisches Modell mit Wechselwirkungen postuliert (Gleichung 8-1). Die Bestimmung der Koeffizienten erfolgt durch eine multivariate Regression der experimentellen Daten, was der Rückführung eines Ergebnisses auf mehrere Einflußgrößen entspricht.

$$(8-1) \quad Z = y + x_A A + x_B B + x_C C + x_{AA} AA + x_{BB} BB + x_{CC} CC + x_{AB} AB + x_{AC} AC + x_{BC} BC$$

Die Größen A, B und C entsprechen den kodierten oder den realen Konzentrationen der Eluentenkomponenten (vergl. Tabelle 8-3). Die Auswertung vollzieht sich nach folgendem Schema

- Bestimmung der Konstanten y und der Koeffizienten x_{\dots} (Regression)
- Bestimmung des Anteiles der einzelnen Terme an der Regression (Varianzanalyse)
- Quantifizierung des Einflusses der Faktoren auf eine Zielgröße (einfaktorielle Varianzanalyse)

Die nach der Bestimmung der Koeffizienten zugänglichen Modellgleichungen erlauben, sofern eine gute Anpassung der Meßdaten gegeben ist, die Berechnung einer Zielgröße bei beliebiger Zusammensetzung des Eluenten im untersuchten Bereich. Die Regressionsgleichungen beschreiben Antwortflächen, mit denen sich der Einfluß der Variablen auf eine Zielgröße graphisch darstellen läßt.

Mittels Varianzanalyse kann sichtbar gemacht werden, wie groß der Anteil der linearen, quadratischen oder der Wechselwirkungsterme an der Regression ist. Diese Information kann zur Planung von weiteren Experimenten hilfreich sein. Läßt sich z.B. eine Größe im untersuchten Bereich fast ausschließlich linear beschreiben, so könnte bei weiteren Versuchen ein zweistufiger Versuchsplan angewendet werden, womit der experimentelle Aufwand deutlich reduziert werden kann.

Durch die einfaktorielle Varianzanalyse kann bei guter Modellanpassung der Anteil der Hauptfaktoren A, B und C, welcher die linearen und quadratischen Terme beinhaltet, an der gesamten Wirkung auf eine Zielgröße genau quantifiziert werden. Die Kenntnis der factorspezifischen Wirkung auf eine Zielgröße wie den Retentionsfaktor k' ist von besonderer Bedeutung, da sie erlaubt, das Retentionsverhalten der untersuchten Analyten gezielt zu manipulieren.

Das zu charakterisierende Elutionssystem enthält mit Carbonat eine eluierende Spezies, deren Ladung und Elutionskraft pH-abhängig ist. Der pH-Wert der Eluenten wird vorwiegend durch den Hydroxid-Anteil bestimmt. Tabelle 8-2 stellt unter Berücksichtigung des CO_3^{2-} - HCO_3^- -Gleichgewichtes neben den real vorliegenden pH-Werten und Ionenstärken auch die effektiven Konzentrationen an OH^- , HCO_3^- und CO_3^{2-} zusammen, woraus die tatsächlich vorliegende Ladung des Carbonats ermittelt werden kann. Zusätzlich kann unter Berücksichtigung der Dissoziation der Phosphorsäure die effektive Ladung des Phosphats berechnet werden, die eine Funktion des pH-Wertes ist. Bei allen anderen untersuchten Anionen ist die Ladung vom pH-Wert des Eluenten unabhängig.

Tabelle 8-6.

Ausgesuchte chemische Eigenschaften der untersuchten Elutionssysteme unter Berücksichtigung des Hydrogencarbonat-Carbonat-Gleichgewichtes. Zusätzlich ist die Speziesverteilung und die effektive Ladung für Phosphat dargestellt.

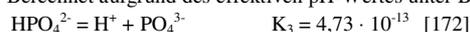
Experiment Nr.	Effektiver pH ⁽¹⁾	Ionenstärke / mMol/kg ⁽¹⁾	c _{korr.} (OH ⁻) / mMol/kg ⁽¹⁾	c _{korr.} (HCO ₃ ⁻) / mMol/kg ⁽¹⁾	c _{korr.} (CO ₃ ²⁻) / mMol/kg ⁽¹⁾	Effektive Ladung Carbonat
1	12,59	29,73	39,14	0,03	4,97	-1,99
2	12,59	29,93	39,14	0,03	4,97	-1,99
3	12,90	49,75	79,14	0,01	4,99	-2,00
4	12,90	49,95	79,14	0,01	4,99	-2,00
5	12,58	49,28	38,40	0,08	14,92	-1,99
6	12,58	49,47	38,40	0,08	14,92	-1,99
7	12,89	69,34	78,40	0,04	14,96	-2,00
8	12,89	69,53	78,40	0,04	14,96	-2,00
9	12,77	49,41	58,72	0,02	9,96	-2,00
10	12,77	49,80	58,72	0,02	9,96	-2,00
11	12,27	29,49	18,72	0,11	9,89	-1,99
12	12,99	69,63	98,72	0,02	9,98	-2,00
13	12,77	29,25	60,00	0,00	0,00	0,00
14	12,77	30,30	58,13	0,07	19,93	-2,00
15	12,77	49,61	58,72	0,04	9,96	-2,00

Experiment Nr.	Effektiver pH ⁽¹⁾	Ionenstärke / mMol/kg ⁽¹⁾	Anteil HPO ₄ ²⁻ / % ⁽²⁾	Anteil PO ₄ ³⁻ / % ⁽²⁾	Effektive Ladung Phosphat
1	12,59	29,73	28,20	71,18	-2,70
2	12,59	29,93	28,20	71,18	-2,70
3	12,90	49,75	16,68	83,32	-2,83
4	12,90	49,95	16,68	83,32	-2,83
5	12,58	49,28	29,22	70,78	-2,71
6	12,58	49,47	29,22	70,78	-2,71
7	12,89	69,34	16,86	83,18	-2,83
8	12,89	69,53	16,86	83,18	-2,83
9	12,77	49,41	21,25	78,75	-2,79
10	12,77	49,80	21,25	78,75	-2,79
11	12,27	29,49	45,84	54,16	-2,54
12	12,99	69,63	13,83	86,17	-2,86
13	12,77	29,25	20,90	79,10	-2,79
14	12,77	30,30	21,42	78,58	-2,79
15	12,77	49,61	21,25	78,75	-2,79

⁽¹⁾ Berechnet unter Berücksichtigung der Bildung von HCO_3^- durch Hydrolyse von Na_2CO_3 in Wasser.



⁽²⁾ Berechnet aufgrund des effektiven pH-Wertes unter Berücksichtigung der Dissoziation von H_3PO_4 .



Während die Ionenstärke der Eluenten sehr starken Schwankungen unterworfen ist, da in ihre Berechnung sowohl die Anionen- als auch die Kationengehalte der Eluenten eingehen, ändert sich der pH-Wert, der zwischen $\text{pH} = 12,6$ und $12,9$ liegt, insgesamt wenig. Ausnahmen sind die Eluenten 11 und 12, bei denen die Hydroxid-Konzentration von 20 mMol/kg ($\text{pH}_{\text{eff.}} = 12,77$) auf 100 Mol/kg steigt ($\text{pH}_{\text{eff.}} = 12,99$).

Die Variation des realen pH-Wertes wirkt sich nicht auf die effektive Ladung des Carbonats aus, die in jedem Fall kleiner als $-1,99$ ist. Damit ist die eluierende Wirkung des Carbonats vom pH-Wert des Eluenten unabhängig.

Für den Analyten Phosphat beobachtet man eine stärkere Abhängigkeit der effektiven Ladung vom pH-Wert, was im pK_s -Wert von $12,33$ für die dritte Dissoziationsstufe der Phosphorsäure begründet ist. Die Änderung der Ladung verursacht beim Phosphat zwei gegenläufige Effekte. Zum einen steigt mit der Ladung die Wechselwirkung mit den funktionellen Gruppen an (Elektroselektivität), zum anderen werden nach dem Retentionsmodell höher geladene Analyten stärker durch die eluierenden Spezies beeinflusst als niedrig geladene oder monovalente (vergl. Gleichung 2-28). Die effektive Ladung variiert zwischen $-2,70$ und $-2,83$, was eine relative Schwankung von etwa 5% bedeutet. Lediglich bei den Eluenten 11 und 12 ergeben sich mit Ladungen zwischen $-2,54$ und $-2,86$ größere Diskrepanzen.

8.2 Darstellung ausgewählter Chromatogramme

Da im Verlauf der ersten acht Meßpunkte des CCD, die einem vollständigen faktoriellen Design entsprechen, die Konzentrationen aller drei Eluentenkomponenten gleichzeitig variiert werden, ist eine vergleichende Darstellung der Chromatogramme dieses Versuchsteils wenig aussagekräftig. Sinnvoller ist es, die Chromatogramme aus dem Sternplan (Punkte 9 bis 14, vergl. Tabelle 8-3) gegenüber zu stellen, in dem die Konzentrationen zweier Komponenten bei der mittleren Einstellung ($,0'$ in kodierter Schreibweise) konstant bleiben, während die der dritten eluierenden Spezies von der niedrigsten (-2) auf die höchste ($+2$) springt. Die Zusammensetzung der Eluenten wird bei den folgenden Betrachtungen ohne Bezeichnung der Komponenten in der Kurzform $[c(\text{HClO}_4)/c(\text{NaOH})/c(\text{Na}_2\text{CO}_3)]$ in mMol/kg angegeben.

Der Einfluß des **Perchlorat-Anteils** auf das Retentionsverhalten der untersuchten Analyten ist in Abbildung 8-1 dargestellt, in der die Chromatogramme eines Multistandards gegenübergestellt sind, die den Punkten 9 und 10 des Meßplanes entsprechen (vergl. Tabelle 8-3).

Bei einer Zusammensetzung des Eluenten von $[0,2/60/10]$ eluieren alle Analyten bis auf das Paar Bromat/Nitrit, für das im Verlauf der Untersuchungen generell keine Selektivität beobachtet wird, basisliniengetreunt innerhalb von 25 Minuten.

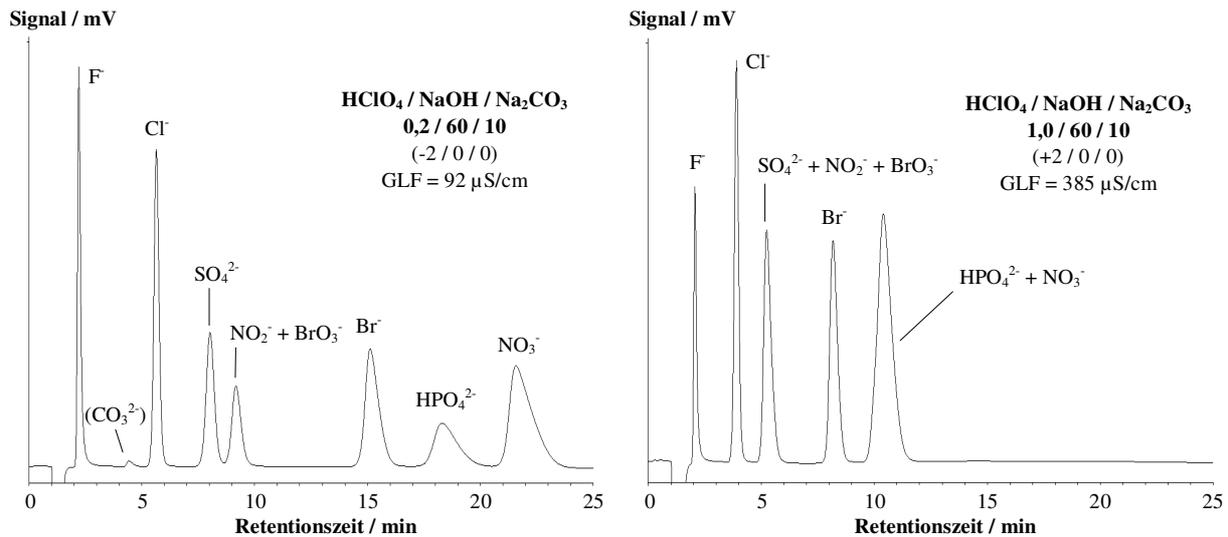
Der kleine Peak vor dem Chlorid wird durch Carbonat aus dem Eluenten verursacht, welches zum Teil bei der Aufgabe der Probe durch die Analyten von der stationären Phase verdrängt wird. Dieser auch als Carbonat-Dip bezeichnete Peak ist charakteristisch für alle carbonathaltigen Elutionssysteme in Verbindung mit der LF-Detektion nach chemischer Suppression [6,21,48].

Durch Anheben der Perchlorat-Konzentration auf $1,0 \text{ mMol/kg}$ (Abbildung 8-1, rechts) ändert sich die Elutionsreihenfolge bei einer erwartungsgemäß beschleunigten Elution aller Analyten von zuvor



auf



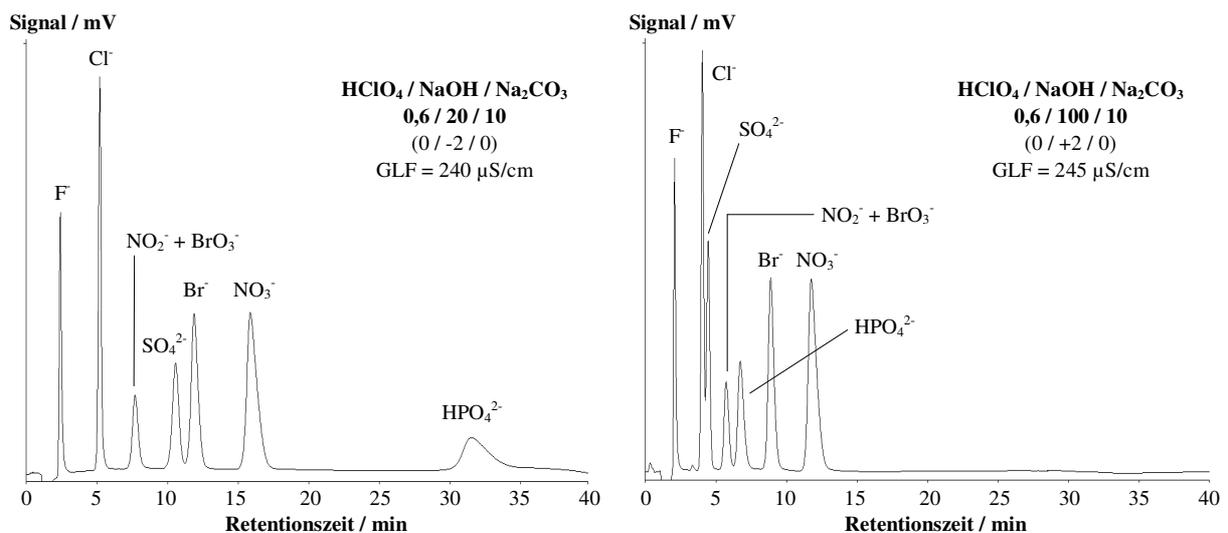
**Abbildung 8-1.**

Einfluß des Perchlorat-Anteils im Eluenten auf das Retentionsverhalten der untersuchten Analyten bei Variation der Perchlorat-Konzentration von 0,2 (links) auf 1,0 mMol/kg (rechts). Chromatographische Bedingungen siehe Tabelle 8-4.

Damit kommt es bei der Zusammensetzung von [1,0/60/10] zur Koelution von Sulfat, Nitrit und Bromat sowie von Phosphat und Nitrat. Dieses Verhalten ist höchst bemerkenswert, da sich die Retentionszeiten für die monovalenten Analyten Nitrit, Bromat und vor allem Bromid und Nitrat deutlich stärker verkürzen als für die multivalenten Analyten Sulfat und Phosphat. Nach dem gängigen Retentionsmodell (vergl. Kapitel 2.5.1) wäre zu erwarten, daß die höher geladenen Anionen durch die Variation einer monoanionischen Komponente wesentlich stärker beeinflußt werden.

Diese Beobachtung ist ein erster Hinweis darauf, daß das klassische Retentionsmodell auf das Perchlorat nur eingeschränkt angewendet werden kann. Dies wird im weiteren Verlauf der Betrachtungen noch deutlicher werden (vergl. Kapitel 8.3.1.5).

Abbildung 8-2 stellt den Einfluß des **Hydroxid-Anteils** auf das Retentionsverhalten dar. Die beiden Chromatogramme entsprechen den Meßpunkten 11 [0,6/20/10] und 12 [0,6/100/10] des CCD.

**Abbildung 8-2.**

Einfluß des Hydroxid-Anteils im Eluenten auf das Retentionsverhalten der untersuchten Analyten bei Variation der Hydroxid-Konzentration von 20 (links) auf 100 mMol/kg (rechts). Chromatographische Bedingungen siehe Tabelle 8-4.

Bei einer NaOH-Konzentration von 20 mMol/kg sind alle Analyten bis auf das Paar Bromat und Nitrit basisliniengetrennt, wobei man aber eine extrem hohe Selektivität für Phosphat beobachtet, welches erst 15 Minuten nach Nitrat bei etwa 32 Minuten eluiert. Wird der NaOH-Anteil auf 100 mMol/kg angehoben, so beobachtet man neben einer insgesamt beschleunigten Elution eine drastische Änderung der Selektivitäten. Die Elutionsreihenfolge geht über von



zu



Insbesondere die Elution von Sulfat und Phosphat wird durch die Variation der monovalenten Komponente OH^- stark beschleunigt, was nach dem Retentionsmodell zu erwarten ist. Erstaunlich ist allerdings der große Einfluß auf die Retention des Phosphats, dessen Retentionszeit um ca. 25 Minuten verkürzt wird. Unter Berücksichtigung der Daten aus Tabelle 8-6 kann die starke Wirkung des Hydroxids auf das Phosphat an dieser Stelle nicht befriedigend mit dem Ansteigen seiner effektiven Ladung von 2,54 auf 2,86 erklärt werden, was eine bessere Eluierbarkeit durch OH^- zur Folge hat, da andererseits die höhere Ladung gleichzeitig eine stärkere Wechselwirkung mit den funktionellen Gruppen bedeutet.

Die Wirkung des **Carbonat-Anteils** auf die Elution der Analyten wird aus Abbildung 8-3 ersichtlich.

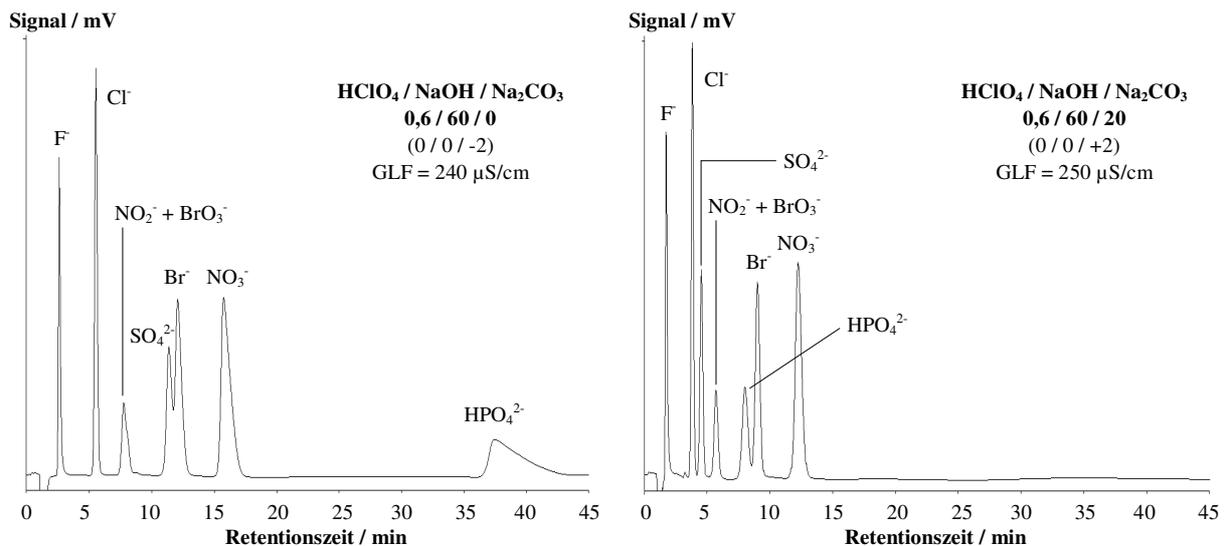


Abbildung 8-3.

Einfluß des Carbonat-Anteils im Eluenten auf das Retentionsverhalten der untersuchten Analyten bei Variation der Carbonat-Konzentration von 0 (links) auf 20 mMol/kg (rechts). Chromatographische Bedingungen siehe Tabelle 8-4.

Wie bei der Variation der Hydroxid-Konzentration (Abbildung 8-3) beobachtet man bei einem Carbonat-Anteil von 0 mMol/kg eine extrem große Selektivität für Phosphat, welches erst nach 37 Minuten eluiert. Sulfat eluiert in der vorderen Schulter des Bromids. Beim Peakpaar Nitrit/Bromat ist eine leichte Asymmetrie des Peaks zu erkennen, da Nitrit bei der Eluentenzusammensetzung [0,6/60/0] etwas vor Bromat eluiert. Wird der Carbonat-Anteil auf 20 mMol/kg erhöht (Abbildung 8-4, rechts), so wird vor allem Phosphat sehr stark beeinflusst, dessen Retentionszeit sich um 30 auf 7 Minuten verkürzt. Sulfat eluiert bei der Zusammensetzung [0,6/60/20] direkt nach Chlorid und noch vor Nitrit/Bromat. Damit ändert sich die Elutionsreihenfolge von



zu



Der starke Einfluß des Carbonat-Anteils auf das Retentionsverhalten von Sulfat und insbesondere Phosphat kann in diesem Fall nicht mit einer Variation des pH-Wertes der Eluenten erklärt werden, da sich nach Tabelle 8-6 weder der effektive pH des Eluenten noch die effektive Ladung des Phosphats ändern.

Allerdings stimmen die Beobachtungen mit den Konsequenzen des klassischen Retentionsmodells überein (vergl. Gleichung 2-28), nach dem multivalente Analyten auch durch höher geladene Eluentenspezies stärker beeinflusst werden als monovalente.

8.3 Modellierung und Interpretation des Verhaltens ausgewählter Zielgrößen

8.3.1 Retentionsfaktoren k'

Wie bereits in Kapitel 8.1 dargestellt, wird zur mathematischen Modellierung der Meßdaten ein quadratisches Modell mit Wechselwirkungen zugrunde gelegt (Gleichung 8-1). Da die resultierenden Polynome mehrdimensionale Antwortflächen beschreiben, wird die Anpassung der Meßdaten auch als ‚Response Surface Regression‘ (RSR) bezeichnet.

8.3.1.1 Regressionspolynome für k'

Tabelle 8-7 zeigt die geschätzten Koeffizienten für die Anpassung der Retentionsfaktoren k' , ermittelt durch multivariate Regression. Die Polynome sind in ihrer kodierten Form dargestellt, da so die Größe der Koeffizienten direkt miteinander verglichen werden kann.

Tabelle 8-7.

Geschätzte Regressionskoeffizienten für den Retentionsfaktor k' unter Annahme eines quadratischen Modells mit Wechselwirkungen. Die Polynome sind in ihrer kodierten Form dargestellt.

Die mit einem (*) markierten Koeffizienten sind nicht signifikant ($P < 95\%$). R^2 ist der quadratische Korrelationskoeffizient, S_{reg} die Streuung um die Regression.

Anion	y	x_A	x_B	x_C	x_{AA}	x_{BB}	x_{CC}	x_{AB}	x_{AC}	x_{BC}	R^2	S_{reg}
Fluorid	0,794	-0,048	-0,087	-0,113	-0,011	-0,003*	0,026	-0,002*	0,015	0,032	0,977	0,024
Chlorid	2,704	-0,367	-0,290	-0,290	0,059	0,009	0,072	0,005	0,060	0,100	0,991	0,053
Nitrit	4,486	-0,738	-0,457	-0,412	0,136	0,010*	0,085	0,042*	0,103	0,119	0,988	0,106
Bromat	4,347	-0,769	-0,471	-0,386	0,171	0,021*	0,086	0,033*	0,104	0,153	0,991	0,095
Bromid	7,493	-1,391	-0,683	-0,613	0,295	-0,001*	0,122	0,056*	0,188	0,195	0,986	0,205
Nitrat	10,364	-2,216	-1,004	-0,790	0,555*	0,031*	0,155	0,100*	0,258	0,320	0,989	0,273
Sulfat	4,149	-0,659	-1,393	-1,382	0,080	0,246	0,423	0,181	0,220	0,589	0,997	0,117
Phosphat	10,239	-2,088	-6,035	-6,284	0,270	1,307	2,266	1,032	1,123	3,454	0,993	0,803

Die Konstante y entspricht dabei den Retentionsfaktoren im Mittelpunkt des Versuchsplanes, wo alle Faktoren die Einstellung Null besitzen, entsprechend einer Eluentenzusammensetzung von [0,6/60/10]. Anhand der Werte für k' ist zu erkennen, daß die Anionen Nitrit, Bromat und Sulfat sowie Nitrat und Phosphat koeluiieren.

Die linearen Hauptwirkungen x_A , x_B und x_C sind die Koeffizienten erster Ordnung für jede Eluentenkomponente. Sie beschreiben die Veränderung von k' , wenn die Konzentrationen jeweils um eine kodierte Einheit, also real um 0,2 mMol/kg HClO_4 , 20 mMol/kg NaOH oder 5 mMol/kg variiert

werden. Wird z.B. die Carbonat-Konzentration von 10 auf 15 mMol/kg erhöht, so ist eine Abnahme des Retentionsfaktors für Phosphat um -6,035 Einheiten zu beobachten. Wie erwartet haben alle linearen Koeffizienten ein negatives Vorzeichen, da k' mit steigender Eluentenkonzentration abnehmen muß. Alle linearen Koeffizienten sind signifikant ($P \geq 95 \%$). Die absoluten Werte der Koeffizienten variieren sehr stark von Anion zu Anion. Während für Nitrat x_A (Perchlorat) doppelt so groß ist wie x_B (Hydroxid) und x_C (Carbonat), beobachtet man beim Phosphat genau das Gegenteil (vergl. Abbildung 8-1). Dies ist ein Hinweis darauf, daß die eluierende Wirkung des Perchlorats auf das Nitrat deutlich größer ist als auf das Phosphat. Für die Komponenten Hydroxid und Carbonat ist es umgekehrt (vergl. Abbildungen 8-2 und 8-3).

Die quadratischen Koeffizienten x_{AA} , x_{BB} und x_{CC} (quadratische Hauptwirkungen) beschreiben die Krümmung der Polynome oder der Antwortflächen. Das Auftreten von quadratischen Termen ist zu erwarten, da zwischen der Konzentration des Eluenten und k' theoretisch ein exponentieller Zusammenhang besteht. Mit einer Ausnahme sind alle x_{AA} und x_{CC} -Koeffizienten signifikant, während die x_{BB} -Koeffizienten in den meisten Fällen nur eine Wirkung mit $P \leq 95 \%$ aufweisen. Die nicht-signifikanten Terme können bei einer erneuten Anpassung unberücksichtigt bleiben, ohne daß sich eine schlechtere Anpassung des Modells (R^2) ergeben sollte [173]. Das Vorzeichen der quadratischen Koeffizienten ist von untergeordneter Bedeutung. Zu beachten ist aber, daß ihre absolute Größe in den meisten Fällen über eine Größenordnung kleiner ist als die der linearen Hauptwirkungen. Nur für das Phosphat sind sie von größerer Bedeutung.

Die Wechselwirkungsparameter x_{AB} , x_{AC} und x_{BC} sind neben der Krümmung für sogenannte Twisting-Effekte verantwortlich, mit der die ‚Verdrehung‘ der Antwortflächen bezeichnet wird. Alle Koeffizienten haben bis auf eine Ausnahme ein positives Vorzeichen. Während die Wechselwirkungen zwischen Perchlorat und Hydroxid zumeist nicht signifikant sind, können die Perchlorat-Carbonat- und die Hydroxid-Carbonat-Wechselwirkungen nicht vernachlässigt werden. Die Erklärung der OH-CO_3^{2-} -Interaktionen ergibt sich aus dem HCO_3^{2-} - CO_3^{2-} -Gleichgewicht, wohingegen es für die Wechselwirkungen der anderen Komponenten untereinander keinen sinnvollen Grund gibt. Mit Ausnahme der multivalenten Anionen Sulfat und insbesondere Phosphat sind die Anteile der Wechselwirkungsparameter für die monovalenten Analyten zu vernachlässigen.

Die mathematische Anpassung der Meßdaten, ausgedrückt durch den quadratischen Korrelationskoeffizienten R^2 , liegt mit Ausnahme des Fluorids zwischen 98 und 100 %. Dies bestätigt, daß der theoretisch exponentielle Zusammenhang zwischen beiden untersuchten Größen in der Praxis auch hervorragend durch ein quadratisches Polynom beschrieben werden kann. Die etwas größere Abweichung beim Fluorid liegt darin begründet, daß dieser Analyt nur einer extrem geringen Wechselwirkung mit der stationären Phase unterliegt und somit seine Retention nur zu einem geringen Teil von der Eluentenzusammensetzung abhängt.

Die Streuung um die Regression S_{reg} gibt an, wie genau die experimentellen Daten tatsächlich an dem durch die Polynome vorhergesagten Verlauf liegen. Sie ist vergleichbar mit dem Vertrauensbereich (‚Trompetenfunktion‘) bei einer linearen Regression [145]. Bildlich gesehen verursacht S_{reg} eine endliche Ausdehnung der theoretisch unendlich schmalen Antwortfläche. S_{reg} korreliert mit der Konstante y , was bedeutet, daß die Meßpunkte um so weiter von der Ergebnisfläche entfernt liegen, je größer der absolute Betrag oder die Variation von k' ist. Daher ergibt sich z.B. für Phosphat die größte Streuung um die Regression, die dort etwa 8 % der zugehörigen Konstante y entspricht.

Aus der Streuung um die Regression kann aber nicht auf die Reproduzierbarkeit der Experimente geschlossen werden, die durch die sechsmalige Wiederholung des Mittelpunktes des CCD ermittelt wird. Tabelle 8-8 zeigt die relativen Standardabweichungen (RSD) für die direkt aus einem Chromatogramm zugänglichen Größen. Man erkennt für den Retentionsfaktor k' eine mittlere Unpräzision von ca. 1 %. Sie ist damit in jedem Fall geringer als die in Tabelle 8-7 dargestellte Streuung um die Regression S_{reg} . Die Unpräzision für k' oder die Retentionszeit t_R kann auch als Maß dafür gesehen werden, wie reproduzierbar sich die mobilen Phasen herstellen lassen.

Lediglich für die Trennleistung und die Empfindlichkeit (Peakflächen und -höhen) ermittelt man eine größere RSD, die stärker noch als k' vom Analyten selbst abhängt.

Tabelle 8-8.

Relative Streuung (RSD) als Maß für die Unpräzision einiger chromatographischer Grundgrößen, bestimmt aus den $n = 6 \times 3$ Wiederholmessungen des Mittelpunktes des CCD (Meßpunkte 15 bis 20). Alle Angaben in Prozent. Die Daten für den Retentionsfaktor k' sind hervorgehoben.

Anion	t_R / min	k'	$b_{(0,5)}$ / min	N / m	Höhe H / mV	Fläche A / mVs
Fluorid	0,37	1,09	1,40	3,54	1,11	1,69
Chlorid	0,27	0,63	2,21	4,62	2,69	0,58
Bromat	0,33	1,05	2,05	3,88	2,25	1,01
Nitrit	0,29	0,78	1,90	4,02	1,43	1,65
Bromid	0,25	0,80	2,85	6,19	4,12	0,88
Nitrat	0,22	0,67	3,15	5,37	2,55	2,01
Sulfat	0,62	1,01	1,82	4,23	2,38	2,05
Phosphat	0,87	0,99	2,12	5,84	2,92	3,60

8.3.1.2 Varianzanalyse der Regressionspolynome für k'

Die Aufarbeitung der Daten für die Regressionspolynome für k' mittels Varianzanalyse (engl. ANOVA) erlaubt die Ermittlung ihrer Zusammensetzung bezüglich der linearen, quadratischen und der Wechselwirkungsanteile. Tabelle 8-9 zeigt die prozentualen Anteile dieser drei Parameter an den Polynomen als Funktion der untersuchten Analyten. Die Summe der drei Anteile repräsentiert den quadratischen Korrelationskoeffizienten R^2 in Prozent. Der Restfehler besteht aus einem Fehler der Anpassung („Lack of Fit“) und der Reststreuung der Daten („Pure Error“).

Tabelle 8-9.

Anteile der linearen, quadratischen und der Wechselwirkungsterme an der Regression für k' als Ergebnis einer Varianzanalyse. Alle Angaben in Prozent.

Anion	Linear	Quadr.	WW	Summe	Fehler*
Fluorid	89,19	6,11	2,44	97,74	2,26
Chlorid	93,58	3,60	2,12	99,11	0,89
Bromat	92,50	4,91	1,69	99,10	0,90
Nitrit	93,83	3,63	1,35	98,81	1,19
Bromid	92,25	5,03	1,27	98,55	1,45
Nitrat	90,73	6,96	1,24	98,92	1,08
Sulfat	88,60	6,68	4,42	99,70	0,30
Phosphat	82,35	9,64	7,31	99,31	0,69

* Fehler = Fehler der Anpassung („Lack of Fit“) + Reststreuung („Pure Error“)

Die Zusammensetzung der Polynome zeigt, daß die Retentionsfaktoren der monovalenten Analyten mindestens zu 90 % linear beschrieben werden können. Lediglich bei den multivalenten Analyten Sulfat und Phosphat ist ihr Anteil geringer, wobei sich für die quadratischen und insbesondere die Wechselwirkungsterme ein stärkerer Einfluß ergibt. Dies bedeutet, daß die Antwortflächen dieser beiden Analyten stärker gekrümmt sind als die der monovalenten (vergl. Kapitel 8.3.3.4).

Für die Durchführung weiterer Versuchspläne zur Untersuchung des Retentionsverhaltens bei anderen Trennsäulen (vergl. Kapitel 9 bis 11) bedeuten diese Ergebnisse, daß das Retentionsverhalten (k') hinreichend genau mit einem zweistufigen Plan untersucht werden kann, womit sich der experimentelle Aufwand deutlich reduzieren läßt. Der dabei auftretende Fehler für die multivalenten Analyten kann dabei akzeptiert werden, solange der Schwerpunkt der Untersuchungen nicht auf eine sehr genaue mathematische Anpassung gelegt wird. Zur Aufdeckung von prinzipiellen Trends und Effekten erscheint die Anwendung von 2^k -Plänen (vergl. Kapitel 5.2.2) ausreichend.

8.3.1.3 Verifizierung der mathematischen Anpassung

Die Regressionspolynome aus Tabelle 8-7 sind prinzipiell dazu geeignet, die Retentionsdaten aller untersuchten Anionen bei einer beliebigen Zusammensetzung des Eluenten abzuschätzen. Dies gilt aber grundsätzlich nur für den Parameterraum, in dem alle Experimente durchgeführt wurden [136,140].

Die sehr gute Korrelation der Meßdaten mit dem gewählten mathematischen Modell, gekennzeichnet durch den quadratischen Korrelationskoeffizienten R^2 , läßt erwarten, daß sich die Retentionsdaten in Form des Retentionsfaktors k' für die acht vorliegenden Analyten sehr präzise berechnen lassen. Um dies zu überprüfen, werden willkürliche Zusammensetzungen des Elutionssystems untersucht, die nicht den Meßpunkten des CCD entsprechen. Die zugehörigen Konzentrationen werden in ihrer kodierten Form in die jeweiligen Gleichungen aus Tabelle 8-7 eingesetzt und der Retentionsfaktor berechnet, der dann mit den experimentellen Daten verglichen werden kann. Tabelle 8-10 zeigt die für die Überprüfung der mathematischen Anpassung verwendeten Eluenten.

Tabelle 8-10.

Zusammensetzung der für die Überprüfung der mathematischen Anpassung eingesetzten Eluenten. Alle realen Konzentrationen in mMol/kg.

Experiment	Kodiert A	Kodiert B	Kodiert C	Real A	Real B	Real C	Zielgröße
(1)	-0,5	+0,75	+1,5	0,5	75	17,5	k_1'
(2)	+0,75	-0,5	-0,5	0,75	50	7,5	k_2'
(3)	+3	-2,5	+3	1,2	10	25	k_3'

Faktor A: c (HClO₄), Faktor B: c (NaOH), Faktor C: c (Na₂CO₃).

Die Zusammensetzungen der Eluenten (1) und (2) liegen mit den Faktoreinstellungen $-2 \leq c_{\text{kodiert}} \leq +2$ vollständig innerhalb des untersuchten Parameterraumes. Eluent (3) dagegen befindet sich in allen drei Einstellungen außerhalb des Versuchsplanes, so daß für diese Zusammensetzung keine Übereinstimmung mit den berechneten Werten zu erwarten sein sollte. Abbildung 8-4 zeigt exemplarisch ein Chromatogramm unter Verwendung des Elutionssystems (1) aus Tabelle 8-10.

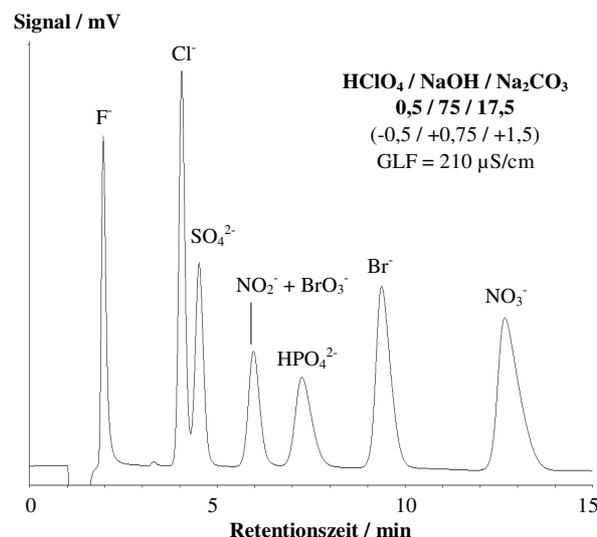


Abbildung 8-4.

Chromatogramm eines Multistandards aus den Experimenten zur Überprüfung der Regressionsgleichungen bei Verwendung der Eluentenzusammensetzung (1) (vergl. Tabelle 8-10). Chromatographische Bedingungen vergl. Tabelle 8-4.

Tabelle 8-11 zeigt die Gegenüberstellung der experimentellen und berechneten Daten. Die Meßwerte sind der Mittelwert aus $n = 3$ Messungen, für die ein Vertrauensintervall (CI) auf der Basis einer Wahrscheinlichkeit von $P = 95 \%$ berechnet wird. Für die berechneten Daten wird der Fehler der Anpassung an die Regression ($S_{\text{reg.}}$) aus Tabelle 8-7 als Vertrauensbereich verwendet.

Tabelle 8-11.

Vergleich der experimentellen und der berechneten Daten für die Retentionsfaktoren der untersuchten Analyten. Wertepaare, die sich nicht signifikant unterscheiden ($P_{(95,3)}$), sind fett hervorgehoben.

Anion	Berechnet (1)	Gemessen (1)	Berechnet (2)	Gemessen (2)	Berechnet (3)	Gemessen (3)
Fluorid	0,66 ± 0,02	0,66 ± 0,01	0,86 ± 0,02	0,84 ± 0,01	0,55 ± 0,02	0,62 ± 0,01
Chlorid	2,48 ± 0,05	2,43 ± 0,02	2,77 ± 0,05	2,65 ± 0,01	2,45 ± 0,05	2,14 ± 0,01
Bromat	4,13 ± 0,10	4,04 ± 0,03	4,31 ± 0,10	4,23 ± 0,04	4,04 ± 0,10	3,35 ± 0,03
Nitrit	4,17 ± 0,11	4,11 ± 0,04	4,44 ± 0,11	4,39 ± 0,03	3,95 ± 0,11	3,45 ± 0,02
Bromid	7,16 ± 0,21	7,07 ± 0,05	7,25 ± 0,21	7,24 ± 0,06	6,74 ± 0,21	5,57 ± 0,04
Nitrat	10,17 ± 0,27	9,95 ± 0,07	9,90 ± 0,27	9,82 ± 0,02	9,61 ± 0,27	7,56 ± 0,02
Sulfat	2,90 ± 0,12	2,85 ± 0,03	5,25 ± 0,12	5,03 ± 0,04	3,78 ± 0,12	3,58 ± 0,02
Phosphat	5,89 ± 0,80	5,45 ± 0,04	15,93 ± 0,80	15,75 ± 0,06	7,67 ± 0,80	7,16 ± 0,04

Wie aus Tabelle 8-11 hervorgeht, sind bei den Zusammensetzungen (1) und (2) zwar Unterschiede zwischen den gemessenen und den berechneten Daten zu verzeichnen, die aber in keinem Fall signifikant sind. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß die Vertrauensintervalle der berechneten Daten bei den Analyten Bromid, Nitrat und vor allem Phosphat mit bis zu $\pm 0,8$ relativ groß sind. Eine Schärfung der berechneten Werte ist bei dem gegebenen Signifikanzniveau von $P = 95 \%$ nur durch Aufnahme von weiteren Faktoreinstellungen in den Meßplan möglich.

Bei der Zusammensetzung (3), bei der alle Konzentrationen außerhalb des durch den Versuchsplan aufgespannten Parameterraumes liegen, ist mit Ausnahme des Phosphats wie erwartet in keinem Fall eine Übereinstimmung der experimentellen und der theoretischen Daten zu beobachten. Eine bessere Korrelation ist eventuell zu erwarten, wenn nicht alle Konzentrationseinstellungen außerhalb des Versuchsplanes liegen.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes zeigen, daß unter der Voraussetzung einer sehr genauen Anpassung des mathematischen Modells an die experimentellen Daten ($R^2 \geq 0,98$) die resultierenden Regressionspolynome sehr gut geeignet sind, die Retentionsdaten der untersuchten Analyten bei beliebiger Zusammensetzung des Elutionssystems so genau zu berechnen, daß sich keine Diskrepanzen zu den experimentellen Werten ergeben. Voraussetzung ist allerdings, daß der durch den Versuchsplan aufgespannte Parameterraum nicht verlassen wird, da die Modellgleichungen nur innerhalb dieser Domäne allgemeine Gültigkeit besitzen.

8.3.1.4 Darstellung der Antwortflächen ausgewählter Analyten

Wie bereits erwähnt, beschreiben die Regressionspolynome im vorliegenden Fall vierdimensionale Hyperflächen, welche die Abhängigkeit der Zielgröße k' von den drei Variablen verdeutlichen. Zur dreidimensionalen Darstellung ist es notwendig, einen Faktor bei der mittleren Einstellung Null als konstant zu betrachten. Daraus resultieren für jeden untersuchten Analyten pro Zielgröße drei Antwortflächen. Bei der Bewertung der Ergebnisflächen ist zu beachten, daß diese nicht die realen Meßwerte darstellen, sondern auf den Regressionspolynomen beruhen. Die verwendete Software ist nicht in der Lage, die realen Meßwerte in die Abbildungen zu implementieren [173].

Die Abbildungen 8-5 bis 8-7 zeigen auf den folgenden Seiten exemplarisch die Ergebnisflächen für Chlorid, Nitrat und Phosphat. Alle Flächen sind für die realen Konzentrationen dargestellt, die aber bei Verwendung der kodierten Konzentrationen genau gleich verlaufen.

Die neun dargestellten Flächen haben alle ein ähnliches Erscheinungsbild, da k' mit steigender Eluentenkonzentration (exponentiell) abnimmt. Durch die Krümmung und die Steilheit der Flanken, die einem Faktor zugeordnet werden können, sind aber wichtige Rückschlüsse das Ausmaß Beeinflussung der Zielgröße k' durch die Komponenten des Elutionssystems möglich.

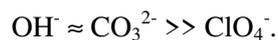
Für den Analyten **Chlorid** hat der Perchlorat-Anteil im Eluenten die größten Auswirkungen auf die Veränderung des Retentionsfaktors k' . In Abbildung 8-5 verlaufen die Flanken beim Perchlorat deutlich steiler als beim Carbonat (Abb. 8-5, oben) und NaOH (Abb. 8-5, Mitte). Der NaOH-Anteil im Eluenten übt beim Chlorid einen fast linearen Einfluß auf k' aus, da die zugehörigen Flanken (Abb. 8-5, Mitte und unten) zumindest optisch keine Krümmung aufweisen. Die Wirkung des Carbonat-Anteils auf k' ist etwas größer als die des NaOH (Abb. 8-5, unten), wobei eine deutliche Krümmung auftritt. Das Ansteigen dieser Ergebnisfläche bei den Einstellungen [100/20] zeigt, daß die mathematische Modellierung an den Grenzbereichen des Versuchsplanes nicht unproblematisch ist, da k' bei diesen Einstellungen nicht ansteigen kann. Die Carbonat-Wirkung ist im direkten Vergleich etwas geringer als die des Perchlorats (Abb. 8-5, oben), woraus sich für Chlorid eine vorläufige Abstufung der Wirkungen der Eluentenkomponenten auf k' ergibt zu



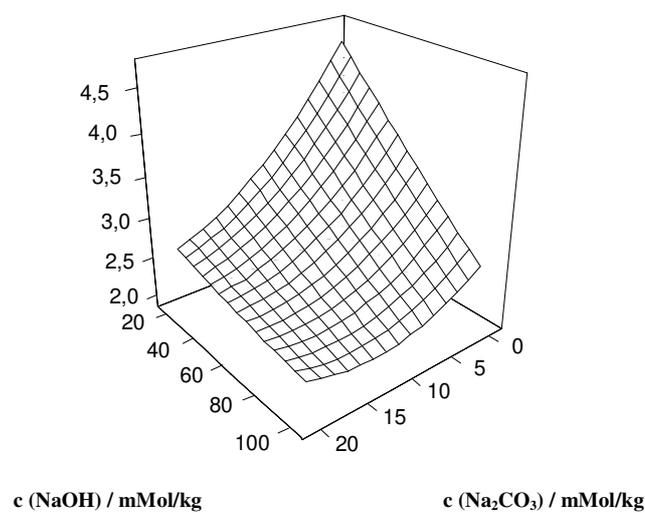
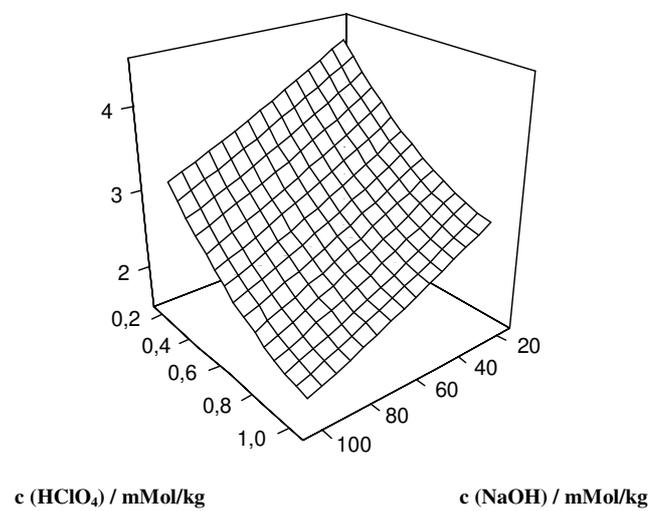
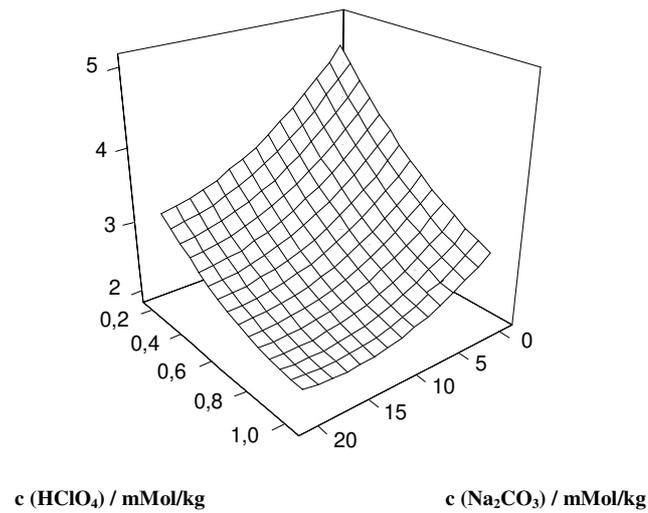
Beim **Nitrat** werden die Ergebnisflächen durch die starke Wirkung des Perchlorat-Anteils dominiert, welche wesentlich größer ist als die des Carbonats (Abb. 8-6, oben) und des NaOH-Anteils (Abb. 8-6, Mitte). Der direkte Vergleich der Wirkungen von OH^- und CO_3^{2-} zeigt, daß beide Komponenten beim Nitrat etwa den gleichen Einfluß auf die Änderung des Retentionsfaktors k' ausüben, wobei dieser beim NaOH etwas ausgeprägter ist (Abb. 8-6, unten). Wie beim Chlorid übt das NaOH einen nahezu linearen Einfluß auf k' aus. Aufgrund der Krümmung und Steilheit der Flanken der Antwortflächen läßt sich für das Nitrat folgende Abstufung der Wirkungen abschätzen:



Für den Analyten **Sulfat** wird im Vergleich zum Nitrat das genau entgegengesetzte Verhalten beobachtet (Abb. 8-7). Die drei Ergebnisflächen zeigen, daß sowohl das Carbonat als auch das NaOH eine wesentlich stärkere eluierende Wirkung auf k' haben als das Perchlorat (Abb. 8-7, oben und Mitte). Die Wirkungen des Carbonat- und des Hydroxid-Anteils sind dagegen nahezu identisch (Abb. 8-7, unten). Auch bei dieser Ergebnisfläche zeigt sich ein vermeintlicher Anstieg von k' bei den extremen Einstellungen [100/20], der auf eine fehlerhafte mathematische Extrapolation der Meßdaten in diesem Bereich hinweist. Für das Sulfat ergibt sich somit folgende Abstufung der Wirkungen der Eluentenkomponenten:



Anhand der gezeigten Ergebnisflächen wird deutlich, daß die drei Komponenten des Elutionssystems innerhalb der Konzentrationsgrenzen, in denen sie variiert werden, sehr unterschiedliche Wirkungen auf die Veränderung des Retentionsfaktors der drei ausgewählten Analyten besitzen. Schon zwischen den monovalenten Anionen Chlorid und Nitrat sind deutliche Diskrepanzen zu erkennen, die aber bei Vergleich des Nitrats mit dem divalenten Sulfat noch drastischer ausfallen, da sich die Wirkungen der Komponenten auf diese Analyten vollständig konträr verhalten.

**Abbildung 8-5.**

Antwortflächen (Response Surfaces) für den Analyten Chlorid. Zielgröße ist der Retentionsfaktor k' (z-Achse). Die Ergebnisflächen sind für reale Konzentrationen dargestellt.

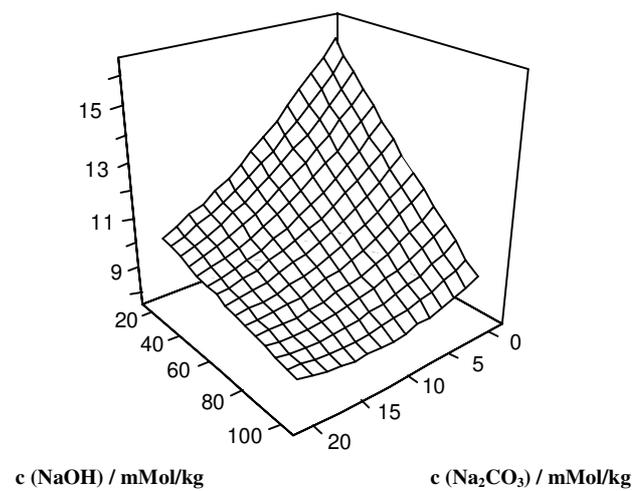
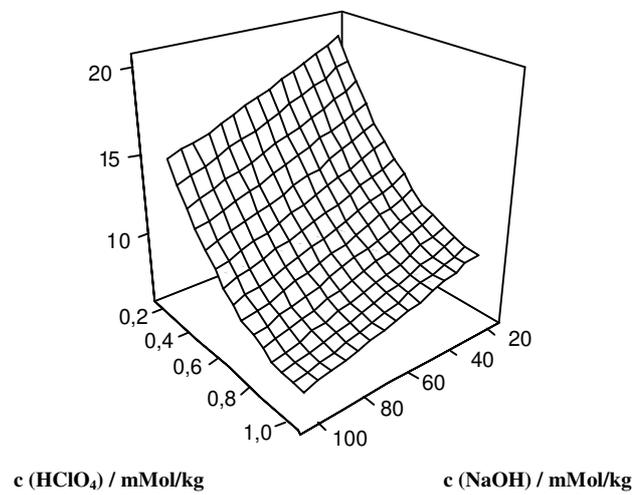
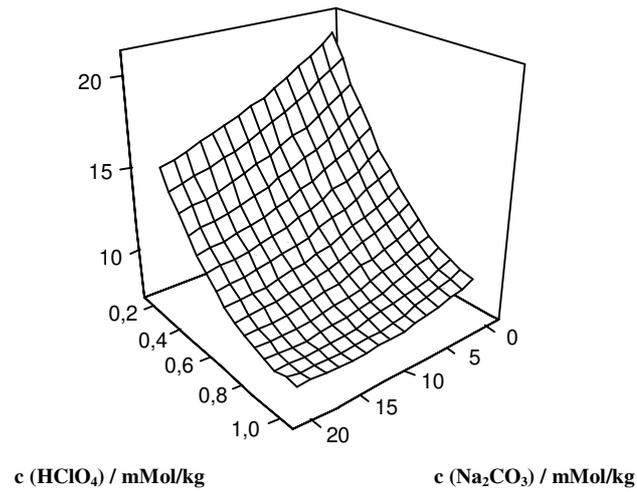


Abbildung 8-6.

Antwortflächen (Response Surfaces) für den Analyten Nitrat. Zielgröße ist der Retentionsfaktor k' (z-Achse). Die Ergebnisflächen sind für reale Konzentrationen dargestellt.

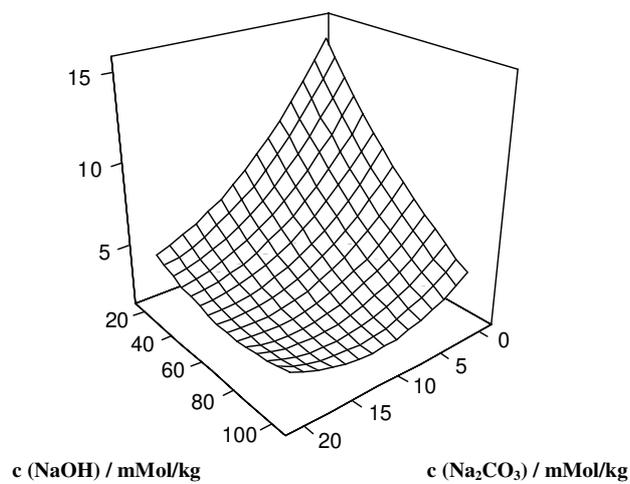
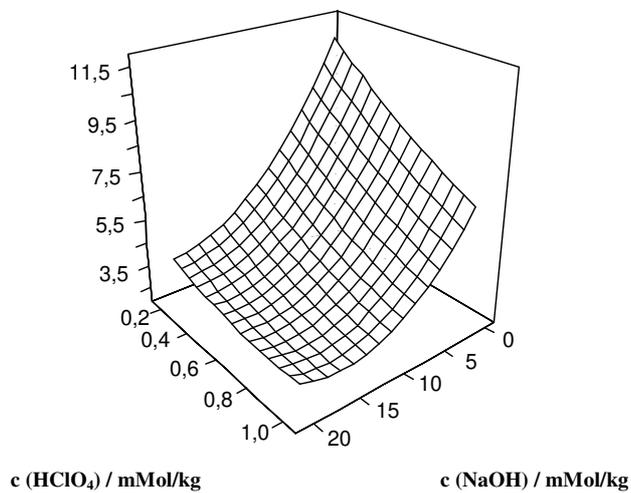
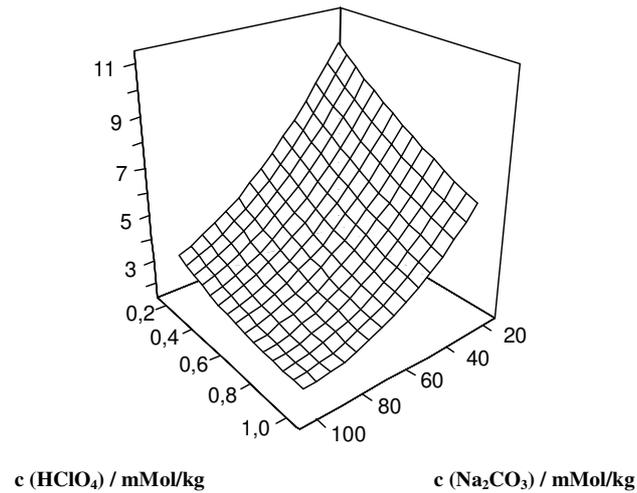


Abbildung 8-7.

Antwortflächen (Response Surfaces) für den Analyten Sulfat. Zielgröße ist der Retentionsfaktor k' (z-Achse). Die Ergebnisflächen sind für reale Konzentrationen dargestellt.

8.3.1.5 Einfaktorielle Varianzanalyse der Retentionsfaktoren

Die bereits in Kapitel 5.1 vorgestellte einfaktorielle Varianzanalyse (engl. One-way-ANOVA) dient vor allem dazu, Mittelwerte mehrerer Gruppen oder Faktoren miteinander zu vergleichen.

Im vorliegenden Anwendungsfall hat man durch die einfaktorielle Varianzanalyse die Möglichkeit, den Einfluß der Hauptwirkungen, die den linearen und quadratischen Termen der Regressionspolynome (vergl. Tabelle 8-7) entsprechen, auf die Zielgröße k' zu quantifizieren. Somit können Aussagen darüber gemacht werden, welches Eluent-Anion die Elution der Analyt-Anionen wie stark beeinflusst.

Durch die Anwendung des ϵ^2 -Tests (vergl. Kapitel 5.1), bei der man wie bei der ANOVA davon ausgeht, daß man für jeden Faktor die Gesamtvarianz $s_{\text{Ges.}}^2$ als Summe der Varianzen der betreffenden Faktoren $s_{\text{Fakt.}}^2$ und einer Restvarianz s_{Rest}^2 darstellen kann, läßt sich die Wirkung einer Eluentenkomponente auf den Retentionsfaktor k' als prozentualer Anteil an der Gesamtwirkung darstellen.

Tabelle 8-12 zeigt die Ergebnisse dieser Berechnungen für die Retentionsfaktoren k' . Die einzelnen Hauptwirkungen sollten sich im Idealfall zu 100 % addieren, wenn nur diese einen Einfluß auf die Zielgröße besitzen. In der Praxis ist dies aber nicht möglich, da wie auch im vorliegenden Fall Wechselwirkungen zu berücksichtigen sind, die aber in Tabelle 8-12 mit der Reststreuung und dem Fehler der Anpassung in die Abweichung eingehen.

Tabelle 8-12.

Einfluß der Hauptwirkungen (Eluentenkomponenten) auf die Retentionsfaktoren der untersuchten Analyten als Ergebnis einer einfaktoriellen Varianzanalyse, gefolgt von einem ϵ^2 -Test. Alle Angaben in Prozent. Werte, die auf einem Niveau von $P = 95\%$ signifikant sind, werden fett hervorgehoben.

Anion	HClO ₄	NaOH	Na ₂ CO ₃	Summe	Abweichung
Fluorid	11,04	30,60	57,47	99,11	-0,89
Sulfat	9,27	41,12	44,33	94,72	-5,28
Phosphat	5,39	39,26	47,69	92,34	-7,66
Chlorid	42,81	26,02	28,18	97,02	-2,98
Nitrit	58,28	21,38	18,11	97,78	-2,22
Bromat	61,12	21,43	14,88	97,43	-2,57
Bromid	69,30	15,79	12,97	98,07	-1,93
Nitrat	75,36	14,21	8,75	98,33	-1,67

Die Daten in Tabelle 8-12 fassen die vorläufigen Ergebnisse, die aufgrund der Chromatogramme und Ergebnisflächen bisher festgehalten werden konnten, in Zahlen zusammen. Aufgrund des Ausmaßes der Beeinflussung durch die drei Eluentenkomponenten lassen sich die acht untersuchten Analyten in drei Gruppen einteilen.

Die erste Gruppe besteht aus dem monovalenten Fluorid und den multivalenten Analyten Sulfat und Phosphat. Diese drei Analyten werden in signifikanter Weise nur durch NaOH und Na₂CO₃ eluiert. Dies bedeutet, daß der Perchlorat-Anteil bei diesen Analyten nur einen zu vernachlässigenden Einfluß auf die Variation von k' besitzt. Insbesondere beim Phosphat ist er mit 5,39 % praktisch nicht vorhanden. Bei den beiden multivalenten Analyten sind größere Abweichungen der Summe der Hauptwirkungen von 100 % zu verzeichnen, da bei diesen Anionen gemäß 8-9 größere Wechselwirkungsanteile zu berücksichtigen sind.

Während sich der große Einfluß der Eluent-Anionen Hydroxid und Carbonat auf die Elution von Sulfat und Phosphat schon durch die Chromatogramme (Abbildungen 8-2 und 8-3) deutlich geworden ist, ist dies für das Fluorid nicht offensichtlich, weil dieser Analyt von Eluent zu Eluent nur sehr geringen Änderungen der Retentionszeit unterworfen ist. Die eindeutigen Ergebnisse für das Fluorid

in Tabelle 8-12 zeigen eine weitere Stärke der experimentellen Versuchsplanung auf, da bereits aus sehr geringen Änderungen einer Zielgröße signifikante Rückschlüsse auf die zugrunde liegenden Einflüsse gezogen werden können, wenn der Versuchsfehler entsprechend gering ist.

Die zweite Gruppe der Analyten besteht aus den Anionen Chlorid, Nitrit und Bromat, die durch alle drei Komponenten signifikant eluiert werden. Da bei diesen Analyten nur sehr geringe Wechselwirkungsanteile zu berücksichtigen sind, summieren sich die Anteile der Hauptwirkungen auf minimal 97 %. Der Anteil der Perchlorat-Wirkung steigt vom Chlorid über Nitrit und Bromat an. Die beiden letzteren Anionen werden mit etwa 21,4 % in exakt gleicher Weise durch NaOH eluiert. Bemerkenswert ist, daß beide Analyten trotz der bei jeder Eluentenzusammensetzung auftretenden Koelution unterschiedlich durch Perchlorat und Carbonat beeinflusst werden. Die Diskrepanzen für diese beiden Eluent-Anionen sind aber nur geringfügig. Chlorid hebt sich vom Nitrit und Bromat in der Weise ab, daß bei diesem Analyten der Einfluß des Hydroxids und des Carbonats deutlich größer ist

Die monovalenten Anionen Bromid und Nitrat bilden die dritte Gruppe an Analyten. Diese werden nur durch Perchlorat in signifikanter Weise eluiert. Der Einfluß des Perchlorats ist beim Nitrat mit 75,36 % noch deutlicher ausgeprägt als beim Bromid (69,30 %). Dementsprechend ist die Wirkung der beiden anderen Komponenten Hydroxid und Carbonat beim Bromid stärker ausgeprägt, was insbesondere für das Carbonat gilt. Die Ergebnisse in Tabelle 8-12 beschreiben quantitativ die Effekte, die bereits anhand der Chromatogramme beobachtet werden konnten (vergl. Abbildung 8-1).

Abbildung 8-8 stellt die Ergebnisse aus Tabelle 8-12 im Sinne einer Mustererkennung graphisch dar.

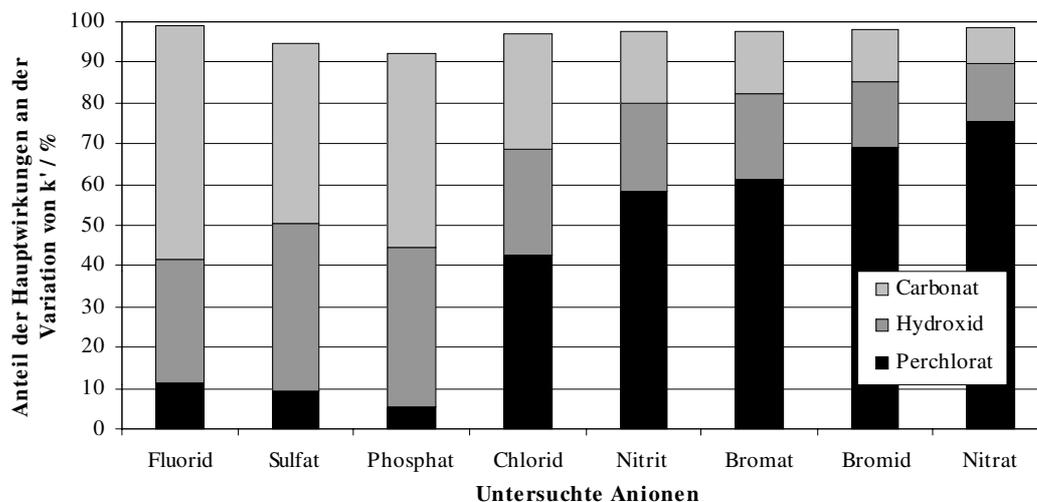


Abbildung 8-8.

Graphische Darstellung der Ergebnisse aus Tabelle 8-12 zur Verdeutlichung des Einflusses der Eluentenkomponenten auf die Veränderung des Retentionsfaktors k' der untersuchten Analyten.

Die Muster dieser gestapelten Darstellung stimmen für die Anionen Fluorid, Sulfat und Phosphat, die vorwiegend durch Hydroxid und Carbonat eluiert werden, sehr gut überein. Gleiches gilt für die Analyten Bromid und Nitrat, die nur vom Perchlorat-Anteil signifikant beeinflusst werden. Die Zuordnung von Bromat und Nitrit würde, obwohl beide durch alle drei Eluentenkomponenten signifikant beeinflusst werden, anhand der Muster aus Abbildung 8-8 und unter Vernachlässigung der Signifikanzen eher zum Nitrat und Bromid erfolgen. Lediglich für Chlorid ist eindeutig zu erkennen, daß bei diesem Analyten alle Eluent-Ionen in vergleichbarem Ausmaß an der Elution beteiligt sind.

Die Ergebnisse der einfaktoriellen Varianzanalyse sind sehr bemerkenswert. Sie zeigen, daß die drei Komponenten des Elutionssystems in völlig unterschiedlicher Weise für die Elution der acht untersuchten Analyten verantwortlich sind.

Während der hohe Einfluß des Perchlorats, welches eine extrem hohe Affinität zur stationären Phase besitzt, auf die Elution der Analyten Bromid und Nitrat, die selbst stark mit den funktionellen Gruppen wechselwirken, noch verständlich ist, kann an dieser Stelle keine ausreichende Erklärung dafür gegeben werden, warum das sehr niedrigaffine Fluorid vorwiegend durch die schwächeren Eluent-Anionen Hydroxid und Carbonat eluiert wird. Scheinbar liegen Wechselwirkungen zwischen den Eluent- und den Analyt-Anionen vor, die von der jeweiligen Affinität zur stationären Phase weitestgehend unabhängig sind. Eine Diskussion der vorliegenden Ergebnisse erfolgt in Abschnitt 8.3.1.7 dieses Kapitels.

8.3.1.6 Anwendung des Retentionsmodells

Wie bereits erwähnt, sind die Meßpunkte des verwendeten Central-Composite-Designs so gewählt, daß die Darstellung aller 20 Meßpunkte (Retentionsfaktoren) nach dem Retentionsmodell (Gleichung 2-28, siehe auch Kapitel 2.5) nicht erfolgen kann.

$$(2-28) \quad \log k'_A = C_1 - \frac{x}{y} \log [E_M^{y-}]$$

Die Lage der Meßpunkte des Sternplan und des Mittelpunktes des CCD ermöglicht aber dennoch eine Darstellung zumindest dieser Daten nach dem Retentionsmodell, da die Konzentrationen jeweils einer Komponente in den kodierten Einstellungen -2, 0 und +2 variiert werden, während die beiden anderen auf dem kodierten Level Null konstant gehalten werden.

Für das Carbonat muß die reale Konzentration 0 mMol/kg, entsprechend der kodierten Konzentration Null, auf 1 mMol/g gesetzt werden, da sonst pro Anion nur zwei Wertepaare zur Verfügung stehen. Da es bei dieser Darstellung weniger um absolute Aussage als um den Vergleich der Analyten im Sinne der Aufdeckung von Trends geht, kann der resultierende Fehler akzeptiert werden.

Die Auftragung der Daten erfolgt gemäß Gleichung 2-28 nach dem Retentionsmodell für monoanionische Eluenten, obwohl eigentlich ein Ansatz für polyanionische gewählt werden muß (vergl. Kapitel 2.5.2). Da aber, wie bereits erwähnt, nur der relative Vergleich von Bedeutung ist und zur sinnvollen Anwendung eines polyanionischen Modells einige Voraussetzungen fehlen, ist diese Vereinfachung zulässig.

Ist das Modell prinzipiell anwendbar, sollte sich gemäß Gleichung 2-28 ein linearer Zusammenhang zwischen den Logarithmen der Eluentenkonzentration $[E_M]$ und des Retentionsfaktors eines Analyten ergeben.

Abbildung 8-9 zeigt die doppelt logarithmische Darstellung für die Variation des Retentionsfaktors der untersuchten Analyten in Abhängigkeit der Konzentration an Perchlorat im Eluenten. Man beobachtet für jedes untersuchte Anion einen linearen Zusammenhang zwischen den Größen, wobei die Korrelation in allen Fällen mit $R^2 \geq 0,98$ sehr gut ist. Da aber jeweils nur drei Wertepaare zur Verfügung stehen, darf die mathematische Anpassung der Daten nicht überbewertet werden.

Vergleicht man allerdings die Steigungen der Geraden miteinander, aus deren Unterschieden sich Änderungen der Selektivitätskoeffizienten ergeben, so ist festzustellen, daß das einfache Retentionsmodell nur sehr eingeschränkt auf die Variation des Perchlorat-Gehaltes angewendet werden kann, da alle Geraden fast parallel zueinander verlaufen. Nach Gleichung 2-28 sollten sich für die multivalenten Anionen Sulfat und Phosphat signifikant steilere Geraden ergeben als für die monovalenten Analyten. Es ist zu erwarten, daß die Geradensteigungen, die bei einfachen, monoanionischen Eluenten die effektive Ladung des jeweiligen Analyten kennzeichnen, für die hohen Ionenstärken der Eluenten (vergl. Tabelle 8-6) aufgrund der im Vergleich zu verdünnten Lösungen kleineren Aktivitätskoeffizienten ebenfalls geringer sind, als aufgrund nominellen Ladungen der Analyten zu erwarten ist.

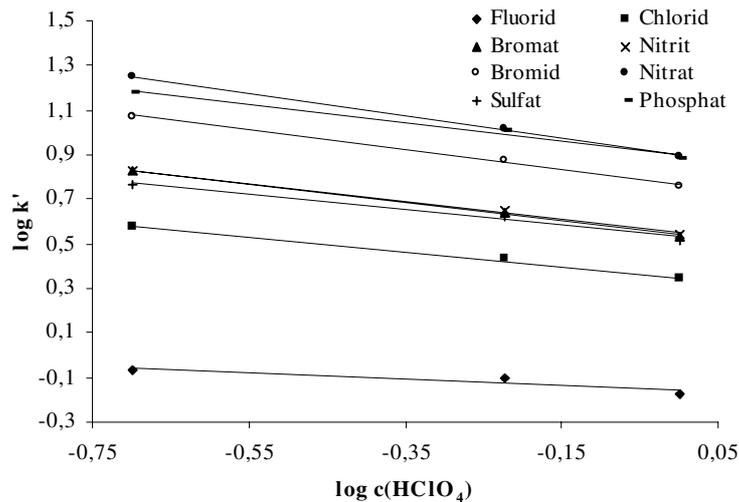


Abbildung 8-9.

Auftragung der Retentionsfaktoren nach dem vereinfachten Retentionsmodell für monoanionische Eluenten bei Perchlorat-Gehalten von 0,2, 0,6 und 1,0 mMol/kg. Die Konzentrationen an Hydroxid (60 mMol/kg) und Carbonat (10 mMol/kg) sind konstant.

Ebenso werden die Aktivitätskoeffizienten in der stationären Phase aufgrund der hohen Kapazität der verwendeten Trennsäule ebenfalls stark von dem idealen Wert Eins bei unendlicher Verdünnung abweichen.

In Abbildung 8-9 ist aber zu erkennen, daß die Geraden für Sulfat und Phosphat sogar flacher verlaufen als für die monovalenten Analyten Nitrat und Bromid (vergl. Tabelle 8-13). Bei vollkommen parallelen Geraden wäre zu vermuten, daß das Perchlorat in Abhängigkeit von seiner Konzentration einen Teil der funktionellen Gruppen blockiert, da es eine extrem hohe Affinität zur stationären Phase besitzt, woraus eine Verminderung der dynamischen Austauschkapazität resultiert, die sich für alle Analyten gleich auswirken sollte. Die Lage der Geraden zueinander bestätigt zum einen die Ergebnisse der Chromatogramme (vergl. Abbildung 8-1), zum anderen werden die Ergebnisse der einfaktoriellen Varianzanalyse erhärtet (Tabelle 8-12). Die Steigungen der Geraden liefern somit wie die Daten der ANOVA Hinweise darüber, in welchem Ausmaß die Analyt-Ionen von den Eluent-Ionen beeinflusst werden.

Ähnliche Ergebnisse wie in der vorliegenden Arbeit wurden in der Dissertation von Petzold für ein Perchlorat-Phthalat-Elutionssystem ermittelt [97]. Auch dort wurde beobachtet, daß sich die Geradensteigungen für mono- und multivalente Analyten nur wenig unterscheiden. Ein direkter Vergleich der Ergebnisse ist aber nicht sinnvoll, da in der Arbeit von Petzold wesentlich höhere Perchlorat-Konzentrationen (2 bis 4,5 mMol/kg) sowie Trennsäulen mit geringerer Kapazität (140 bis 260 mMol/kg) verwendet wurden.

Die Ergebnisse beider Arbeiten zeigen aber, daß die einfachen Retentionsmodelle, welche auf dem Ionenaustausch bzw. der gleichionischen Verdrängung beruhen, für das Perchlorat nur sehr eingeschränkt angewendet werden können. Abbildung 8-9 verdeutlicht, daß für dieses Eluent-Anion weitere Wechselwirkungsmechanismen, wie Adsorption oder Blockierung der dynamischen Kapazität von großer Bedeutung sein müssen.

Die Ergebnisse für die Variation des Hydroxid-Gehaltes sind in Abbildung 8-10 dargestellt. Wie beim Perchlorat ist die Anpassung der Meßdaten als gut zu bezeichnen. Das Retentionsmodell liefert allerdings für das Hydroxid andere Daten als für das Perchlorat. Die Geraden der monovalenten Analyten sind nahezu parallel. Die multivalenten Anionen Sulfat und Phosphat zeigen dagegen signifikant steilere Geraden, wobei Phosphat aufgrund seiner höheren Ladung stärker beeinflusst wird als Sulfat. Wie bereits durch die Chromatogramme (Abbildung 8-2) und die einfaktorielle

Varianzanalyse deutlich wurde, läßt sich die Elution dieser beiden Analyten besonders effektiv durch das Hydroxid manipulieren, wobei drastische Änderungen der Selektivitäten auftreten.

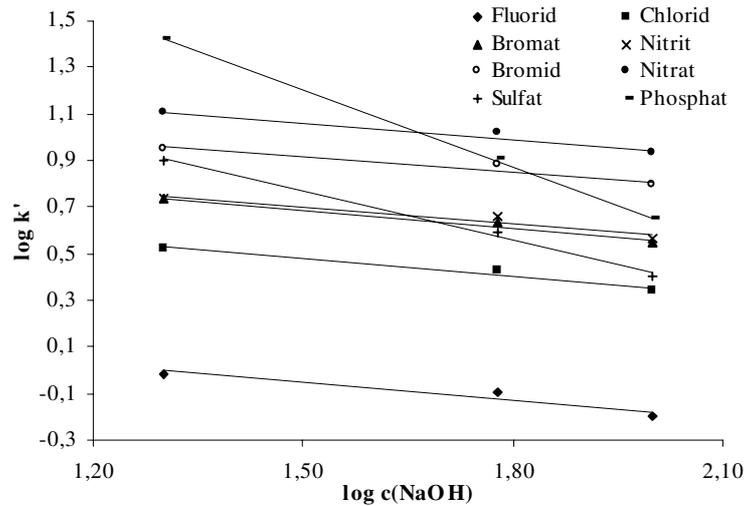


Abbildung 8-10.

Auftragung der Retentionsfaktoren nach dem vereinfachten Retentionsmodell für monoanionische Eluenten bei Hydroxid-Gehalten von 20, 60 und 100 mMol/kg. Die Konzentrationen an Perchlorat (0,6 mMol/kg) und Carbonat (10 mMol/kg) sind konstant.

Aus Abbildung 8-11 ist zu entnehmen, das für das Carbonat ähnliche Ergebnisse wie für das Hydroxid beobachtet werden. Abbildung 8-11 zeigt die entsprechende Auftragung. Bei guter Korrelation der Meßwerte verlaufen die Geraden der monovalenten Analyten fast parallel zueinander. Lediglich beim Fluorid ist eine etwas größere Geradensteigung zu verzeichnen. Die Geraden für die multivalenten Analyten sind wie nach dem Retentionsmodell zu erwarten deutlich steiler als für die monovalenten, wobei Phosphat auch hier stärker beeinflusst wird als Sulfat.

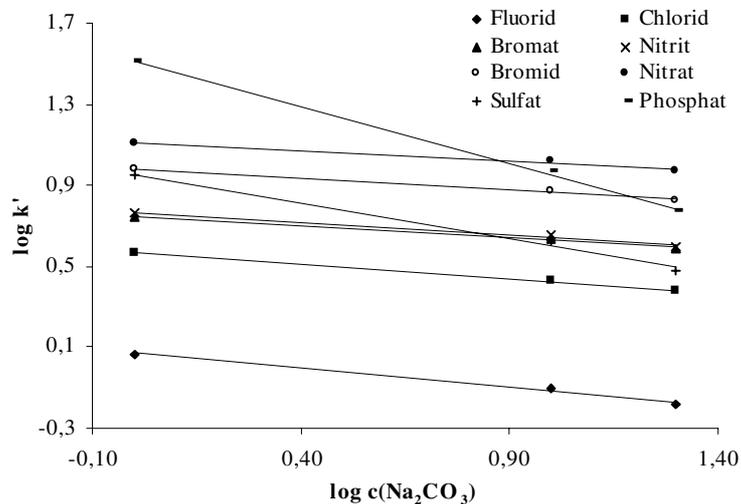


Abbildung 8-11.

Auftragung der Retentionsfaktoren nach dem vereinfachten Retentionsmodell für monoanionische Eluenten bei Carbonat-Gehalten von 1, 10 und 20 mMol/kg. Die Konzentrationen an Hydroxid (60 mMol/kg) und Perchlorat (0,6 mMol/kg) sind konstant.

Abbildung 8-11 spiegelt im wesentlichen die Ergebnisse der einfaktoriellen Varianzanalyse wieder (Tabelle 8-12), nach der die Retention der Analyten Sulfat und Phosphat, aber auch des Fluorids maßgeblich durch den Carbonat-Gehalt der Eluenten beeinflusst werden kann.

In Tabelle 8-13 sind die aus den Abbildungen 8-9 bis 8-11 ermittelten Geradensteigungen für die untersuchten Analyten im Vergleich zusammengestellt.

Tabelle 8-13.

Geradensteigungen für die acht untersuchten Analyten nach dem einfachen Retentionsmodell gemäß Gleichung 2-28, ermittelt aus den Abbildungen 8-9 bis 8-11 bei Variation der Konzentration der entsprechenden Eluentenkonzentrationen.

Komponente (Konzentration)	Fluorid	Chlorid	Bromat	Nitrit	Bromid	Nitrat	Sulfat	Phosphat
HClO ₄ (0,2 – 1,0 mMol/kg)	-0,136	-0,328	-0,421	-0,395	-0,445	-0,501	-0,345	-0,407
NaOH (20 – 100 mMol/kg)	-0,253	-0,255	-0,259	-0,238	-0,214	-0,232	-0,699	-1,103
Na ₂ CO ₃ (1 – 20 mMol/kg)	-0,184	-0,140	-0,117	-0,122	-0,111	-0,099	-0,351	-0,564

Bei Variation des Perchlorat-Gehaltes fallen die großen Steigungen für Bromid ($m = -0,445$) und Nitrat ($m = -0,501$) auf, die deutlich höher sind als für die multivalenten Analyten. Für Fluorid wird mit $m = -0,136$ eine Steigung beobachtet, die wesentlich geringer ist als die der anderen monovalenten Anionen, was für den geringen Einfluß der Perchlorats auf die Elution dieses Analyten spricht.

Bei der Änderung des Hydroxid-Gehaltes liegen die Steigungen aller monovalenten Anionen etwa in der gleichen Größenordnung zwischen $-0,214 \leq m \leq -0,259$. Die Steigungen für Sulfat ($m = -0,699$) und Phosphat ($m = -1,103$) können mit der höheren Ladung dieser Analyten erklärt werden, so sind zumindest die Abstufungen der Geradensteigungen mit dem Retentionsmodell konform.

Gleiches gilt mit Ausnahme der absoluten Zahlenwerte auch für die Variation des Carbonat-Gehaltes. Die Steigungen streuen für die monovalenten Analyten stärker als beim Hydroxid, wobei Fluorid den höchsten und Nitrat den niedrigsten Wert aufweist. Dies belegt, daß Carbonat auf Fluorid einen stärkeren eluierenden Einfluß ausübt als auf Nitrat (vergl. Tabelle 8-12).

Die Daten aus Tabelle 8-13 zeigen, daß die ermittelten Geradensteigungen, die den effektiven Ladungen der Analyten entsprechen, drastisch von den theoretischen (nominellen) Ladungen abweichen. Wie bereits in Kapitel 2.5.3 diskutiert, liefern die Retentionsmodelle für einfache Eluenten immer niedrigere Werte als nach der Theorie zu erwarten, wenn sie auf polyanionische Eluenten angewendet werden.

Zusätzlich werden die Aktivitäten in beiden Phasen aufgrund der hohen Ionenstärken der verwendeten Eluenten und der hochkapazitiven Trennsäule ($Q = 445$ mMol) stark von den Werten bei verdünnten Lösungen abweichen, so daß sie nicht wie bei Anwendung von niederkapazitiven Trennphasen und sehr verdünnten Eluenten vernachlässigt werden dürfen.

Somit ist eine Berechnung oder Abschätzung von Verteilungsgleichgewichten, auf denen bei mono-anionischen Eluenten die Geradensteigungen (effektiven Ladungen) beruhen, bei dem vorliegenden ternären Elutionssystem, das zudem noch Eluent-Ionen unterschiedlicher Ladung enthält, nicht sinnvoll bzw. unmöglich [68,74].

Das klassische Retentionsmodell kann nur für Eluent-Ionen Hydroxid und Carbonat sinnvoll angewendet werden, wobei die erhaltenen Ergebnisse nur für den Vergleich der Analyten untereinander sinnvoll sind. Die absoluten Zahlenwerte der Geradensteigungen der doppelt-logarithmischen Auftragungen (Abbildungen 8-9 bis 8-11) müssen sehr kritisch bewertet werden.

Für das Perchlorat scheint im Gegensatz zu den beiden anderen Eluent-Ionen der Ionenaustausch oder die gleichionische Verdrängung nicht der maßgebliche Retentionsmechanismus zu sein, da sich die Geradensteigungen bei Variation der Konzentration dieser Komponente für mono- und multivalente Analyten nur sehr wenig unterscheiden. Vielmehr ist zu vermuten, daß das hochaffine Perchlorat je nach seiner Konzentration einen Teil der funktionellen Gruppen reversibel blockiert und damit die effektiv zur Verfügung stehende dynamische Austauschkapazität vermindert. Wie noch in Kapitel 9.2 deutlich wird, sind für die Variation der Austauschkapazität bei konstantem Elutionssystem vergleichbare Effekte zu beobachten.

8.3.1.7 Deutung und Beurteilung des Retentionsverhaltens

Der Einfluß der Eluentenkomponenten auf das Retentionsverhalten der acht untersuchten Analyten ist sehr unterschiedlich. Wie bereits in Kapitel 8.3.3.5 angedeutet, scheinen Wechselwirkungen zwischen den Analyt- und den Eluent-Ionen vorzuliegen, wobei die jeweilige Affinität der Anionen zur stationären Phase von untergeordneter Bedeutung zu sein scheint.

Neben dem Problem, daß für das Perchlorat der Ionenaustausch nicht den hauptsächlichen Retentionsmechanismus darstellt, muß vor allem berücksichtigt werden, daß die Konzentrationsbereiche der untersuchten Analyten sehr stark differieren. Die Perchlorat-Konzentration ist genau zwei Größenordnungen geringer als die des Hydroxids, wobei die Carbonat-Gehalte etwa in der Mitte liegen. Andererseits repräsentieren die gewählten Konzentrationsbereiche auch die effektive Elutionskraft der eingesetzten Eluent-Ionen ($\text{ClO}_4^- \gg \text{CO}_3^{2-} > \text{OH}^-$).

Für das Ausmaß der Wechselwirkung zwischen einer quartären Ammoniumgruppe und einem Analyt-Anion ist neben der Ladung vor allem dessen Hydratisierung bzw. der hydratisierte Ionenradius von entscheidender Bedeutung [6,21,92]. Betrachtet man die Anionen Fluorid und Bromid, die beide die nominelle Ladung -1 besitzen, so unterscheiden sich diese vor allem in ihrer Größe. Während Fluorid einen kristallographisch bestimmten Ionenradius von 119 pm aufweist, ist Bromid mit 182 pm deutlich größer [174]. Dementsprechend ist Fluorid bei gleicher Ladung stärker hydratisiert als Bromid. Für Fluorid wird daher eine sehr niedrige Affinität zur stationären Phase beobachtet, was zur Folge hat, daß es fast unabhängig von den chromatographischen Bedingungen nahe am Totvolumen eluiert. Bromid dagegen kann aufgrund der kleineren Hydrathülle besser mit den quartären Ammoniumgruppen wechselwirken, so daß es im Vergleich stark retardiert wird.

Ebenso gilt für die Eluent-Ionen, daß Perchlorat größer und damit weniger hydratisiert ist als das Hydroxid-Ion. Die Folge ist bei gleicher Ladung eine extrem starke Elutionskraft des Perchlorats, wohingegen das Hydroxid-Ion den schwächsten bekannten Eluenten für die Anionenchromatographie darstellt.

Die Hydratisierung der funktionellen Gruppen kann in erster Näherung unabhängig von der Eluentenzusammensetzung als konstant betrachtet werden. Somit sind nur die hydratisierten Ionenradien der Eluent- und der Analyt-Ionen zu berücksichtigen. Beim Vergleich der Wirkungen der Eluentenkomponenten auf das Retentionsverhalten wurde deutlich, daß diese für die untersuchten Analyten sehr unterschiedlich sind und nicht mit der effektiven Elutionskraft der Komponenten erklärt werden können. Wäre dies der Fall, so müßte das Perchlorat trotz der geringen Konzentrationen für jeden Analyten das stärkste Eluent-Ion darstellen.

Aufgrund der scheinbar vorliegenden Wechselwirkungen zwischen den Eluent- und den Analyt-Anionen ist ein Vergleich der hydratisierten Ionenradien der Eluent- und Analyt-Ionen sinnvoll, welche aus den molaren Grenzleitfähigkeiten Λ_0^- berechnet werden können [19,20,175].

Dabei ist allerdings zu beachten, daß die auf dem Stokes'schen Reibungsgesetz beruhenden Grenzleitfähigkeiten Λ_0^- nur für eine unendliche Verdünnung gelten. Weiterhin sind viele Anionen wie Nitrit oder Nitrat nicht kugelsymmetrisch, was zur Folge hat, daß diese Analyten zum einen nicht sphärisch solvatisiert vorliegen, zum anderen werden sie im elektrischen Feld in einer bevorzugten Ausrichtung wandern, die den geringsten Reibungswiderstand verursacht. Dies hat unmittelbare Auswirkungen auf die Grenzleitfähigkeiten Λ_0^- und damit auf die Berechnung der hydratisierten Radien. Für die Wechselwirkung mit den funktionellen Gruppen ist die symmetrische Hydratisierung dieser Anionen eher zu vernachlässigen.

Die aus den Grenzleitfähigkeiten berechneten hydratisierten Ionenradien besitzen damit nur einen groben Näherungscharakter. Tabelle 8-14 stellt die berechneten hydratisierten Ionenradien R_{Hyd} für die Eluent- und Analyt-Ionen zusammen. Dabei gilt als Faustregel, daß R_{Hyd} mit steigenden molaren Grenzleitfähigkeiten abnimmt.

Tabelle 8-14.

Molare Grenzleitfähigkeiten Λ_0^- unter Standardbedingungen und die daraus berechneten hydratisierten Ionenradien R_{Hyd} für die untersuchten Eluent- und Analyt-Ionen. Die Berechnung erfolgt gemäß [19]. Die Daten für Λ_0^- sind entnommen aus [19,175].

Anion	$\Lambda_0^- / (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1})$	$R_{\text{Hyd}} / \text{pm}$
Perchlorat	67,4	137
Hydroxid	198,6	46
Carbonat	69,3	266
Fluorid	55,4	166
Sulfat	80,0	230
Phosphat	69,0	401
Chlorid	76,4	121
Bromat	55,7	165
Nitrit	61,0	151
Bromid	78,1	118
Nitrat	71,5	129

Bei Betrachtung der Werte für die hydratisierten Ionenradien für die Eluent-Ionen fällt auf, daß R_{Hyd} nicht mit der Elutionskraft korreliert. Das Perchlorat besitzt mit 137 pm einen deutlich kleineren hydratisierten Ionenradius als das Carbonat, welches aufgrund seiner zweifachen Ladung bei ähnlichem Λ_0^- fast doppelt so groß ist (266 pm). Dies widerspricht der Abstufung der Elutionskraft. Für das Hydroxid, das aufgrund eines besonderen Wanderungsmechanismus eine extrem hohe Grenzleitfähigkeit aufweist, wird ein R_{Hyd} von nur 46 pm berechnet, der damit noch unter dem mittels Röntgen-Diffraktometrie bestimmten Ionenradius von 123 pm liegt [174].

Die Ergebnisse der einfaktoriellen Varianzanalyse (Tabelle 8-12) lassen vermuten, daß Analyt-Ionen vorwiegend von solchen Eluent-Ionen eluiert werden, die bezüglich Polarisierbarkeit oder Hydratisierung ähnliche Eigenschaften aufweisen. So werden z.B. die weicheren, polarisierbaren Analyten Nitrat und Bromid fast nur durch Perchlorat eluiert. Das Gegenteil gilt für Analyten wie Fluorid und Sulfat, die wenig polarisierbar und stark hydratisiert sind. Sie werden nur durch Hydroxid und Carbonat signifikant beeinflusst, die eine ähnlich chemische Charakteristik besitzen. Versucht man allerdings, die hydratisierten Ionenradien in Beziehung zu den Ergebnissen der einfaktoriellen Varianzanalyse zu setzen, so können Schlußfolgerungen gezogen werden, die nicht den Beobachtungen entsprechen. So sind z.B. die hydratisierten Ionenradien von Chlorid und Bromid mit 121 bzw. 118 pm nahezu identisch, woraus geschlossen werden kann, daß beide Analyten einem vergleichbaren Einfluß der Eluentenkomponenten unterliegen. Dies trifft aber nach den Ergebnissen aus Tabelle 8-12 nicht zu, da Chlorid von allen drei Eluent-Ionen signifikant beeinflusst wird, Bromid jedoch nur durch Perchlorat. Ähnliche Überlegungen lassen sich auch für die Analyten Bromat und Fluorid anstellen.

Die Ergebnisse zeigen, daß die hydratisierten Ionenradien nicht zur Erklärung des beobachteten Retentionsverhaltens herangezogen werden können. Der Grund hierfür liegt darin, daß die aus den Grenzleitfähigkeiten berechneten Werte für R_{Hyd} keine Aussage über die chemischen Eigenschaften der jeweiligen Ionen geben. Zwei Ionen, die eine gleiche Grenzleitfähigkeit besitzen, werden wie Bromat und Fluorid unabhängig von ihrer Struktur oder ihren chemischen Eigenschaften zumindest rechnerisch die gleichen hydratisierten Ionenradien besitzen.

Ein besserer Ansatz zur Erklärung der Ergebnisse der einfaktoriellen Varianzanalyse (Tabelle 8-12) liegt in den Radien der nicht hydratisierten Ionen in Relation zu ihren nominellen Ladungen. Auch dieses Vorgehen kann nur eine Näherung darstellen, da die effektiven Ladungen der untersuchten Eluent- und Analyt-Ionen deutlich geringer sind als die nominellen, wenn wie in dieser Arbeit Eluenten hoher Ionenstärke und hochkapazitive Packungsmaterialien verwendet werden [6,21]. Mit

diesem Ansatz lassen sich die beobachteten Effekte zumindest qualitativ zu erklären. Tabelle 8-15 die Ionenradien der untersuchten Anionen in Bezug zu ihrer nominellen Ladung.

Tabelle 8-15.

Verhältnis der Ionenradien der Untersuchten Analyt- und Eluent-Anionen zur nominellen Ladung.

Anion	R / pm ^{a)}	Ladung z ^{b)}	R/z / pm
Perchlorat	240	-1	240
Hydroxid	130	-1	130
Carbonat	178	-2	89
Fluorid	126	-1	126
Sulfat	258	-2	129
Phosphat	280 ^{c)}	-2,79 ^{d)}	101
Bromid	188	-1	188
Nitrat	179	-1	179
Chlorid	172	-1	172
Bromat	154	-1	154
Nitrit	192 ^{e)}	-1	192

^{a)} Thermochemische Ionenradien [176]

^{b)} Nominelle Ladung

^{c)} geschätzter Wert, keine Daten verfügbar

^{d)} geschätzter Wert bei pH = 12,77 (vergl. Tabelle 8-6)

^{e)} großer Wert bedingt durch Abweichung von Kugelsymmetrie

Da für ‚komplexe‘ Anionen wie Sulfat keine Ionenradien aus Untersuchungen mittels Röntgen-Diffraktometrie zur Verfügung stehen, werden die von Jenkins et al. aus thermodynamischen Daten abgeleiteten sogenannten thermochemischen Ionenradien verwendet [176]. Für das Phosphat konnte kein Wert ermittelt werden. Die Abschätzung von R für dieses Ion beruht auf der Annahme, daß es etwas größer ist als das Vanadat-Ion VO_4^{3-} (260 pm). Der vergleichsweise hohe Wert für Nitrit ist in der starken Abweichung dieses Ions von einer sphärischen Symmetrie begründet. Auch bei den thermochemischen Radien ist zu beachten, daß die Definition eines Radius für nicht kugelsymmetrische Anionen wie Bromat, Nitrit oder Nitrat nur eine Näherung darstellen kann und nicht unproblematisch ist.

Für die Eluent-Ionen verringert sich das R/z-Verhältnis drastisch vom Perchlorat (240 pm) über das Hydroxid (130 pm) zum Carbonat (89 pm), womit sich gleichzeitig das Ausmaß der Hydratisierung erhöht. Dies bedeutet, daß Perchlorat nach dem Pearson-Konzept der harten und weichen Säuren und Basen (engl. Principle of Hard and Soft Acids and Bases, HSAB) [177] als weiches und polarisierbares Anion gelten kann, wohingegen Hydroxid und vor allem Carbonat aufgrund ihrer R/z-Verhältnisse harte, wenig polarisierbare Ionen sind. Die R/z-Verhältnisse für die Analyten Fluorid, Sulfat und Phosphat betragen zwischen 101 und 129 pm und zeigen daher eine vergleichbare chemische Charakteristik wie die Eluent-Ionen Hydroxid und Carbonat, so daß ihr Retentionsverhalten maßgeblich von diesen Eluentenkomponenten bestimmt wird. Obwohl das Perchlorat ein Anion von extrem hoher Elutionskraft ist, hat es auf die harten und stark hydratisierten Analyten nur einen geringen Einfluß, da es selbst weich und wenig hydratisiert ist. Daher nimmt die Wirkung der drei Eluent-Ionen auf die Analyten Fluorid, Sulfat und Phosphat in der Reihenfolge Carbonat > Hydroxid >> Perchlorat ab.

Genau der entgegengesetzte Trend wird für die größeren und stärker polarisierbaren Anionen Bromid und Nitrat beobachtet, die R/z-Verhältnisse von 188 bzw. 179 pm aufweisen. Da diese Analyten weniger stark hydratisiert sind, wird die Elution dieser Anionen durch die Eluent-Ionen in der Reihenfolge Perchlorat >> Hydroxid > Carbonat beeinflusst. Da Nitrat normalerweise nach Bromid eluiert, scheint es trotz des geringeren Ionenradius polarisierbarer zu sein, was durch die Daten in Tabelle 8-12 belegt wird, nach denen Perchlorat stärker auf Nitrat wirkt als auf Bromid.

Schwieriger zu deuten sind die Ergebnisse für die Anionen Chlorid, Bromat und Nitrit, die durch alle drei Eluent-Ionen signifikant eluiert werden, obwohl das Perchlorat jeweils den größten Einfluß besitzt. Betrachtet man nur die thermochemischen Ionenradien, so sollte Nitrit, welches mit 192 pm aufgrund der Abweichung von der Kugelsymmetrie einen sehr großen Radius besitzt, in gleicher Weise durch die Eluentenkomponenten beeinflusst werden wie Bromid und Nitrat, was aber im Widerspruch zu den Chromatogrammen (Abbildungen 8-1 bis 8-3) und den Ergebnissen der einfaktoriellen Varianzanalyse steht (Tabelle 8-12).

Obwohl Chlorid mit 172 pm etwa 16 pm kleiner ist als Bromid, kann die Differenz der Ionenradien nicht als zufriedenstellende Erklärung für das Retentionsverhalten herangezogen werden. Allerdings korreliert der Einfluß der Eluent-Ionen auf das Retentionsverhalten der drei untersuchten Halogenid-Ionen mit ihrem Ionenradius bzw. ihrer Polarisierbarkeit. Der Effekt des Perchlorats nimmt in der Reihenfolge $F^- < Cl^- < Br^-$ zu, wohingegen die eluierende Wirkung des Hydroxids und des Carbonats abnimmt. Es ist zu vermuten, daß sich der Trend für Iodid fortsetzen würde.

Lediglich Bromat liegt mit einem R/z-Verhältnis von 154 pm genau zwischen den beiden eindeutig zuzuordnenden Gruppen. Dennoch verhält es sich nicht dem Trend entsprechend, da es bei deutlich geringerem Ionenradius beispielsweise wesentlich stärker als Chlorid vom Perchlorat-Anteil im Eluenten beeinflusst wird.

Das R/z-Verhältnis sollte einen unmittelbaren Effekt auf die Hydratisierung eines Anions haben, die ihrerseits maßgeblich die Wechselwirkung des betreffenden Analyten mit den funktionellen Gruppen beeinflusst. Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung des Retentionsverhaltens als Funktion der Eluentenzusammensetzung ist daher die Betrachtung und der Vergleich der Hydratisierungsenthalpien von Eluent- und Analyt-Ionen. Je stärker ein Anion hydratisiert ist, desto größer ist die dafür erforderliche Enthalpie. Tabelle 8-16 zeigt die Hydratisierungsenthalpien der Eluent-Ionen und einiger Analyt-Ionen für die Gasphase [122].

Tabelle 8-16.

Hydratisierungsenthalpien einiger Anionen in der Gasphase [nach 122]. Alle Werte gelten für unendliche Verdünnung und 25 °C.

Anion	R / pm	$-\Delta H_{Hyd.} / kJ/Mol$
Perchlorat	240	226
Hydroxid	130	511
Carbonat	178*	532
Fluorid	126	486
Chlorid	172	352
Bromid	188	318
Nitrat	179	310

* zweifach negativ geladen

Die Hydratisierungsenthalpien sind um so größer, je kleiner bzw. höher geladen das jeweilige Anion ist. Die Stärke der Wechselwirkung von Analyt- und Eluent-Ionen nimmt dagegen mit sinkenden Hydratisierungsenthalpien zu. Bei Vergleich der Daten für die Eluent-Ionen fällt auf, daß aufgrund der $-\Delta H_{Hyd.}$ -Werte das Perchlorat (226 kJ/Mol) ein deutlich stärkerer Eluent sein sollte als Hydroxid (511 kJ/Mol) und Carbonat (532 kJ/Mol), was in Realität auch der Fall ist. Bei den Werten für die letztgenannten Eluent-Ionen ist zu beachten, daß für die Elutionskraft auch die Ladung von Bedeutung ist, so daß Carbonat trotz der vergleichbaren Hydratisierungsenthalpien ein stärkerer Eluent ist.

Vergleicht man die $-\Delta H_{Hyd.}$ -Werte der Eluent-Ionen mit denen der Analyten, sofern diese bekannt sind, so korrelieren unter Berücksichtigung der Ergebnisse der einfaktoriellen Varianzanalyse (Tabelle 8-12) die Hydratisierungsenthalpien mit der jeweiligen Beeinflussung der Analyt-Ionen durch die Eluent-Ionen. Das stark hydratisierte Fluorid ($-\Delta H_{Hyd.} = 486$ kJ/Mol) wird vor allem durch Hydroxid und

Carbonat eluiert, wobei für Bromid (318 kJ/Mol) und Nitrat (310 kJ/Mol) nur das wenig hydratisierte Perchlorat von Bedeutung ist. Die Abstufung der Hydratisierungsenthalpien entspricht dabei sogar der üblicherweise beobachteten Elutionsreihenfolge sowie der Abstufung der Wirkungen der Eluentenkomponenten (Tabelle 8-12). Chlorid wird von allen drei Komponenten signifikant eluiert, wobei aber der Zahlenwert für $-\Delta_{\text{Hyd}}$ mit 352 kJ/Mol eher zum Bromid tendiert als in Richtung Fluorid. Dies wird durch Tabelle 8-12 bestätigt, nach der das Perchlorat einen größeren Einfluß auf die Elution des Chlorids ausübt als die beiden anderen Komponenten.

Man erkennt, daß trotz des unvollständigen Datenmaterials die Hydratisierungsenthalpien als Erklärung für das beobachtete Retentionsverhalten und den unterschiedlichen Einfluß der drei Eluentenkomponenten auf die Elution der untersuchten Analyten herangezogen werden können.

Obwohl in diesem Abschnitt das Retentionsverhalten von nur acht Anionen untersucht wurde, lassen die Ergebnisse den Schluß zu, daß es während der Trennung zwischen den Analyt- und den Eluenten Ionen Wechselwirkungen geben muß, die vergleichbar mit den Grundzügen des HSAB-Konzeptes sind [177], obwohl zwischen den Anionen keinerlei chemische Reaktionen auftreten. Dabei scheinen die jeweiligen Wechselwirkungen mit der stationären Phase von untergeordneter Bedeutung zu sein. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der einfaktoriellen Varianzanalyse (Tabelle 8-12) können an dieser Stelle folgenden Aussagen getroffen werden:

- Harte, stark hydratisierte Analyten (z.B. Fluorid) werden im wesentlichen durch harte, stark hydratisierte Eluent-Ionen wie Hydroxid beeinflusst.
- Weiche, wenig hydratisierte Anionen wie Nitrat werden vorwiegend durch Eluent-Ionen der gleichen Charakteristik eluiert (z.B. Perchlorat).
- Anionen zwischen diesen Grenzfällen werden in ihrer Retention durch alle Eluentenkomponenten maßgeblich beeinflusst.

Um gezieltere und quantitative Aussagen treffen zu können, ist es zum einen notwendig, die Zahl der Analyten deutlich zu erhöhen, wobei ihre chemischen Eigenschaften in einem größeren Rahmen differieren müssen. Zum anderen sollte ein Elutionssystem getestet werden, das eine mittelpolare Komponente vergleichbar dem Chlorid enthält, um den Effekt auf Analyten der gleichen chemischen Charakteristik besser deuten zu können. Dabei ist zu prüfen, ob sich die Ergebnisse, wie bereits in dieser Arbeit in den Grundzügen durchgeführt, mit den thermochemischen Eigenschaften sowohl der Eluent- als auch der Analyt-Ionen korrelieren lassen.

Weiterhin ist zu beachten, daß die vorliegenden Ergebnisse nur für die hier verwendete Trennsäule von mittlerer Polarität gelten. Beim Einsatz anderer Funktionalitäten, Spacer oder Polymer-Grundgerüste sind Verschiebungen der hier beobachteten Effekte wahrscheinlich. So ist zu vermuten, daß bei stark polaren funktionellen Gruppen, z.B. auf der Basis von Triethanolamin (TEA), die eine ausgeprägte Hydroxid-Selektivität zeigen, der Anteil der Hydroxid-Wirkung deutlich höher ausfallen wird als bei der hier verwendeten DMEA-Funktionalität.

8.3.2 Effektive Trennstufenzahlen n

Wie bereits in Kapitel 8.2 erwähnt, ist neben der Charakterisierung des Retentionsverhaltens der untersuchten Analyten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Elutionssystems auch die Frage von Interesse, ob und wie die Komponenten des ternären Eluenten die Effizienz der verwendeten Trennsäule beeinflussen.

Untersuchungen mit dieser Zielsetzung sind bisher nicht durchgeführt worden. Im Bereich der Kationenchromatographie wurde von Klingenberg der Einfluß des pH-Wertes der mobilen Phase auf die Effizienz makroporöser Kationenaustauscher untersucht [23].

Üblicherweise wird die Trennleistung einer oder mehrerer Trennsäulen bei einer festgelegten Eluentenzusammensetzung bestimmt, so daß ein Vergleich der Effizienz verschiedener Packungsmaterialien über die Trennstufenzahlen N oder die Trennstufenhöhen (HETP) möglich ist [6,21,23,97].

Der Einfluß der Eluentenzusammensetzung auf die Trennleistung wird im folgenden einer verkürzten Diskussion unterworfen. Die Zielsetzung der Betrachtungen ist, zu ermitteln, in welche Richtung die Komponenten wirken und wie groß die jeweiligen Effekte sind.

Üblicherweise werden zur Charakterisierung der Effizienz einer Trennsäule gemäß Gleichung 2-7 die theoretischen Trennstufenzahlen N angegeben, die meist auf einen Meter Trennstrecke bezogen werden [9].

$$(2-7) \quad N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2 = 8 \cdot \ln(2) \cdot \left(\frac{t_R}{b_{0,5}} \right)^2 = \left(\frac{t_R}{\sigma} \right)^2$$

N eine Relation der Retentionszeit eines Analyten im Vergleich zur Bandenverbreiterung σ , die gemäß Gleichung 2-7 durch die Halbwertsbreite $b_{0,5}$ oder die Basisbreite w ersetzt werden kann. Aus der theoretischen Trennstufenzahl N lassen sich bei Kenntnis der Trennstreckenlänge L die Trennstufenhöhen (HETP) berechnen (vergl. Kapitel 2.2), die ebenfalls zur Charakterisierung von Packungsmaterialien für die IC herangezogen werden [23,97].

Sinnvoller aber ist die Ermittlung der Leistungsfähigkeit über die effektive Trennstufenzahl n , die gemäß Gleichung 2-10 um den Retentionsfaktor k' des betreffenden Analyten korrigiert ist.

$$(2-10) \quad n = N \cdot \left(\frac{k'}{k'+1} \right)^2$$

Beide Größen N und n , gehen für sehr große k' -Werte ineinander über [7]. Die Korrektur der theoretischen Trennleistung wirkt sich daher besonders stark auf sehr früh eluierende Analyten wie Fluorid aus, weniger dagegen auf später eluierende Analyten wie Nitrat.

Möglich wäre auch die Darstellung der Leistungsfähigkeit eines Packungsmaterials über die Halbwertsbreiten $b_{0,5}$ oder die Basisbreiten w . Diese besitzen aber ohne die Angabe einer Retentionszeit keine Aussagekraft. Setzt man beide Größen notwendigerweise in Bezug zueinander, entspricht dies den theoretischen Trennstufenzahlen N (vergl. Gleichung 2-7)

Bei der Ermittlung der Effizienz einer Trennsäule ist zu beachten, daß normalerweise die Bandenverbreiterung der Trennstrecke und der nachfolgenden Apparatur (Suppressor, Detektor etc.) gemeinsam bestimmt werden [7]. Dies ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn der Detektion Reaktionssysteme vorgeschaltet sind [23,113]. Für die Trennung divalenter Kationen konnte gezeigt werden, daß etwa bis zu einem Retentionsfaktor der Analyten von $k' = 5$ das Derivatisierungssystem allein für die Bandenverbreiterung verantwortlich ist [23]. Erst bei höheren Retentionsfaktoren überwiegt der

Einfluß der Trennstrecke, so daß in diesem Fall die Retention aller Analyten bei $k' > 5$ liegen muß, wenn der tatsächliche Einfluß der Trennsäule auf die Bandenverbreiterung bestimmt werden soll.

In der vorliegenden Arbeit variieren die Retentionsfaktoren einiger Analyten wie Sulfat oder Phosphat je nach Zusammensetzung der Eluenten sehr stark (vergl. Abbildungen 8-1 bis 8-3), so daß es nicht möglich ist, hohe Retentionsfaktoren für alle Analyten zu gewährleisten. Im Sinne der Aufgabenstellung ist aber weniger die absolute Trennleistung von Interesse, sondern deren Veränderung als Funktion der Eluentenzusammensetzung. Außerdem ist davon auszugehen, daß die apparative Bandenverbreiterung nach der Trennsäule im vorliegenden Fall zu vernachlässigen ist, da sich zwischen Trennsäule und Detektor ein Membransuppressor befindet, dessen Anteil an der Bandenverbreiterung aufgrund seiner Konstruktion im Vergleich zur Trennsäule sehr gering ist [6,21].

Für die Ermittlung des Einflusses der Zusammensetzung des Elutionssystems auf die Leistungsfähigkeit der verwendeten Trennsäule P 150497 MN IV DMEA wird nach den obigen Überlegungen die effektive Trennstufenzahl n benutzt.

Tabelle 8-17 stellt zunächst die theoretischen und effektiven Trennstufenzahlen gegenüber, die im Mittelpunkt des Versuchsplanes ermittelt werden, um eine Einordnung der Effizienz der verwendeten hochkapazitiven Säule im Vergleich zu kommerziellen Materialien zu ermöglichen.

Tabelle 8-17.

Theoretische und effektive Trennstufenzahlen pro Meter für die verwendete Trennsäule P 150497 MN IV DMEA im Mittelpunkt des Central-Composite-Designs bei einer Eluentenzusammensetzung von 0,6 mMol/kg HClO₄, 60 mMol/kg NaOH und 10 mMol/kg Na₂CO₃.

Anion	N / m	k'	n / m
Fluorid	9460	0,80	1770
Chlorid	21000	2,72	10710
Nitrit	18500	4,51	11890
Bromat	17800	4,36	11770
Bromid	26300	7,53	19110
Nitrat	24000	10,41	18910
Sulfat	18500	4,21	11200
Phosphat	12053	10,24	10170

Die theoretischen Trennstufenzahlen N liegen mit Ausnahme von Phosphat, welches zumeist relativ breite Peaks zeigt, und Fluorid, das kaum retardiert wird, zwischen etwa 18000 und 26000 pro Meter. Damit ist die verwendete Trennsäule durchaus vergleichbar mit kommerziellen, niederkapazitiven Säulen wie der PRP-X-100 der Firma HAMILTON [128], erreicht aber nicht die Leistungsfähigkeit von pellicularen Materialien, die z.B. für Chlorid über 40000 theoretische Böden pro Meter erreichen. [127].

Die effektiven Trennstufenzahlen sind erwartungsgemäß kleiner als die theoretischen. Wie bereits erwähnt, nimmt die Diskrepanz beider Größen mit steigendem Retentionsfaktor k' ab, so daß für Fluorid die größten und für Phosphat bzw. Nitrat die geringsten Unterschiede zwischen der theoretischen und der effektiven Trennstufenzahl beobachtet werden.

Anhand der verwendeten Trennsäule wird deutlich, daß hochkapazitive Packungsmaterialien für die Anionenchromatographie eine sehr gute Effizienz besitzen können und sich mit einigen kommerziellen, niederkapazitiven Trennsäulen messen können. Im vorliegenden Fall ist die sehr gute Effizienz der verwendeten Säule durch den C₄-Alkylspacer zwischen Grundgerüst und funktioneller Gruppe begründet.

8.3.2.1 Regressionspolynome und deren Varianzanalyse für n

Die geschätzten Koeffizienten für die Anpassung der effektiven Trennstufenzahlen n pro Meter, ermittelt durch multivariate Regression der Orginaldaten, sind nachfolgend in Tabelle 8-18 gezeigt.

Tabelle 8-18.

Geschätzte Regressionskoeffizienten für die effektiven Trennstufenzahlen n pro Meter unter Annahme eines quadratischen Modells mit Wechselwirkungen. Die Polynome sind in ihrer kodierten Form dargestellt. Die mit einem (*) markierten Koeffizienten sind nicht signifikant ($P < 95 \%$). R^2 ist der quadratische Korrelationskoeffizient, S_{reg} die Streuung um die Regression.

Anion	y	x_A	x_B	x_C	x_{AA}	x_{BB}	x_{CC}	x_{AB}	x_{AC}	x_{BC}	R^2	S_{reg}
Fluorid	1769	-118	-225	-402	6*	-28	107	46	-2	67	0,964	95
Chlorid	10710	-1409	-1497	-1328	155	288	690	308	-385	1245	0,962	537
Bromat	11891	-590	-725	-1244	211	-128	437	49	-22	-56	0,899	553
Nitrit	11766	-1299	-601	-837	256	-126*	330	382	-87*	-163*	0,855	627
Bromid	19107	-1095	-1016	-1113	-76*	-326	153*	114*	-279*	-63*	0,756	1080
Nitrat	18911	-1074	-929	-1050	33*	-157*	245*	207*	-297*	-205*	0,711	1148
Sulfat	11198	-824	-1710	-2102	7	-87	444	178	-79	180	0,968	520
Phosphat	10173	-699	-1809	-1302	-65*	1*	-21*	272	233	396	0,947	551

Die Konstante y entspricht den bereits in Tabelle 8-17 dargestellten effektiven Trennstufenzahlen im Mittelpunkt des Versuchsplanes, wo alle Faktoren die kodierte Einstellung Null besitzen, entsprechend einer Eluentenzusammensetzung von [0,6/60/10]. Die Bodenzahlen liegen für alle Analyten in einem ähnlichen Bereich von 11000 bis 12000. Ausnahmen bilden das Fluorid mit $n = 1769$ und die Analyten Bromid und Nitrat, bei denen mit ca. 19000 effektiven Trennstufen pro Meter eine deutlich höhere Effizienz beobachtet wird.

Die Koeffizienten für die linearen Hauptwirkungen x_A , x_B und x_C haben alle ein negatives Vorzeichen und sind stets auf einem Niveau von $P = 95 \%$ signifikant. Dies bedeutet, daß die Erhöhung der Konzentration einer Komponente des Elutionssystems bei jedem Analyten zur Verminderung der Bodenzahl n führt. Der Vergleich der absoluten Werte der linearen Koeffizienten zeigt, daß die Perchlorat-Wirkung x_A bei allen Analyten kleiner als die der beiden anderen Komponenten oder etwa gleich groß ist.

Ähnliche Beobachtungen macht man auch bei den für die Krümmungseffekte verantwortlichen quadratischen Hauptwirkungen x_{AA} , x_{BB} und x_{CC} . Die quadratische Perchlorat-Wirkung x_{AA} ist mit Ausnahme von Bromat, Nitrit und Phosphat deutlich kleiner als die des Hydroxids (x_{BB}) und des Carbonats (x_{CC}). Allerdings weisen sowohl die Richtung als auch die Signifikanz der quadratischen Hauptwirkungen keinen einheitlichen Trend und sind stärker noch als die linearen Terme analytspezifisch. Für das Anion Nitrat sind alle quadratischen Terme nicht signifikant.

Auch bei den Wechselwirkungstermen x_{AB} , x_{AC} und x_{BC} ist kein einheitlicher Trend zu beobachten. Für die Anionen Bromid und Nitrat sind sie in keinem Fall signifikant. Nitrat kann somit vollständig linear beschrieben werden. Dagegen treten bei den Analyten Chlorid und Phosphat starke Wechselwirkungen auf.

Die Übereinstimmung des gewählten mathematischen Modells mit den realen Meßwerten, ausgedrückt durch den Korrelationskoeffizienten R^2 , zeigt, daß die effektiven Trennstufenzahlen für einige Analyten nur sehr schlecht angepaßt werden können. Beim Nitrat beträgt die Korrelation nur $R^2 = 0,711$, beim Bromid $R^2 = 0,756$. Aus der geringen Korrelation kann nicht automatisch geschlossen werden, daß die Trennleistung in Bezug auf diese beiden Analyten nur zu etwa 75 % vom Elutionssystem abhängt und der Rest auf Streuungen beruht. Es ist wahrscheinlich, daß bei der Wahl

eines höheren quadratischen Modells dritter oder vierter Ordnung, die aber softwarebedingt nicht möglich ist [173], eine genauere mathematische Anpassung möglich ist.

Die Übereinstimmung ist bei den anderen Analyten als gut (Bromat, Nitrit) bis sehr gut zu bezeichnen, wobei deren spezifische Bodenzahlen innerhalb des gewählten mathematischen Modells sehr stark von der Zusammensetzung des Elutionssystems beeinflußt werden.

Die Streuung um die Regression S_{reg} entspricht bei jedem Analyten etwa 5 % der Konstanten y . Sie liegt damit in der gleichen Größenordnung wie die aus den Wiederholmessungen des Mittelpunktes bestimmten relativen Streuungen für die theoretische Trennstufenzahl N (vergl. Tabelle 8-8). Die großen Fehlerintervalle für die effektive Trennstufenzahl n erklären sich durch die Berechnung dieser Zielgröße aus ebenfalls fehlerbehafteten Größen wie t_R , w oder k' .

Die in Tabelle 8-19 dargestellte Varianzanalyse der Regressionspolynome für n zeigt, daß sich die effektiven Trennstufenzahlen nicht wie die Retentionsfaktoren k' überwiegend linear beschreiben lassen (vergl. Tabelle 8-9).

Tabelle 8-19.

Anteile der linearen, quadratischen und der Wechselwirkungsterme an der Regression für die effektiven Trennstufenzahlen n pro Meter als Ergebnis einer Varianzanalyse. Die mit einem (*) markierten Werte sind nicht signifikant ($P < 95\%$). Alle Angaben in Prozent.

Anion	Linear	Quadr.	WW	Summe	Fehler*
Fluorid	86,62	8,55	1,25	96,42	3,58
Chlorid	75,18	9,80	11,26	96,24	3,76
Bromat	76,49	13,34	0,10*	89,93	10,07
Nitrit	77,10	8,86	2,52	88,50	11,50
Bromid	69,60	5,06	0,95*	75,60	24,40
Nitrat	65,73	3,53*	1,82*	71,08	28,92
Sulfat	92,11	4,25	0,40*	96,76	3,24
Phosphat	92,25	0,12*	2,28	94,65	5,35

* Fehler = Fehler der Anpassung („Lack of Fit“) + Reststreuung („Pure Error“)

Insbesondere beim Chlorid treten deutliche quadratische und Wechselwirkungen auf. Ähnliches gilt für Fluorid und Nitrit, bei denen die Wechselwirkungsanteile im Vergleich aber nicht so stark ausgeprägt sind. Die Analyten Nitrat und Bromid können praktisch linear beschrieben werden, wobei aber die unzureichende mathematische Anpassung der realen Daten für diese Analyten zu beachten ist. Die linearen Wirkungen sind bei den multivalenten Anionen Sulfat und Phosphat mit 92,11 bzw. 92,25 % identisch, so daß unter Berücksichtigung der sehr guten Korrelationskoeffizienten für diese beiden Analyten ein lineares Modell ausreichend ist.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen bei den Retentionsfaktoren k' , wo unter Inkaufnahme eines zumindest für die monovalenten Anionen geringen Fehlers ein lineares Modell zur Beschreibung der Meßwerte ausreichend ist, kann auf ein höheres Modell im Falle der effektiven Trennstufenzahlen nicht verzichtet werden, solange mit den Regressionspolynomen auch Abschätzungen der Trennleistung bei beliebigen Eluentenzusammensetzungen innerhalb des experimentellen Versuchsplanes durchgeführt werden sollen. Für die Aufdeckung von Trends oder Effekten kann ein lineares Modell ausreichend sein, wobei für Nitrat und Bromid aber deutliche Fehler erwartet werden können.

8.3.2.2 Einfaktorielle Varianzanalyse der effektiven Trennstufenzahlen

Tabelle 8-20 zeigt die Ergebnisse der einfaktoriellen Varianzanalyse der Daten für die effektiven Trennstufenzahlen n , woraus der Einfluß der Hauptwirkungen (Eluentenkomponenten) auf die Variation von n deutlich wird.

Tabelle 8-20.

Einfluß der Hauptwirkungen (Eluentenkomponenten) auf die effektiven Trennstufenzahlen n pro Meter als Ergebnis einer einfaktoriellen Varianzanalyse, gefolgt von einem ϵ^2 -Test. Alle Angaben in Prozent. Werte, die auf einem Niveau von $P = 95\%$ signifikant sind, werden fett hervorgehoben.

Anion	HClO ₄	NaOH	Na ₂ CO ₃	Summe	Abweichung
Fluorid	6,78	22,71	71,59	101,07	1,07
Chlorid	27,40	30,47	31,83	89,69	-10,31
Bromat	18,41	28,14	64,35	110,90	10,90
Nitrit	57,20	22,79	31,53	111,52	11,52
Bromid	34,59	35,60	34,77	104,96	4,96
Nitrat	42,17	38,95	42,15	123,26	23,26
Sulfat	10,08	36,74	56,21	103,04	3,04
Phosphat	8,85	56,09	29,61	94,54	-5,46

Auffällig ist, daß die Summe der Hauptwirkungen bei einigen Analyten deutlich über 100 % liegt, was nicht der Realität entsprechen kann und mit der teilweise unbefriedigenden Modellanpassung z.B. beim Nitrat erklärt werden muß.

Im Gegensatz zu den Retentionsfaktoren (Tabelle 8-12) ist eine Differenzierung der Analyten anhand der Wirkungen der Eluentenkomponenten auf die Zielgröße im Fall der effektiven Trennstufen nicht einfach durchzuführen. Man kann aber unter Berücksichtigung der Modellanpassung R^2 zumindest zwei Gruppen unterscheiden.

Bei den multivalenten Analyten Sulfat und Phosphat wirken nur der Hydroxid- und der Carbonat-Anteil signifikant auf die Trennstufenzahlen. Die hier beobachteten Ergebnisse decken sich für diese Analyten mit der Beeinflussung ihrer Retentionsfaktoren k' , was sehr wahrscheinlich durch die Berücksichtigung von k' bei der Berechnung der effektiven Trennstufenzahlen n bedingt ist (Gleichung 2-10).

Vergleicht man den Einfluß der drei Eluentenkomponenten auf die Trennstufenzahl für Fluorid mit denen der multivalenten Anionen, so ist zwar beim Fluorid auch die Perchlorat-Wirkung signifikant, aber vergleichsweise klein, so daß die Leistungsfähigkeit bezüglich dieses Analyten ähnlich beeinflusst wird wie die der beiden multivalenten Anionen.

Bei allen anderen Analyten kann das Ausmaß der Wirkungen der drei Eluentenkomponenten auf die jeweilige Trennstufenzahl nicht so einfach klassifiziert werden wie bei den multivalenten Anionen und beim Fluorid, was besonders anhand von Abbildung 8-12 deutlich wird, welche die Ergebnisse aus Tabelle 8-20 graphisch darstellt, wobei die Anionen nach steigender Perchlorat-Wirkung geordnet sind.

Wie schon oben diskutiert, wird die effektive Trennstufenzahl bei den Analyten Fluorid, Sulfat und Phosphat nur geringfügig und zu fast identischen Anteilen durch das Perchlorat beeinflusst. Unterschiede sind bei diesen Analyten in der Carbonat-Wirkung festzustellen, die zugunsten der Hydroxid-Wirkung vom Fluorid zum Phosphat hin abnimmt.

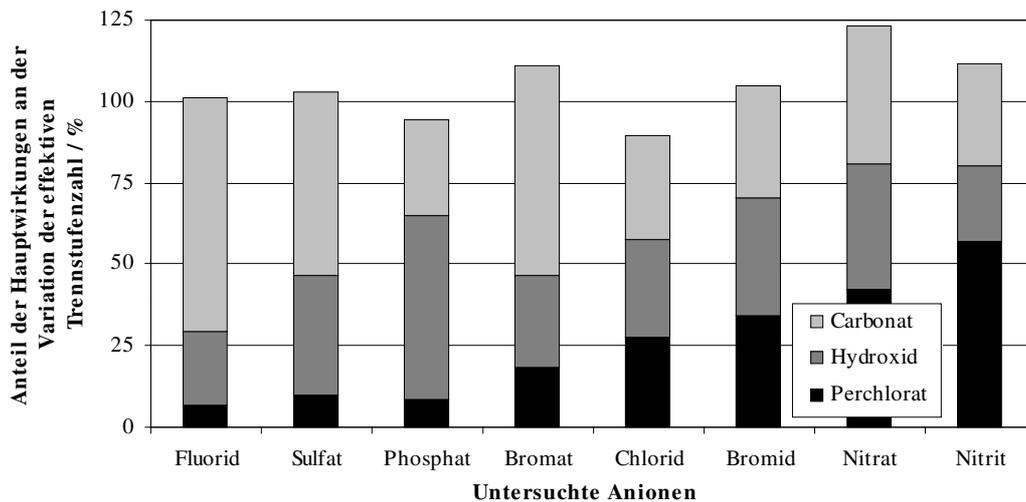


Abbildung 8-12.

Graphische Darstellung der Ergebnisse aus Tabelle 8-20 zur Verdeutlichung des Einflusses der Eluentenkomponenten auf die Veränderung der effektiven Trennstufenzahl n .

Die Analyten Chlorid, Bromid und Nitrat können anhand der Abstufung der Wirkungen der Eluentenkomponenten auf n zu einer Gruppe zusammengefaßt werden. Diese Einordnung widerspricht etwa den Ergebnissen für den Retentionsfaktor k' , nach denen Chlorid nicht dem Bromid und Nitrat zugeordnet werden kann (vergl. Abbildung 8-8).

Bemerkenswert ist der Einfluß der Eluentenkomponenten auf die Effizienz bezüglich der Analyten Bromat und Nitrit, welche bei allen Eluentenzusammensetzungen nahezu vollständig koeluiieren. Aufgrund des fast identischen chromatographischen Verhaltens wäre anzunehmen, daß auch die Trennstufenzahlen beider Analyten den gleichen Einflüssen unterliegen. Im Realfall ist aber nur die Hydroxid-Wirkung auf n bei beiden Anionen ähnlich. Dagegen wirkt sich beim Bromat der Carbonat-Anteil sehr stark auf die Veränderung von n aus, beim Nitrit ist es dagegen der Perchlorat-Anteil.

Die Ergebnisse dieses Abschnitts zeigen, daß auch die Leistungsfähigkeit oder Effizienz der verwendeten Trennsäule bezüglich der untersuchten Analyten in sehr unterschiedlichem Ausmaß durch die drei Komponenten des Elutionssystems beeinflußt wird.

Die als Zielgröße zugrunde gelegte effektive Trennstufenzahl n ist zum Teil ähnlichen Einflüssen unterlegen wie der Retentionsfaktor k' . Dies gilt besonders für die Analyten Fluorid, Sulfat und Phosphat, bei denen die Variation von n überwiegend durch die Hydroxid- und Carbonat-Anteile erfolgt.

Bei allen anderen Analyten ist eine eindeutige Differenzierung anhand der Beeinflussung von n durch die Komponenten des Elutionssystems nicht möglich, wenn die Signifikanz der Wirkungen unberücksichtigt bleibt. Auch hier sind Parallelen zu den Ergebnissen für den Retentionsfaktor k' festzustellen (vergl. Abbildung 8-8), die durch die Korrektur der theoretischen Trennstufenzahl N um den Retentionsfaktor k' verursacht werden.

8.3.3 Peakflächen A

Als dritter grundlegender Parameter neben dem Retentionsverhalten und der Güte der Trennung wird in diesem Abschnitt untersucht, in wie weit sich die Zusammensetzung des ternären Elutionssystems auf die Empfindlichkeit der verwendeten Detektion über Leitfähigkeit auswirkt.

Zielsetzung ist dabei weniger die Ermittlung der Zusammensetzung, bei der die höchste Empfindlichkeit bzw. die niedrigsten Nachweisgrenzen (NWG) erreicht werden, sondern eine Trendanalyse im Sinne eines Screenings, durch die der eventuelle Einfluß der Komponenten sichtbar gemacht werden kann.

Für die folgenden Betrachtungen sei darauf hingewiesen, daß der Begriff ‚Empfindlichkeit‘ hier nicht im Sinne der DIN 32645 verwendet wird [145], nach der mit diesem Begriff die Steigung einer Kalibrationsgeraden definiert wird. Der Ausdruck ‚Empfindlichkeit‘ ist in diesem Abschnitt als Synonym für den Response des Detektors aufzufassen.

Der Detektor-Response oder die Empfindlichkeit kann in der Flüssigchromatographie mit zwei Größen beschrieben werden, die eine Quantifizierung eines Analyten erlauben: den Peakhöhen H (engl. Height) und -flächen A (engl. Area). Beide Größen lassen sich mit der heute üblichen Gerätesoftware direkt aus einem Chromatogramm bestimmen.

Die Quantifizierung eines Analyten wird üblicherweise über die Flächen vorgenommen, da die absoluten Zahlenwerte für die Empfindlichkeit größer sind als bei Verwendung der Peakhöhen, was unmittelbare Auswirkungen auf die Berechnung von Nachweisgrenzen hat.

Die Auswertung über die Höhen ist etwa bei Messungen in der Nähe der NWG angezeigt, wo die Integrationsgrenzen aufgrund des kleinen Signal-Rausch-Verhältnisses schwierig zu setzen sind.

Die Diskussion des Zusammenhanges zwischen der Empfindlichkeit und der Zusammensetzung des Elutionssystems wird hier anhand der Peakflächen A als Zielgröße durchgeführt, wobei die Darstellung der Ergebnisse in verkürzter Form analog Kapitel 8.3.2 erfolgt.

Die eigentliche Meßgröße bei der direkten Leitfähigkeitsdetektion, die hier nach chemischer Suppression des Eluenten angewendet wird, ist die Differenz der Leitfähigkeiten des Eluenten (Hintergrundleitfähigkeit) und der untersuchten Analyten [6,21].

Das ternäre Elutionssystem besteht aus drei chemisch sehr verschiedenen Komponenten, die sich unterschiedlich stark chemisch unterdrücken lassen.

Der NaOH-Anteil im Eluenten läßt sich zumindest theoretisch vollständig in Wasser überführen (vergl. Kapitel 4.1), so daß sich eine Variation des Hydroxids nicht auf die Grundleitfähigkeit (GLF) des Eluenten auswirken sollte.

Das Carbonat liegt nach der Suppression als H_2CO_3 vor, die zum Großteil physikalisch gelöst ist. Die geringe Dissoziation der Kohlensäure verursacht aber einen konzentrationsabhängigen Anstieg der GLF. Diese ist aber aufgrund der Zusammensetzung des ternären Eluenten auch bei hohen Carbonat-Anteilen von 15 bis 20 mMol/kg kaum von Bedeutung, da die Grundleitfähigkeit fast ausschließlich durch das nicht-suppressierbare Perchlorat bestimmt ist. Dieses liegt nach Verlassen des Suppressors als Perchlorsäure vor, die mit einem pK_s von -10 vollständig dissoziiert ist. Je nach Perchlorat-Anteil bewegt sich die GLF der Eluenten während des Versuchsplanes zwischen etwa 90 und 380 $\mu S/cm$ (vergl. Abbildungen 8-1 bis 8-3). Für alle Analyten sollte sich nach den vorausgehenden Überlegungen der Perchlorat-Anteil besonders stark auf die Empfindlichkeit auswirken, wohingegen der Carbonat- und besonders der Hydroxid-Anteil nur eine untergeordnete Rolle einnehmen.

Zu beachten ist weiterhin ein zweiter Effekt, der im Zusammenhang mit der Retentionszeit eines Analyten steht. Je stärker ein Analyt retardiert wird, desto größer ist die Bandenverbreiterung, was bei konstanter Analytmenge zu immer flacheren Peaks führt, die bei extrem langen Retentionszeiten nicht mehr von der Grundlinie unterschieden werden können. Dementsprechend sollten die Peakflächen und

auch -höhen mit kürzer werdenden Retentionszeiten und damit höheren Eluentenkonzentrationen zunehmen. Zumindest für das Perchlorat ergeben sich somit zwei gegenläufige Effekte, die aus der Variation der Konzentrationen der Eluentenkomponenten resultieren können.

8.3.3.1 Regressionspolynome und deren Varianzanalyse für A

Tabelle 8-21 zeigt die geschätzten Koeffizienten der multivariaten Regression der Peakflächen A.

Tabelle 8-21.

Geschätzte Regressionskoeffizienten für die Peakflächen A als Maß für die Empfindlichkeit unter Annahme eines quadratischen Modells mit Wechselwirkungen. Die Polynome sind in ihrer kodierten Form dargestellt. Die mit einem (*) markierten Koeffizienten sind nicht signifikant ($P < 95 \%$). R^2 ist der quadratische Korrelationskoeffizient, S_{reg} die Streuung um die Regression.

Anion	y	x_A	x_B	x_C	x_{AA}	x_{BB}	x_{CC}	x_{AB}	x_{AC}	x_{BC}	R^2	S_{reg}
Fluorid	13661	-1663	16*	-149	118	4 *	-3*	118*	86*	-82*	0,965	566
Chlorid	22261	74	-4*	-207	-146	30*	-76	-54*	72*	-202	0,640	252
Bromat	5880	35	-6*	-15*	-94	-18*	-38	36*	-10*	-62	0,585	112
Nitrit	7299	-928	-47	-51	123	-14*	-34*	30*	30*	-74	0,973	157
Bromid	12024	177	9*	-168	-89	-20*	26*	57*	46*	-137	0,691	194
Nitrat	13156	323	-32*	-201	-74	29*	54*	-37*	-19*	9*	0,671	274
Sulfat	14577	-63*	-6*	-138	-46*	62	42*	71*	-12*	-98*	0,367	273
Phosphat	7097	194*	-243	-1098	-101*	-71*	725	-217*	-340	133*	0,707	942

Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Zielgrößen k' und n gibt es bei den Peakflächen A deutliche Unterschiede, was die Richtung und die Signifikanz der linearen Hauptwirkungen x_A , x_B und x_C betrifft.

Beim Perchlorat-Anteil x_A fallen die stark negativen Koeffizienten für die Analyten Fluorid und Nitrit auf, die beide Anionen schwacher Säuren sind. Deren Dissoziation wird nach der Suppression durch steigende Perchlorat-Gehalte zurückgedrängt, wodurch sich die Empfindlichkeit vermindert. Für Sulfat ist ebenfalls eine Abnahme zu beobachten, die aber vergleichsweise gering und nicht signifikant ist. Bei allen anderen Analyten ergeben sich positive Koeffizienten x_A , die aber in Relation zur Größe der jeweiligen Konstanten y sehr klein sind und somit nur geringen Einfluß besitzen.

Die Koeffizienten x_B für den Hydroxid-Anteil sind nur beim Nitrit und Phosphat signifikant, wobei aufgrund der Größe des Koeffizienten nur bei letzterem ein größerer, negativer Einfluß des Hydroxids auf die Empfindlichkeit festgestellt werden kann.

Für die auf den Carbonat-Anteil bezogenen linearen Hauptwirkungen x_C erkennt man einen mit Ausnahme des Bromats stets negativen und signifikanten Einfluß. Dieser ist durchweg größer als der des NaOH-Anteils. Eine besonders starke Beeinflussung kann für den Analyten Phosphat festgestellt werden, der gemäß Tabelle 8-12 zum überwiegenden Teil durch Carbonat eluiert wird. Der bei allen Analyten zu beobachtende negative Einfluß des Carbonats auf die Empfindlichkeit kann nicht mit der durch diese Komponente verursachten Erhöhung der Grundleitfähigkeit erklärt werden, da diese von der durch die Eigenleitfähigkeit der Perchlorsäure verdeckt wird. Vielmehr ist zu vermuten, daß es mit steigendem Carbonat-Anteil zum teilweisen Ausgasen von CO_2 kommt, da H_2CO_3 nur begrenzt wasserlöslich ist. Die entstehenden Gasblasen können die Detektion der Analyten stören.

Die Interpretation der quadratischen Hauptwirkungen x_{AA} , x_{BB} und x_{CC} ist ebenso wie die der Wechselwirkungskoeffizienten x_{AB} , x_{AC} und x_{BC} problematisch. Sowohl die Richtung der Wirkung als auch deren Signifikanz sind sehr stark analytspezifisch und unterliegen keinem nachvollziehbaren Trend. Der Großteil der quadratischen und Interaktionsterme ist nicht signifikant. Lediglich beim Phosphat hat die AC-Wechselwirkung x_{AC} (Perchlorat-Carbonat) einen größeren und negativen Effekt auf die betreffenden Peakflächen.

Bei Betrachtung der mathematischen Anpassung der Meßwerte, ausgedrückt durch den quadratischen Korrelationskoeffizienten R^2 , ist zu erkennen, daß sich nur für die Analyten Fluorid ($R^2 = 0,965$) und Nitrit ($R^2 = 0,973$) eine akzeptable mathematische Anpassung der realen Daten ergibt. Damit übt die Zusammensetzung des Elutionssystems im Rahmen der Modellanpassung lediglich bei diesen beiden Analyten einen entscheidenden Einfluß auf die Empfindlichkeit aus.

Für die anderen Analyten liegt die Anpassung im Bereich $0,585 < R^2 < 0,707$, mit Ausnahme von Sulfat, bei dem die Korrelation mit $R^2 = 0,367$ besonders schlecht ist. Bei diesen Analyten, die durchweg Anionen starker Säuren sind, wirken sich Veränderungen des Elutionssystems nur geringfügig auf die Empfindlichkeit aus. Möglich ist auch, daß sich in unterschiedlichen Richtungen wirkende Effekte (siehe oben) aufheben. Für das Sulfat ist festzustellen, daß dessen Empfindlichkeit unabhängig von der Variation der Eluentenzusammensetzung ist.

Die Ergebnisse der Varianzanalyse der Regressionspolynome, die deren Zusammensetzung bezüglich einzelner Termgruppen wiedergibt, ist in Tabelle 8-22 dargestellt. Auch hier wird nochmals die schlechte Anpassung der realen Meßwerte durch das zugrunde gelegte mathematische Modell deutlich, wobei Fluorid und Nitrit die Ausnahmen darstellen. Denkbar ist, daß sich die Daten mit einer Funktion dritter oder noch höherer Ordnung besser modellieren lassen, was aber softwarebedingt nicht möglich ist [173].

Tabelle 8-22.

Anteile der linearen, quadratischen und der Wechselwirkungsterme an der Regression für die Peakflächen A als Ergebnis einer Varianzanalyse. Werte, die auf einem Niveau von $P = 95\%$ signifikant sind, sind mit einem Stern (*) gekennzeichnet. Alle Angaben sind in Prozent.

Anion	Linear	Quadr.	WW	Summe	Fehler*
Fluorid	95,16	0,81	0,48*	96,46	3,54
Chlorid	26,28	24,43	13,31	64,01	35,99
Bromat	4,64*	45,57	8,30	58,51	41,49
Nitrit	93,47	3,38	0,40*	97,26	2,74
Bromid	47,12	12,52	9,49	69,13	30,87
Nitrat	59,91	7,58	0,38*	67,87	32,13
Sulfat	18,75	11,84	6,08*	36,67	63,33
Phosphat	36,53	31,33	2,85*	70,72	29,28

* Fehler = Fehler der Anpassung („Lack of Fit“) + Reststreuung („Pure Error“)

Somit kann zumindest für die Analyten Fluorid und Nitrit festgehalten werden, daß ihre Peakflächen A nahezu linear vom Perchlorat-Anteil der Eluenten abhängen. Aufgrund der Vorzeichen der jeweiligen Hauptwirkungen x_A (Tabelle 8-21) nimmt die Empfindlichkeit dieser Analyten linear mit steigender Perchlorat-Konzentration ab.

Die Interpretation der Zusammensetzung der Regressionspolynome für die übrigen Analyten ist aufgrund der mangelnden Anpassung der realen Meßwerte problematisch. Es ist jedoch festzuhalten, daß mit Ausnahme der Analyten Chlorid, Bromat und Bromid die Wechselwirkungen insgesamt vernachlässigt werden können, so daß ein rein quadratischer Ansatz zur Beschreibung der Meßdaten theoretisch ausreichen würde, wenn die insgesamt schlechte Anpassung der Daten unberücksichtigt bleibt und keine Berechnungen mit den Regressionspolynomen durchgeführt werden.

8.3.3.2 Einfaktorielle Varianzanalyse der Peakflächen

Die Ergebnisse der einfaktoriellen Varianzanalyse der Meßwerte für die Peakflächen A, die eine Aussage über den Einfluß der Hauptwirkungen (Eluentenkomponenten) auf die Variation von A erlaubt, sind in Tabelle 8-23 gezeigt.

Tabelle 8-23.

Einfluß der Hauptwirkungen (Eluentenkomponenten) auf die Peakflächen A als Maß für die Empfindlichkeit als Ergebnis einer einfaktoriellen Varianzanalyse, gefolgt von einem ϵ^2 -Test. Alle Angaben in Prozent. Die fett hervorgehobenen Werte sind auf einem Niveau von $P = 95\%$ signifikant.

Anion	HClO ₄	NaOH	Na ₂ CO ₃	Summe	Abweichung
Fluorid	95,63	1,03	1,74	98,39	-1,61
Chlorid	38,06	24,53	42,36	104,95	4,95
Bromat	63,11	27,27	26,80	117,18	17,18
Nitrit	96,41	0,43	1,18	98,01	-1,99
Bromid	37,27	7,77	27,26	72,30	-27,70
Nitrat	49,76	2,92	21,18	73,86	-26,14
Sulfat	15,22	18,88	26,74	60,84	-39,16
Phosphat	6,15	6,53	88,79	101,46	1,46

Beim Anteil der Hauptwirkungen auf die Peakflächen A der jeweiligen Analyten sind noch stärkere Diskrepanzen zwischen den einzelnen Analyten zu beobachten als bei der Trennleistung (vergl. Tabelle 8-20). Die Aussagekraft der einfaktoriellen Varianzanalyse wird zudem bei einigen Anionen dadurch gemindert, daß sich nur ein geringer Anteil der Variation von A durch die Hauptwirkungen erklären läßt. Dies trifft vor allen auf das Sulfat (60,84 %) und das Bromid zu (72,30 %). Beim Bromat hingegen addieren sich die Hauptwirkungen zu 117,18 %. Der Grund liegt bei diesen Analyten in der mangelhaften Modellanpassung für die realen Meßwerte der Peakflächen (vergl. Tabellen 8-21 und 8-22).

Für die Analyten Fluorid und Nitrit sowie für das Phosphat lassen sich eindeutige Aussagen treffen, wenn beim Phosphat die Modellanpassung mit nur etwa 70 % vernachlässigt wird.

Die Empfindlichkeiten bezüglich der Anionen Fluorid und Nitrit, die sich von schwachen Säuren ableiten, werden nur durch den Perchlorat-Anteil maßgeblich beeinflusst. Wie bereits deutlich wurde, nehmen die Peakflächen dieser Analyten mit steigendem Perchlorat-Anteil ab, weil der Dissoziationsgrad der Fluorwasserstoff- und der Salpetrigen Säure immer kleiner wird, je höher der Anteil der nicht-suppressierbaren Perchlorsäure im Eluenten ist. Dabei kann gemäß Tabelle 8-22 ein linearer Zusammenhang zwischen der Perchlorat-Konzentration und der Abnahmen der Empfindlichkeit für Fluorid und Nitrit festgestellt werden

Beim Phosphat wird die Variation der Empfindlichkeit nur durch den Carbonat-Anteil im Eluenten signifikant beeinflusst. Da sich das Carbonat im Vergleich zum Perchlorat nur zu einem vernachlässigbar geringen Anteil auf die Änderung der Grundleitfähigkeit auswirkt und das Phosphat zudem ein Anion einer mittelstarken Säure ist, muß die starke Wirkung des Carbonats auf die Empfindlichkeit beim Phosphat mit seiner starken Elutionskraft auf dieses Anion erklärt werden (vergl. Tabelle 8-12). Bei niedrigen Carbonat-Konzentrationen eluiert Phosphat sehr spät in breiten und flachen Peaks (vergl. Abbildung 8-3), während es bei hohen Konzentrationen die Trennsäule sehr früh und mit einer sehr guten Peaksymmetrie verläßt. Nach den eingangs dieses Abschnittes aufgestellten Überlegungen sollte die Empfindlichkeit auch von der Retentionszeit eines Analyten abhängen. Wenn Phosphat also sehr stark durch Carbonat eluiert wird, muß dieses Eluent-Anion auch sehr stark auf dessen Empfindlichkeit wirken.

Im Rahmen der Modellanpassung wird die Variation der Peakflächen der Analyten Chlorid und Bromat, die beide Anionen starker Säuren und damit stets dissoziiert sind, von allen drei Eluentenkomponenten beeinflusst. Die Stärke der jeweiligen Wirkungen auf A ist vergleichbar mit denen auf den Retentionsfaktor k' (vergl. Tabelle 8-12). Allerdings ist zu beachten, daß jeweils nur etwa 60 % der Variation der Peakflächen durch die Veränderung des Elutionssystems erklärt werden können. Beachtet man den hohen Streuanteil von 40 %, so muß festgestellt werden, daß die Empfindlichkeiten für diese beiden Analyten weniger von der Zusammensetzung des Elutionssystems abhängen.

Für die verbleibenden Analyten Sulfat, Bromid und Nitrat können keine eindeutigen Aussagen getroffen werden, da aufgrund der sehr geringen Anpassung der realen Peakflächen vor allem beim Sulfat ($R^2 = 0,367$) die Aussagekraft der einfaktoriellen Varianzanalyse geschwächt wird, da sie nur die Wirkungen erklären kann, die auch im Sinne einer Regression quantitativ erfaßt werden können. Festgestellt werden kann aber, daß die Analyten Bromid und Nitrat ähnlichen Einflüssen bezüglich der Peakflächen unterliegen. Für beide ist jeweils nur der Perchlorat- und der Carbonat-Anteil maßgeblich, die aber gemäß Tabelle 8-21 in unterschiedliche Richtungen wirken, da sich die Peakflächen mit steigendem Perchlorat-Anteil vergrößern, mit steigendem Carbonat-Anteil aber verkleinern. Beim Sulfat sind wie erwähnt keine gesicherten Aussagen möglich. Bei Betrachtung der Signifikanz der Wirkungen auf A sind aber gewisse Parallelen zum Retentionsfaktor k' (vergl. Tabelle 8-12) zu erkennen, da beide Größen maßgeblich nur durch den Hydroxid- und den Carbonat-Anteil im Eluenten beeinflusst werden.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes verdeutlichen, daß ein wirklich eindeutiger Einfluß der Komponenten des Elutionssystems auf die Peakflächen A als Maß für die Empfindlichkeit der Detektion nur bei den Analyten Fluorid und Nitrit zu beobachten ist, da diese im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Analyten Anionen schwacher Säuren sind. Erwartungsgemäß ist für die Empfindlichkeit bezüglich dieser beiden Analyten eindeutig nur der Perchlorat-Anteil von Bedeutung.

Bei allen anderen Analyten, die sich von starken bis mittelstarken Säuren ableiten, ist der Einfluß der Zusammensetzung der Eluenten auf A wesentlich geringer, was schon anhand der kleineren Korrelationskoeffizienten von $R^2 < 0,71$ deutlich wird. Bleibt die Signifikanz der Effekte auf die Peakflächen A für diese Anionen unberücksichtigt, so ist die Wirkung der Eluentenkomponenten auf A in einigen Fällen (Chlorid, Bromat) ähnlich derer auf die Retentionsfaktoren k' , woraus geschlossen werden kann, daß bei konstanten Konzentrationen die Fläche und auch die Höhe eines Peaks von der Lage in einem Chromatogramm, also von der Retentionszeit, abhängt.

Die Untersuchung des Einflusses der Zusammensetzung des ternären Elutionssystems auf die Peakflächen der betrachteten Analyten als Maß für die Empfindlichkeit bringt somit keine entscheidend neuen Erkenntnisse. Die in diesem Abschnitt gezeigten Ergebnisse decken sich im wesentlichen mit den Schlußfolgerungen, die aus der gängigen Literatur zur Ionenchromatographie abgeleitet werden können [6,21].

9 Einfluß ausgewählter struktureller Parameter auf das Trennverhalten von Anionenaustauschern

Die Trennsäule bildet das Kernstück eines jeden Trennsystems in der HPLC. Die richtige Wahl der stationären Phase ist von entscheidender Bedeutung für die erfolgreiche Lösung eines Trennproblems. Neben der mobilen Phase ist daher die Trennsäule innerhalb des chromatographischen Gesamtsystems derjenige Parameter, der auf den Ablauf des Trennprozesses den größten Einfluß ausübt. Demzufolge kann das Retentionsverhalten von Analyten durch die Manipulation oder Anpassung der stationären Phase entscheidend gesteuert werden.

Diese Überlegungen treffen in analoger Weise auf die Anionenchromatographie zu. Im Sinne des in der Einleitung vorgestellten Baukasten-Systems, welches bei der Herstellung neuer Packungsmaterialien für die Anionenchromatographie langfristig verfolgt wird, besitzen die folgenden vier Parameter ein besonderes Potential zur Manipulation des Trennverhaltens von Anionenaustauschern für die HPLC:

- Die Polarität bzw. Zusammensetzung des Polymer-Grundgerüsts
- Die Struktur und Länge der Ankergruppe (Spacer)
- Die Polarität der funktionellen Gruppen
- Die Austauschkapazität Q

Im Rahmen dieses Kapitels werden Untersuchungen zu den drei letztgenannten strukturellen Parametern durchgeführt, wobei auch die Kapazität Q als solcher betrachtet wird. Auf eine Untersuchung der Bedeutung des Polymer-Grundgerüsts wird im Rahmen dieser Arbeit verzichtet, weil die Herstellung von Grundgerüsten mit Methacrylat-Anteil noch Problemen unterworfen ist, die eine Einbeziehung dieses Strukturparameters nicht sinnvoll erscheinen lassen [75,152].

In der Literatur wird der Einfluß der übrigen drei Parameter auf das Trennverhalten einer stationären Phase für die Anionenchromatographie nur unzureichend diskutiert. Im Bereich der Spacer wurde beispielsweise von Warth et al. gezeigt, daß sich die Effizienz von Materialien mit Alkylspacern (vergl. Kapitel 3.3.3) mit zunehmender Länge der Alkylkette deutlich erhöht [107,108]. Ein Vergleich mit Austauschern, die Carbonylalkylspacer enthalten [97] und somit eine andere Struktur der Ankergruppe aufweisen, wurde bislang nicht durchgeführt. Ähnliches gilt auch für den Einfluß der Polarität der funktionellen Gruppen oder der Kapazität auf das Selektivitätsverhalten, wobei für den letztgenannten Parameter bislang keine Ergebnisse vorliegen, die auf chromatographischen Untersuchungen basieren.

Die Untersuchungen zu den genannten Parametern werden zum überwiegenden Teil anhand von experimenteller Versuchsplanung durchgeführt. Daneben werden aber auch klassische Ein-Faktor-zur-Zeit-Experimente einbezogen, wenn dies zur Verdeutlichung von bestimmten Effekten sinnvoll erscheint.

Als Zielgröße fungiert in diesem Kapitel ausschließlich das Retentionsverhalten der Modell-Analyten, welches durch den Retentionsfaktor k' beschrieben wird. Das Retentionsverhalten der Analyt-Anionen wird bis auf eine Ausnahme (siehe Kapitel 9.3) anhand zweistufiger faktorieller Versuchspläne ermittelt (Screening-Experimente). Ziel der experimentellen Versuchsplanung ist vor allem das Aufdecken der Wirkungen der strukturellen Parameter auf die Zielgröße k' . Im Gegensatz zu Kapitel 8.3 tritt dabei aufgrund der Auslegung der Experimente die Frage der Modellierung der Meßdaten in den Hintergrund, so daß zur Auswertung der Rohdaten ausschließlich die einfaktorielle Varianzanalyse herangezogen wird. Soweit möglich, werden zur Deutung der Ergebnisse ergänzende Untersuchungen (z.B. Spektroskopie) in die Diskussion mit einbezogen.

9.1 Vergleich von Packungsmaterialien mit Alkyl- und Carbonylalkylspacern

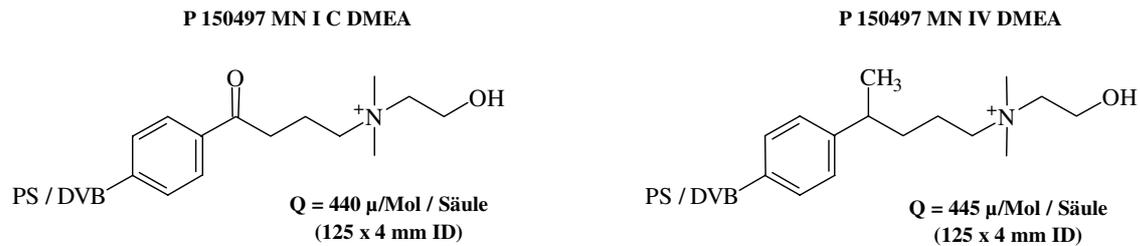
Durch Warth et al. konnte gezeigt werden [107,108], daß Anionenaustauscher mit Alkylspacern den klassischen chloromethylierten Packungsmaterialien in Bezug auf die chromatographische Effizienz deutlich überlegen sind (vergl. Kapitel 3.3.3). Die Ergebnisse verdeutlichen, daß sowohl die Trennstufenzahl als auch die Peaksymmetrien der untersuchten Anionen mit steigender Spacerlänge zunehmen.

Von Petzold wurden Packungsmaterialien mit Carbonylalkylspacern in die Anionenchromatographie eingeführt [97,114]. Diese unterscheiden sich bei gleicher Kettenlänge von den Alkylspacern durch eine Carbonylgruppe in α -Stellung zum aromatischen Grundgerüst. Die Untersuchungen von Petzold zeigten im Vergleich mit chloromethylierten Materialien einen indifferenten Einfluß der Carbonylgruppe auf das Retentionsverhalten der untersuchten Analyten. Eine Zunahme der Effizienz mit steigender Kettenlänge des Spacers konnte im Gegensatz zu den Ergebnissen von Warth et al. nicht beobachtet werden.

Bislang fehlt ein chromatographischer Vergleich von spacermodifizierten Packungsmaterialien, die sich ausgehend von einem einheitlichen Grundgerüst nur durch die chemische Struktur der Ankergruppe unterscheiden. Voraussetzung für solche Untersuchungen ist, daß sowohl die Kettenlänge in der Ankergruppe als auch die Austauschkapazität und Funktionalität identisch sind. Die Kapazität sollte nach den Ergebnissen aus Kapitel 7 durch direkte Synthese und nicht durch anmischen eingestellt werden, um Selektivitätsänderungen zu vermeiden, die durch den Mischprozeß verursacht werden. Der Effekt der unterschiedlichen strukturellen Merkmale sollte möglichst ausgeprägt hervortreten, so daß eine hohe Funktionalisierung (Kapazität) von über 500 $\mu\text{Mol/g}$ notwendig ist.

Die Voraussetzung einer möglichst hohen und praktisch identischen Kapazität schränkt die Zahl der für einen Vergleich in Frage kommenden Spacer(-längen) stark ein. Auf Seiten der Alkylspacer, die durch Reaktionen mit ω -Bromalkenen zugänglich sind, ergeben sich nach Aminierung mit einem mittelpolaren Amin wie Dimethylethanolamin (DMEA) erst bei Einsatz des 5-Brom-1-Pentens (C_4 -Spacer) Kapazitäten über 500 $\mu\text{Mol/g}$ (vergl. Kapitel 6.2.2.3). Bei den Carbonylalkylspacern sind Kettenlängen von C_3 aufgrund theoretischer Überlegungen (vergl. Kapitel 3.3.4) nicht zugänglich, und bei den mit Bromessigsäurechlorid funktionalisierten Materialien steht nach der Aminierung in alkalischen Medien keine Kapazität zur Verfügung (vergl. Kapitel 6.2.3.1). Ab einer Kettenlänge der zur Funktionalisierung verwendeten ω -Bromalkansäurechloride von C_5 nimmt die Reaktivität der Acylchloride zudem stark ab, so daß beim Hexansäurederivat nur noch Kapazitäten von deutlich unter 100 $\mu\text{Mol/g}$ erreicht werden können [97].

Aufgrund der obigen Überlegungen und der Ergebnisse aus den Kapiteln 6.2.2 und 6.2.3 sind für einen Vergleich von Anionenaustauschern mit Alkyl- und Carbonylalkylspacern nur Packungsmaterialien mit C_4 -Spacern sinnvoll, wenn hohe Austauschkapazitäten gefordert sind. Wird zur Aminierung das mittelpolare Amin DMEA verwendet, so haben die Packungsmaterialien den in Abbildung 9-1 gezeigten prinzipiellen Aufbau. Die beiden in dieser Arbeit verwendeten Materialien basieren auf dem Polymer P 150497 und zeichnen sich durch nahezu identische Austauschkapazitäten der meßfertigen Trennsäulen aus.

**Abbildung 9-1.**

Prinzipieller struktureller Aufbau der Trennsäulen P 150497 MN I C DMEA mit Carbonylalkylspacer (links) und P 150497 MN IV DMEA mit Alkylspacer (rechts).

9.1.1 Planung und Durchführung der Experimente

Die Planung der Experimente zum Vergleich beider Trennsäulen beruht auf den Ergebnissen der Charakterisierung des ternären Elutionssystems (Kapitel 8). Dort hat sich gezeigt, daß die drei Eluentenkomponenten Perchlorat, Hydroxid und Carbonat eine sehr unterschiedliche Wirkung auf das Retentionsverhalten der untersuchten Analyten haben. Aufgrund der hohen Kapazitäten der hier verwendeten Trennsäulen ($Q > 400 \mu\text{Mol}/\text{Säule}$) ist die Verwendung dieses Elutionssystems auch für die vorliegende Fragestellung sinnvoll.

Wenn die in diesem Abschnitt zu vergleichenden Materialien ein deutlich unterschiedliches Retentionsverhalten zeigen, sollte sich dies auch in der Wirkung der Eluentenkomponenten auf die Elution der Analyten auswirken, die durch einfaktorielle Varianzanalyse ermittelt werden kann. Sind die Wirkungen tatsächlich unterschiedlich, könnten aus den Ergebnissen der Varianzanalyse tiefergehende Erklärungsansätze abgeleitet werden.

Für die Ermittlung der Wirkungen (Effekte) der Eluentenkomponenten auf den Retentionsfaktor k' sind zweistufige Screening-Designs ausreichend (vergl. Kapitel 5.2.2). Unter Berücksichtigung der drei Eluentenkomponenten sind pro Trennsäule $2^3 = 8$ verschiedene Eluenten einzusetzen, woraus insgesamt 16 Experimente resultieren. Für die drei Eluentenkomponenten sind jeweils zwei Konzentrationseinstellungen (Stufen) festzulegen, die möglichst nicht direkt an den Konzentrationsgrenzen des ternären Elutionssystems liegen sollten (siehe auch Tabelle 8-2). Tabelle 9-1 zeigt die für die vorliegende Fragestellung sinnvollen Faktoreinstellungen für das ternäre Elutionssystem.

Tabelle 9-1.

Konzentrationsabstufungen der Eluentenkomponenten für den Vergleich der Trennsäulen mit Alkyl- und Carbonylalkylspacer. Alle Konzentrationsangaben in mMol/kg.

Komponente	Abstufungen	
c (HClO ₄)	0,4	0,8
c (NaOH)	40	80
c (Na ₂ CO ₃)	5	15
Kodiert	-1	+1

Beim Vergleich mit dem in Kapitel 8 verwendeten Central-Composite-Design (CCD) stellt man fest, daß die Faktoreinstellungen denen des vollständigen Faktorenversuchsplanes (FVP) des CCD entsprechen (vergl. Tabelle 8-3). Dies bedeutet, daß die Experimente mit der Trennsäule P 150497 MN IV DMEA nicht wiederholt werden müssen und die entsprechenden Meßpunkte des CCD übernommen werden können. Somit sind nur für die Trennsäule P 150497 MN I C DMEA Untersuchungen gemäß Tabelle 9-2 durchzuführen, welche die Versuchsmatrix für den 2^3 -FVP darstellt.

Tabelle 9-2.

Versuchsmatrix des zur Charakterisierung der beiden Trennsäulen eingesetzten faktoriellen Versuchsplanes mit 3 Faktoren auf 2 Stufen [136]. Die Reihenfolge der Experimente ist nicht randomisiert. Die realen Konzentrationen sind in mMol/kg angegeben.

Experiment	Kodiert A	Kodiert B	Kodiert C	Real A	Real B	Real C	Zielgröße
1	-1	-1	-1	0,4	40	5	y ₁
2	+1	-1	-1	0,8	40	5	y ₂
3	+1	+1	-1	0,8	80	5	y ₃
4	-1	+1	-1	0,4	80	5	y ₄
5	-1	-1	+1	0,4	40	15	y ₅
6	+1	-1	+1	0,8	40	15	y ₆
7	+1	+1	+1	0,8	80	15	y ₇
8	-1	+1	+1	0,4	80	15	y ₈

Faktor A: c (HClO₄), Faktor B: c (NaOH), Faktor C: c (Na₂CO₃).

Die beiden Versuchspläne können für die zwei untersuchten Trennsäulen getrennt ausgewertet und diskutiert werden. Somit können die Wirkungen der Eluentenkomponenten auf die Retention der untersuchten Analyten direkt gegenübergestellt werden.

Möglich ist aber auch eine Kombination beider 2³-FVP zu einem 2⁴-FVP mit insgesamt 16 Experimenten, der als weiteren Faktor den strukturellen Unterschied beider Trennsäulen enthält. Für diesen Faktor sind ebenfalls zwei Stufen einzustellen. Dies geschieht durch die Stufe ‚-1‘ für die Aussage ‚keine Carbonylgruppe anwesend‘ (P 150497 MN IV DMEA) und ‚+1‘ für ‚Carbonylgruppe anwesend‘ (P 150497 MN IC DMEA). Durch die Einbeziehung des strukturellen Unterschiedes der Trennsäulen ist nach der Varianzanalyse eine Aussage darüber möglich, wie groß der Einfluß der unterschiedlichen Spacer auf das Retentionsverhalten (k') im Vergleich zur Variation der Konzentrationen der Eluentenkomponenten ist.

Man erkennt hier wiederum die Vorteile der experimentellen Versuchsplanung, die zum einen eine sinnvolle Einbindung bereits vorliegender Daten erlaubt, zum anderen aber auch eine vielseitige Behandlung der experimentellen Daten ermöglicht.

Tabelle 9-3 stellt die chromatographischen Bedingungen für den Vergleich der beiden spacermodifizierten Trennsäulen zusammen.

Tabelle 9-3.

Bedingungen für den chromatographischen Vergleich der Trennsäulen P 150497 MN IV DMEA (Alkylspacer) und P 150497 MN IC DMEA (Carbonylalkylspacer).

Parameter	Einstellung / Wert
Trennsäulen	P 150497 MN IV DMEA mit Alkylspacer C ₄ (125 x 4 mm ID); Q = 445 µMol P 150497 MN IC DMEA mit Carbonylalkylspacer C ₄ (125 x 4 mm ID); Q = 440 µMol
Elutionssystem	0,4 – 0,8 mMol/kg HClO ₄ 40 – 80 mMol/kg NaOH 5 – 15 mMol/kg Na ₂ CO ₃
Flußrate	1 mL/min
Detektion	Leitfähigkeitsdetektion nach chemischer Suppression
Meßbereich	500 µS/cm
Fullscale	200 µS/cm
Injektionsvolumen	300 µL
Analyten	F ⁻ , Cl ⁻ , BrO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻
Analytgehalte	10 mg/kg (Einzelstandards); 10 – 20 mg/kg (Multistandards)

Wie bei der Durchführung des CCD in Kapitel 8 werden alle Eluenten zur Überprüfung des Hydroxid- und Carbonat-Gehaltes mit 0,025 Mol/kg Schwefelsäure austitriert. Für jeden Analyten werden pro Eluent drei Parallelbestimmungen durchgeführt, so daß insgesamt 24 Wertepaare für die Auswertung zur Verfügung stehen. Auf die Einbeziehung eines Zentralpunktes (Einstellung ,0') zur Abschätzung des experimentellen Fehlers wird aufgrund der Ergebnisse aus Kapitel 8 verzichtet, da die Unpräzision für den Retentionsfaktor mit etwa 1 % für alle untersuchten Analyten sehr gering ist.

Die Auswertung der Daten erfolgt wiederum mit dem Software-Paket Minitab® (Version 11.32) auf einem Signifikanzniveau von $P = 95 \%$. Weiterführende Berechnungen erfolgen mit einer herkömmlichen Tabellenkalkulation. Da eine Modellierung der Meßdaten aufgrund der Problemstellung und der Auslegung der Experimente nicht sinnvoll ist, weil den 2³-FVP ein lineares mathematisches Modell zugrunde liegt, beschränkt sich die Auswertung der Daten auf die einfaktorielle Varianzanalyse und einen anschließenden ϵ^2 -Test zur Abschätzung der praktischen Signifikanz der verschiedenen Hauptwirkungen.

9.1.2 Darstellung ausgewählter Chromatogramme

Die Planung der Experimente erlaubt die Gegenüberstellung des Retentionsverhaltens beider Trennsäulen bei acht verschiedenen Zusammensetzungen des ternären Elutionssystems.

Abbildung 9-2 zeigt einen Vergleich des Trennverhaltens beider Säulen bei einer Eluentenzusammensetzung von 0,8 mM HClO₄, 40 mM NaOH, 5 mM Na₂CO₃, die Experiment 2 in Tabelle 9-3 entspricht.

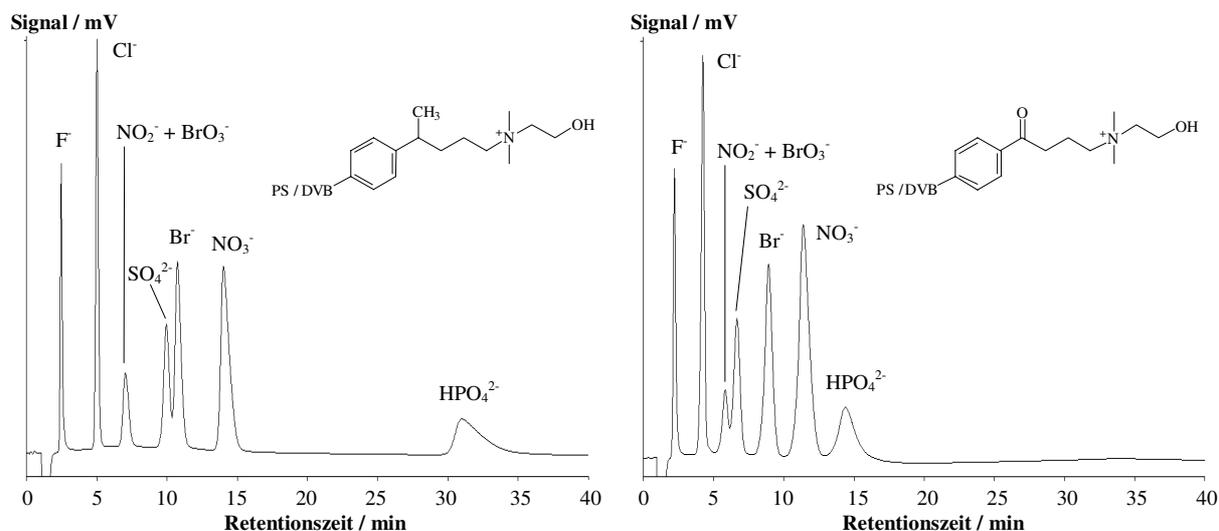


Abbildung 9-2.

Vergleich der Trennsäulen P 150497 MN IV DMEA (links) und P 150497 MN I C DMEA (rechts) unter identischen chromatographischen Bedingungen bei einer Eluentenzusammensetzung von 0,8 mM HClO₄, 40 mM NaOH, 5 mM Na₂CO₃. Weitere chromatographische Bedingungen siehe Tabelle 9-3.

Man erkennt bei der Trennsäule P150497 MN IV DMEA mit Alkylspacer bis auf die koeluiierenden Anionen Nitrit und Bromat eine recht gute Trennung der Analyten. Für Phosphat wird eine starke Retardierung beobachtet, die typisch für niedrige Hydroxid- und Carbonatgehalte ist (vergl. Kapitel 8.2).

Auf der Trennsäule P 150497 MN I C DMEA mit Carbonylalkylspacer kommt es unter identischen chromatographischen Bedingungen zu einer beschleunigten Elution aller Analyten. Zwar treten keine Änderungen in der Retentionsreihenfolge auf, doch insbesondere die Selektivitäten (relative Retention) der multivalenten Analyten Sulfat und Phosphat sind drastischen Änderungen unterworfen.

Insbesondere die Retentionszeit des Phosphats wird um über 15 Minuten verkürzt. Die Elution der monovalenten Analyten verringert sich dagegen nur in geringerem Umfang.

In Abbildung 9-3, welche die beiden Trennsäulen bei einer anderen Zusammensetzung des Elutionssystems gegenüberstellt, treten Veränderungen in der Retentionsreihenfolge der Analyten auf.

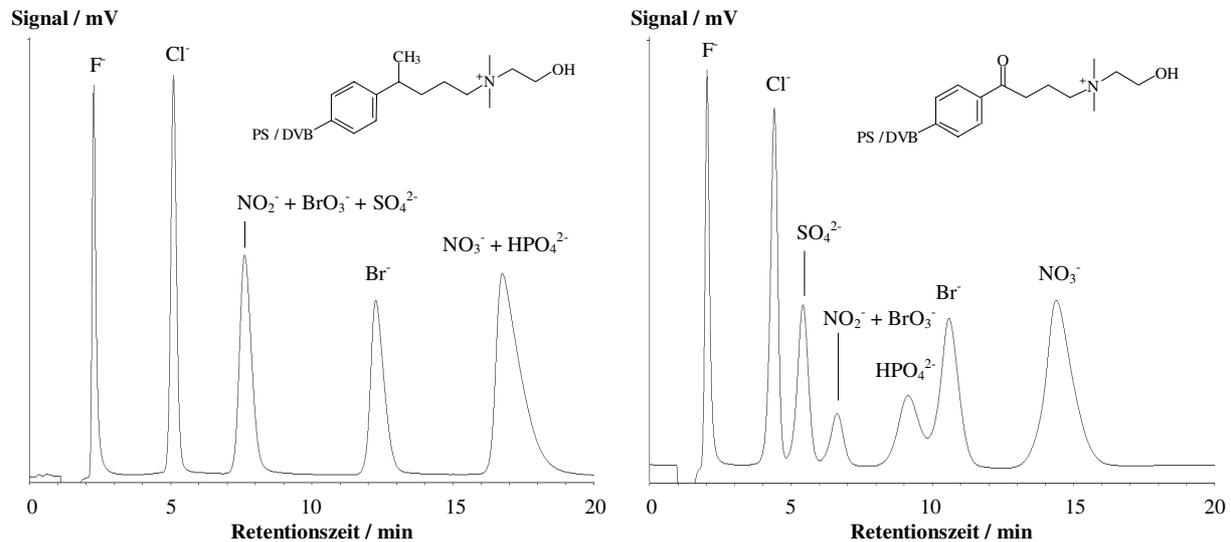


Abbildung 9-3.

Vergleich der Trennsäulen P 150497 MN IV DMEA (links) und P 150497 MN I C DMEA (rechts) unter identischen chromatographischen Bedingungen bei einer Eluentenzusammensetzung von 0,4 mM HClO₄, 40 mM NaOH, 15 mM Na₂CO₃. Weitere chromatographische Bedingungen siehe Tabelle 9-3.

Die Elutionsreihenfolge ändert sich von



auf der Trennsäule mit Alkylspacer zu



bei der Säule mit Carbonylalkylspacer. Wiederum ist eine beschleunigte Elution aller Analyten zu beobachten, die allerdings für die höher geladenen Anionen besonders ausgeprägt ist.

Auch bei den verbleibenden sechs Zusammensetzungen des Elutionssystems können die anhand der Abbildungen 9-2 und 9-3 festgestellten Diskrepanzen im Retentionsverhalten bestätigt werden. In allen Fällen eluieren die Analyten auf der Trennsäule mit Carbonylalkylspacer schneller als auf der Säule mit Alkylspacer, wobei die Unterschiede besonders stark bei den multivalenten Analyten hervortreten.

Die anhand der Chromatogramme festzustellenden Veränderungen des Retentionsverhaltens der untersuchten Analyten ähneln in gewisser Hinsicht den Beobachtungen in Kapitel 8.2. Dort wurden ähnliche Änderungen der Selektivitäten beobachtet, wenn der Hydroxid- oder der Carbonat-Anteil im Eluenten variierte. Dies wirkte sich wie der Übergang von der Methyl- zur Carbonylgruppe im Spacer besonders auf die Retention der Analyten Sulfat und Phosphat aus. Möglicherweise kann dies als Hinweis darauf gewertet werden, daß Hydroxid und/oder Carbonat auf der Trennsäule mit Carbonylgruppe eine stärkere Elutionskraft besitzen als auf derjenigen mit Alkylspacer.

9.1.3 Einfaktorielle Varianzanalyse der Retentionsfaktoren k'

Die Ergebnisse der einfaktoriellen Varianzanalyse mit anschließendem ϵ^2 -Test sind nachfolgend in Tabelle 9-4 dargestellt. Die Betrachtung der Hauptwirkungen erfolgt dabei zunächst für beide Trennsäulen getrennt, um die unterschiedlichen Einflüsse der Eluentenkomponenten auf die Änderung des Retentionsfaktors k' zu ermitteln.

Tabelle 9-4.

Wirkung der Hauptfaktoren (Eluentenkomponenten) auf die Retentionsfaktoren der untersuchten Anionen bei Verwendung der Trennsäule mit Alkyl- ($-\text{CH}_3$) und Carbonylalkylspacer ($=\text{CO}$). Die Daten sind das Ergebnis einer einfaktoriellen Varianzanalyse mit anschließendem ϵ^2 -Test und als prozentuale Anteile an der Gesamtwirkung dargestellt. Werte, die auf einem Niveau von $P = 95\%$ nicht signifikant sind, werden mit einem Stern (*) hervorgehoben.

Analyten	HClO_4		NaOH		Na_2CO_3	
	$-\text{CH}_3$	$=\text{CO}$	$-\text{CH}_3$	$=\text{CO}$	$-\text{CH}_3$	$=\text{CO}$
Nitrat	70	67	17	26	10*	3*
Bromid	65	59	19	31	12*	5*
Nitrit	55	49	25	38	16*	8*
Bromat	57	53	25	36	14*	7*
Chlorid	42	36	29	46	24	13*
Fluorid	12*	8*	37	51	45	31
Sulfat	10*	9*	44	58	36	24
Phosphat	6*	5*	44	55	35	26
Art des Spacers	$-\text{CH}_3$	$=\text{CO}$	$-\text{CH}_3$	$=\text{CO}$	$-\text{CH}_3$	$=\text{CO}$

Die Daten sind in Tabelle 9-4 nach abnehmender Perchlorat-Wirkung dargestellt, was für beide Trennsäulen mit zunehmenden Wirkungen des Hydroxids und des Carbonats korrespondiert. Für die Trennsäule P 150497 MN IV DMEA mit Alkylspacer sind die Zahlenwerte der prozentualen Anteile der Hauptwirkungen an der Variation von k' im vorliegenden Fall leicht von den Ergebnissen des CCD verschieden (vergl. Tabelle 8-12), da hier nur 8 anstatt 20 Meßpunkte zur Verfügung stehen. Dennoch sind die Abstufungen der Wirkungen der Eluentenkomponenten auf die einzelnen Analyten fast identisch. Lediglich bei der Signifikanz der Effekte sind aufgrund der unterschiedlichen Größe des Datenmaterials gewisse Unterschiede im Vergleich zu Tabelle 8-12 zu beobachten. Dies betrifft vor allem die Signifikanz der Carbonat-Wirkung auf die Analyten Nitrit und Bromat.

Vergleicht man nun die Wirkung der Eluentenkomponenten in Abhängigkeit von der chemischen Struktur des Spacers, so stellt man fest, daß die Perchlorat-Wirkung auf der Trennsäule mit Carbonylalkylspacer für alle Analyten geringer ist als beim reinen Alkylspacer. Die Differenzen liegen zwischen 1 % (Sulfat und Phosphat) und 6 % (Bromid, Nitrit). Ähnliches gilt für die Carbonat-Wirkung auf k' , wobei die Diskrepanzen zwischen beiden Trennsäulen bis zu 14 % betragen können (Fluorid).

Im Gegensatz dazu nimmt die Hydroxid-Wirkung auf alle Analyten zu, wenn der Spacer eine Carbonylgruppe enthält. Der Effekt des Hydroxids auf die Variation von k' erhöht sich um bis zu 17 % beim Chlorid.

Abbildung 9-4 stellt die Ergebnisse aus Tabelle 9-4 graphisch dar. Man erkennt, daß die Summe der Hauptwirkungen auf die einzelnen Analyten bei beiden Trennsäulen praktisch identisch ist. Die Wirkung des Hydroxid-Anteils auf k' nimmt aber bei allen untersuchten Analyten zu Ungunsten der Wirkungen des Perchlorats und des Carbonats zu.

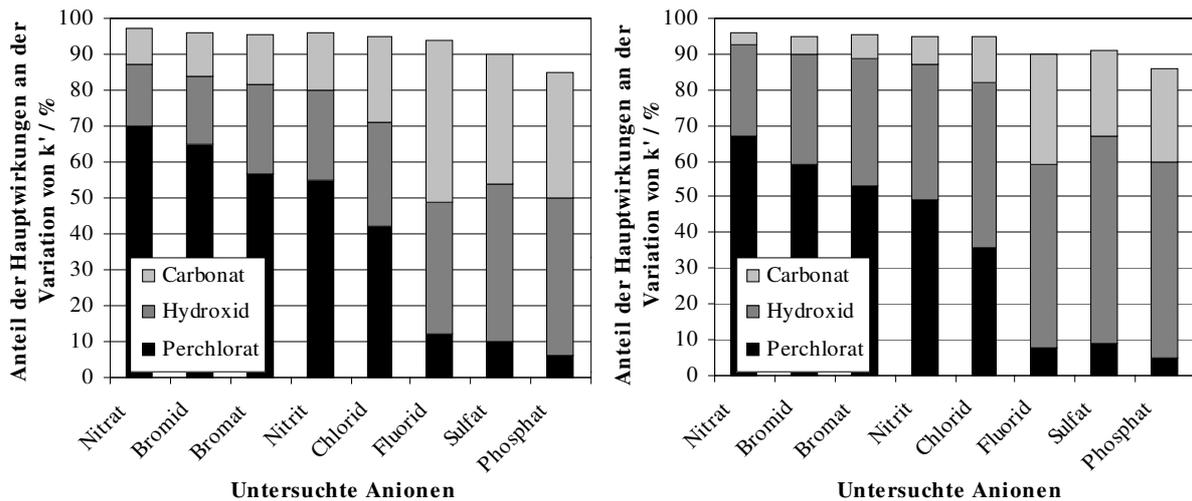


Abbildung 9-4.

Graphische Darstellung der Wirkungen der Eluentenkomponenten auf die Variation von k' für die Trennsäule mit Alkyl- (links) und Carbonylalkylspacer (rechts).

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß der Hydroxid-Anteil im Eluenten, der bei der Trennsäule P 150497 MN I C DMEA mit Carbonylalkylspacer eine stärkere Wirkung auf k' hat, für das unterschiedliche Retentionsverhalten beider Trennsäulen verantwortlich ist. Für die Analyten bedeutet dies eine im Vergleich zur Trennsäule P 150497 MN IV DMEA mit reinem Alkylspacer beschleunigte Elution, die sich aber gemäß den Ergebnissen aus Kapitel 8.3.1.5 besonders stark auf das Retentionsverhalten der multivalenten Analyten Sulfat und Phosphat auswirkt.

Aus den vorliegenden Ergebnissen kann aber nicht direkt geschlossen werden, daß das Hydroxid auf der Trennsäule mit Carbonylalkylspacer eine höhere Elutionskraft besitzt, da die Ergebnisse aus Tabelle 9-4 zunächst keine Rückschlüsse auf die Ursachen der erhöhten Hydroxid-Wirkung zulassen. Der Vergleich der Chromatogramme (Abbildungen 9-2 und 9-3) legen diesen Schluß allerdings nahe, auch wenn zu beachten ist, daß die eluierende Wirkung der beiden anderen Komponenten Perchlorat und Carbonat abnimmt.

Bevor die Ursachen der erhöhten Hydroxid-Wirkung eingehender diskutiert werden, erfolgt zunächst eine Darstellung der Ergebnisse der einfaktoriellen Varianzanalyse nach Kombination beider 2^3 -FVP zu einem 2^4 -FVP, wodurch der Einfluß der unterschiedlichen Strukturen der Ankergruppen auf die Variation von k' im Vergleich zur Wirkung der Eluentenkomponenten sichtbar wird. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9-5 dargestellt, in der nachfolgend der strukturelle Unterschied der beiden Trennsäulen als Wirkung der Carbonylgruppe (C=O) bezeichnet wird.

Betrachtet man zunächst nur die Wirkungen der Eluentenkomponenten auf die Veränderung des Retentionsfaktors k' , so sind die Abstufungen der Wirkungen sehr gut vergleichbar mit den Ergebnissen der einfaktoriellen Varianzanalyse der Daten des CCD in Kapitel 8.3.1.5. Allerdings ist eine Unterteilung der Analyten in drei hier nicht möglich, da sich das Ausmaß der Beeinflussung der unpolaren Analyten Bromid und Nitrat nicht so stark von demjenigen der mittelpolaren Anionen (Chlorid, Nitrit, Bromat) abgrenzen läßt. Allerdings ist auch an dieser Stelle offensichtlich, daß die polaren und hoch hydratisierten Anionen Fluorid, Sulfat und Phosphat praktisch nur durch Hydroxid und Carbonat eluiert werden.

Tabelle 9-5.

Einfluß der Hauptwirkungen auf k' nach Kombination der beiden 2³-FVP zu einem 2⁴-FVP als Ergebnis einer einfaktoriellen Varianzanalyse, gefolgt von einem ϵ^2 -Test. Alle Angaben in Prozent. Werte, die auf einem Niveau von $P = 95\%$ nicht signifikant sind, werden mit einem Stern (*) hervorgehoben.

Analyten	Wirkung C=O	Wirkung HClO ₄	Wirkung NaOH	Wirkung Na ₂ CO ₃	Summe	Abweichung
Fluorid	0,99*	9,77	43,23	37,18	91,17	-8,83
Chlorid	11,34	34,31	32,33	16,05	94,02	-5,98
Bromat	11,85	48,25	26,04	9,18	95,33	-4,67
Nitrit	14,36	44,58	26,28	10,16	95,38	-4,62
Bromid	10,31	55,78	22,02	7,41*	95,51	-4,49
Nitrat	10,71	60,94	18,74	5,64*	96,03	-3,97
Sulfat	16,84	7,52*	39,32	24,65	88,33	-11,67
Phosphat	19,60	3,69*	33,17	22,68	79,13	-20,87

Bei Betrachtung der Wirkung der Carbonylgruppe als strukturellen Unterschied in der Ankergruppe beider Trennsäulen fällt auf, daß dieser einen Anteil von 10 bis 20 % an der Variation von k' hat. Lediglich für das Anion Fluorid hat die Struktur des Spacers keinen Einfluß auf das Retentionsverhalten, was mit der geringen Affinität dieses Analyten zu den funktionellen Gruppen der stationären Phase erklärt werden kann. Für die Anionen Chlorid, Bromat, Bromid und Nitrat hat die Struktur des Spacers einen Anteil zwischen 10 und 11 % an der gesamten Variation von k' . Bei diesen Analyten ist die Modellanpassung als gut zu bezeichnen, da die Summen der prozentualen Hauptwirkungen etwa 95 % beträgt. Beim Nitrit beträgt der Anteil der C=O-Wirkung schon 14,36 %, wobei die multivalenten Analyten Sulfat und Phosphat mit 16,84 bzw. 19,60 % am stärksten durch die verschiedenen Strukturmerkmale beeinflusst werden. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß sich die Variation von k' bei den letztgenannten Analyten nur zu etwa 80 % durch die Hauptwirkungen erklären läßt und somit der Anteil von Wechselwirkungs- oder Streueffekten bei den multivalenten Analyten besonders hoch ist.

Die Ergebnisse der einfaktoriellen Varianzanalyse des 2⁴-FVP geben eine (quantitative) Erklärung für die Unterschiede der Chromatogramme beider Trennsäulen (Abbildungen 9-2 und 9-3), wobei sich die Einführung einer Carbonylgruppe in die Ankergruppe zu maximal 20 % auf die Elution der Analyten auswirkt.

Aussagekräftiger sind allerdings die für beide Trennsäulen gesondert durchgeführten Varianzanalysen (Tabelle 9-4), welche die zu beobachtenden Diskrepanzen im Trennverhalten beider Packungsmaterialien mit einer erhöhten Hydroxid-Wirkung erklären.

9.1.4 Diskussion und Interpretation der Ergebnisse

Für die Deutung des Retentionsverhaltens und der unterschiedlichen Wirkungen der Eluentenkomponenten auf den Retentionsfaktor k' der untersuchten Analyten sind mehrere Ansätze denkbar, die eine Erklärung für die höhere Hydroxid-Wirkung auf der Trennsäule mit Carbonylalkylspacer geben können.

Die Carbonylgruppe beim Material P 150497 MN I C DMEA stellt im Vergleich zur Methylgruppe bei dem Austauscher P 150497 MN IV DMEA ein polares Strukturelement dar. Die C=O-Gruppe im Spacer erhöht somit die Polarität der stationären Phase, während die Methylgruppe des Polymers P 150497 MN IV DMEA völlig unpolar ist. Beim Carbonylalkylspacer sind dabei nicht nur die Ankergruppen von Bedeutung, die eine funktionelle Gruppe tragen, sondern auch jene, die im Verlauf der Aminierung nicht abreagieren. Nach den Ergebnissen aus Kapitel 6.2.3.2 werden bei der Aminierung mit Dimethylethanolamin nur wenig mehr als 50 % der Bromobutyryl-Ankergruppen umgesetzt (vergl. Tabelle 6-14).

Auch wenn sich die Carbonylgruppe im Spacer in unmittelbarer Nachbarschaft zum Polymer-Grundgerüst befinden, ist davon auszugehen, daß sie in wäßrigen Medien zumindest teilweise hydratisiert vorliegen, was eine weitere Erhöhung der Polarität zur Folge hat.

In der Arbeit von Köhler konnte zumindest im Ansatz festgestellt werden, daß die Erhöhung der Polarität der stationären Phase, realisiert durch den Ersatz der Styrol-Komponente im Basispolymer durch Methacrylsäurederivate, bei sonst konstanten Bedingungen in einer beschleunigten Elution der untersuchten Anionen resultiert [75]. Auch dort ist der Einfluß der Polarität auf die Retention von höher geladenen Anionen wie Sulfat größer als auf die monovalenter Analyten.

Vergleichbare Effekte zu den Ergebnissen von Köhler [75] und der vorliegenden Arbeit sind zu beobachten, wenn die Polarität der funktionellen Gruppen erhöht wird (vergl. Kapitel 3.5.1.3). Werden dann wie im vorliegenden Fall stark alkalische Eluenten benutzt, verkürzt sich der Elutionsprozeß mit zunehmendem Anteil an Hydroxyl-Gruppen im Amin deutlich. Für dieses Phänomen wurde der Begriff ‚Hydroxid-Selektivität‘ geprägt [21].

Es ist somit denkbar, daß auch das Packungsmaterial P 150497 MN I C DMEA mit Carbonylalkyl-spacer eine größere Hydroxid-Selektivität zeigt als das mit einem reinen Alkylspacer, was die höhere Hydroxid-Wirkung auf diesem Material erklären kann.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse des präparativen Teils dieser Arbeit (Kapitel 6.2.3) ist aber ein anderer Erklärungsansatz für das beobachtete Selektivitätsverhalten wahrscheinlicher. Im Rahmen der Untersuchungen zur Friedel-Crafts-Acylierung als Startreaktion zur Einführung von Ankergruppen wurde festgestellt, daß die mit Bromessigsäurechlorid funktionalisierten Materialien nach der Aminierung keine Austauschkapazität in alkalischen, wohl aber in neutralen oder sauren Medien besitzen (Kapitel 6.2.3.1). Dies kann durch die Reaktion der Carbonylgruppe mit den OH-Ionen erklärt werden, was bei den Materialien mit C₂-Carbonylalkylspacer zur Ausbildung eines inneren Ionenpaares führt, welches mit Hilfe der FT-IR-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen werden kann (vergl. Abbildungen 6-17 und 6-18).

Somit ist auch für die mit Brombuttersäurechlorid funktionalisierten Materialien eine Reaktion der Carbonylgruppe mit den Hydroxid-Ionen aus dem Eluenten wahrscheinlich, die gemäß Abbildung 9-5 ablaufen kann.

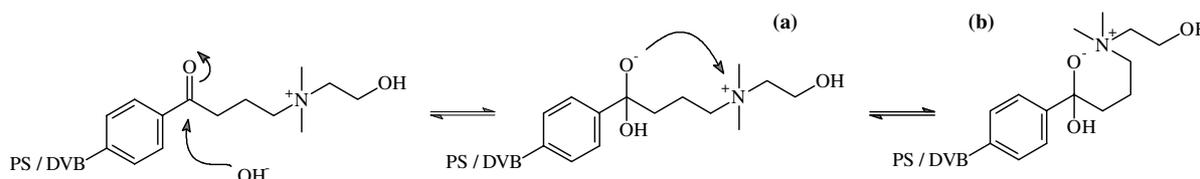


Abbildung 9-5.

Entstehung eines geminalen Diols durch nucleophilen Angriff von OH⁻ auf die Carbonylgruppe (a) und Ausbildung eines inneren Ionenpaares (b) beim Packungsmaterial P 130198 MN I C DMEA mit Carbonylalkyl-spacer.

Zunächst kommt es dabei zu einem nucleophilen Angriff eines Hydroxid-Ions auf die Carbonylgruppe, wodurch ein geminales Diol entsteht (Abbildung 9-5 a), das zu einem sehr geringen Teil deprotoniert vorliegt. Allein die Bildung des geminalen Diols führt zu einer deutlichen Erhöhung der Polarität der Trennsäule und damit zu einer gesteigerten Hydroxid-Wirkung.

Durch die Reaktion der Carbonylgruppe liegen nun nur noch frei drehbare sp³-hybridisierte Kohlenstoffatome vor. Aufgrund der Nachbarschaft der funktionellen Gruppe (positive Ladung) und des Diols, welches entweder eine negative Ladung trägt oder zumindest die freien Elektronenpaare der Hydroxylgruppe zur Verfügung stellt, ist die teilweise Bildung eines inneren Ionenpaares wahrscheinlich. Damit wäre ein Teil der funktionellen Gruppen für den Ionenaustauschprozeß blockiert, was zu einem Verlust an dynamischer Kapazität führt. Dies resultiert dann in einer Verkürzung der Retentionszeiten, die auch tatsächlich beobachtet wird.

Im Gegensatz zu den mit Bromessigsäurechlorid funktionalisierten Polymeren läßt sich das innere Ionenpaar mittels FT-IR-Spektroskopie nicht eindeutig nachweisen wie bei den C₂-Carbonylalkylspacern. Abbildung 9-6 zeigt die Gegenüberstellung der FT-IR-Spektren des Materials P 150497 MN I C DMEA nach saurer und alkalischer Vorbehandlung.

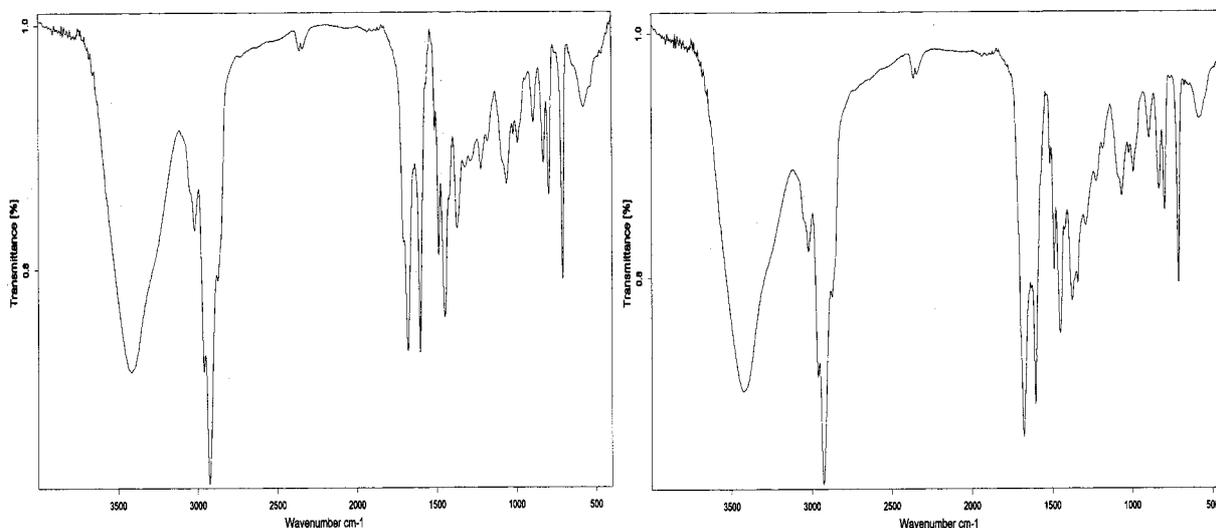


Abbildung 9-6.

Vergleich der FT-IR-Spektren des Anionenaustauschers P 150497 MN I C DMEA nach saurer (links) und alkalischer Vorbehandlung (rechts).

Im Gegensatz zu Abbildung 6-18, welche die entsprechenden FT-IR-Spektren des C₂-Materials P 150497 MN II DMEA gegenüberstellt, sind die Spektren beim Austauscher P 150497 MN I C DMEA nahezu identisch, obwohl auch im vorliegenden Fall das sauer vorbehandelte Polymer ein sandfarbenes Erscheinungsbild und das mit Lauge versetzte eine braune Farbe besitzt.

In Abbildung 9-6 beobachtet man weder eine Intensitätsminderung der C=O-Bande nach Übergang vom sauren in ein alkalisches Medium, noch eine Verschiebung nach kürzeren Wellenzahlen, was auf eine Verringerung der Bindungsordnung in der Carbonylgruppe hinweisen könnte. In beiden Spektren befindet sich die C=O-Bande bei 1700 cm⁻¹.

Im Bereich zwischen 1500 und 1000 cm⁻¹ zeigen beide Spektren zwar einige Diskrepanzen bezüglich der Intensität der in diesem Intervall liegenden Schwingungen auf, jedoch fehlt ein eindeutiger Hinweis auf einen Ringschluß, der bei dem C₂-Material durch eine sehr intensive Bande bei 1453 cm⁻¹ geliefert wird, die durch eine Methylengruppe (-CH₂-) im dort vorliegenden, sehr stark gespannten Vierring verursacht wird (vergl. Abbildung 6-18). Bei dem C₄-Material würde der Ringschluß zu einem thermodynamisch bevorzugten 6-Ring führen, der keine Ringspannung besitzt [98]. Somit sind von den drei im Ring vorhandenen Methylengruppen keine ausgeprägten Banden zu erwarten. Außerdem ist zu beachten, daß die entgegengesetzten Ladungen bei dem C₄-Material räumlich wesentlich weiter voneinander getrennt sind als bei den C₂-Materialien, so daß ein Ringschluß trotz der thermodynamischen Stabilität des 6-Ringes und der Triebkraft durch die entgegengesetzten Ladungen deutlich erschwert ist.

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen können die Bildung eines inneren Ionenpaares nicht eindeutig belegen. Auch die ¹³C-CP-MAS-Spektren der betreffenden Materialien liefern keinen gesicherten Hinweis auf die Bildung eines inneren Ionenpaares, da sie ebenfalls identisch sind. Somit kann ein Ionenpaar nur vermutet werden, obwohl dessen Bildung plausibel erscheint. Mit den im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung stehenden spektroskopischen Methoden gelingt der Nachweis für die Materialien mit C₄-Carbonylalkylspacern nicht.

Somit können drei Erklärungsansätze für das unterschiedliche Trennverhalten der beiden in diesem Abschnitt untersuchten Packungsmaterialien gegeben werden. Die beschleunigte Elution auf der Trennsäule mit Carbonylalkylspacer kann verursacht werden durch

- die Erhöhung der Polarität der stationären Phase aufgrund der Carbonylgruppe selbst
- die Hydratisierung und Reaktion der C=O-Gruppen mit Hydroxid-Ionen des Eluenten
- die Bildung von inneren Ionenpaaren, die zu einem teilweisen Verlust an dynamischer Austauschkapazität Q führen.

Welche der möglichen Erklärungsansätze für die beobachteten Unterschiede im Retentionsverhalten ursächlich verantwortlich ist, kann an dieser Stelle nicht abschließend beantwortet werden. Gemeinsam ist allen drei Ursachen, daß sie die Wirkung des Hydroxid-Ions auf die Veränderung des Retentionsfaktors k' der untersuchten Analyten erhöhen, was bei höher geladenen Analyten besonders deutlich wird. Dabei werden die unterschiedlichen Polaritäten der Packungsmaterialien, insbesondere die Hydratisierung der C=O-Gruppe, eine wesentliche Rolle spielen. Ob die Carbonylgruppe zu einem inneren Ionenpaar reagiert, wie dies bei den C₂-Carbonylalkylspacern geschieht, ist zwar plausibel, aber zu diesem Zeitpunkt nicht zu beweisen.

Die in diesem Abschnitt durchgeführten Untersuchungen zum Einfluß der Struktur der Ankergruppe auf das Retentionsverhalten müssen als Einstieg in eine weiterführende Bearbeitung der Thematik gewertet werden. Der Vergleich der beiden Trennsäulen P 150497 MN I C DMEA mit Carbonylalkylspacer und P 150497 MN IV DMEA mit Alkylspacer gleicher Kettenlänge zeigt aber, daß die Struktur der Ankergruppe einen wesentlichen Einfluß auf das Retentionsverhalten ausüben kann, wenn ein stark alkalischer Eluent verwendet wird.

Bei der Verwendung neutraler oder saurer Elutionssysteme, wie sie für eine ähnliche Aufgabenstellung in der Arbeit von Petzold eingesetzt wurden [97], sind deutlich geringere Veränderungen zu erwarten. In der Tat konnte von Petzold kein gravierender bzw. nur ein indifferenter Unterschied im Retentionsverhalten von alkylierten (chloromethylierten) und acylierten Packungsmaterialien beobachtet werden.

Somit ergibt sich die Notwendigkeit der Durchführung eines direkten Vergleiches der hier verwendeten Trennsäulen mit einem neutralen oder sauren Eluenten, z.B. auf der Basis von Perchlorsäure. Dabei sollten sich nach den Ergebnissen dieses Abschnitts ein geringerer Einfluß der C=O-Gruppe auf das Trennverhalten ergeben. Außerdem sind die Untersuchungen auf andere Spacerlängen wie C₂ oder C₅ auszudehnen, wobei eventuell geringere Austauschkapazitäten akzeptiert werden müssen. So kann geprüft werden, ob die Ergebnisse dieses Abschnitts übertragbar sind oder sich andere Effekte ergeben.

Neben dem Vergleich von alkylierten und acylierten Packungsmaterialien ist außerdem zu prüfen, ob und wie das Trennverhalten beeinflußt wird, wenn nur reine Alkylspacer unterschiedlicher Struktur untersucht werden. Sinnvoll wäre in diesem Zusammenhang die Gegenüberstellung von Trennmaterialien, die sich bei gleicher Kettenlänge im linearen Teil des Spacers von n- bzw. iso-Dihalogenalkanen ableiten.

9.2 Einfluß der Austauschkapazität auf das Retentionsverhalten

Die Austauschkapazität Q ist eine entscheidende Größe zur Charakterisierung von stationären Phasen in der Ionenchromatographie und somit ein essentieller Bestandteil des Baukasten-Konzeptes zur Herstellung neuer Packungsmaterialien für die Anionenchromatographie (vergl. Kapitel 1).

Auf die Frage, ob und wie sich die Variation der Austauschkapazität Q auf das Retentionsverhalten von Packungsmaterialien für Ionenchromatographie auswirkt, gibt die gängige Literatur keine hinreichenden Antworten [6,21,48]. Aufgrund des allgemein akzeptierten Retentionsmodells für die Anionenchromatographie (vergl. Kapitel 2.5.1) bedeuten höhere Austauschkapazitäten Q bei einem konstanten Elutionssystem keine geänderten Selektivitäten, sondern nur größere Retentionsfaktoren k'_A , wie Gleichung 2-29 deutlich macht, in der x und y die Ladungen des Analyt-Ions und des Eluent-Ions sind. C ist eine Konstante, welche die Eluentenkonzentration $[E^y]$ sowie das Phasenvolumenverhältnis Φ und die thermodynamische Gleichgewichtskonstante $K_{A,E}$ enthält.

$$(2-29) \quad \log k'_A = C + \frac{x}{y} \log \frac{Q}{y}$$

Die obige Annahme trifft zu, solange sich die Analyten nicht in ihrer Ladung x unterscheiden. Anderenfalls sollte sich die relative Retention von mono- und multivalenten Anionen zueinander mit Q verändern. Diesbezügliche Untersuchungen wurden bisher im Bereich der Anionenchromatographie nicht durchgeführt, weil seit Einführung dieser Trenntechnik fast ausschließlich nur Trennmaterialien mit Kapazitäten von 20 bis 100 $\mu\text{Mol/Säule}$ verwendet wurden. In diesem relativ kleinen Intervall sind daher auch keine Änderungen der Selektivitäten bzw. Verteilungskoeffizienten beobachtet worden [21,66].

Allerdings ist zu beachten, daß ein steigender Funktionalisierungsgrad die Oberflächenbeschaffenheit der Austauscher nachhaltig beeinflusst. Die größere Zahl an funktionellen Gruppen erhöht die Polarität und Hydrophilie der Packungsmaterialien, was sich in einer Verminderung von sekundären Wechselwirkungen wie Adsorption äußern sollte. Im Bereich der Kationenchromatographie konnte von Klingenberg gezeigt werden, daß das Retentionsverhalten von divalenten Kationen bei konstantem Elutionssystem eindeutig von der Austauschkapazität beeinflusst wird [23,67], insbesondere bei Kapazitäten oberhalb von 500 $\mu\text{Mol/g}$.

In der Anionenchromatographie wurden bislang keine Untersuchungen zum Einfluß der Kapazität Q auf das Retentionsverhalten durchgeführt, die einen größeren Kapazitätsbereich von über 100 μMol abdecken.

Zur Durchführung solcher Untersuchungen bieten sich zwei verschiedene Möglichkeiten an. Zunächst kann analog Kapitel 9.1 ein experimenteller Versuchsplan durchgeführt werden, innerhalb dessen zwei Trennsäulen mit deutlich unterschiedlichen Kapazitäten bei sonst identischen Rahmenbedingungen verglichen werden. Neben dem Einfluß der Kapazität auf das Trennverhalten kann so durch einfaktorielle Varianzanalyse ermittelt werden, ob die Eluentenkomponenten in Abhängigkeit von der Kapazität eine unterschiedliche Wirkung auf die Elution der Analyten besitzen. Die Planung und der Ablauf der Experimente entspricht dabei der Durchführung der Untersuchungen zum Einfluß der Struktur der Ankergruppe.

Die zweite Möglichkeit ist ein Ein-Faktor-zur-Zeit-Experiment, welches sich am Retentionsmodell für die Anionenchromatographie orientiert (Gleichung 2-29). Dafür sind mehrere Trennsäulen zu verwenden, die sich ausgehend vom gleichen Basismaterial und funktioneller Gruppe nur in der Austauschkapazität Q unterscheiden. Die Auswertung der Retentionsdaten erfolgt dann gemäß Gleichung 2-29.

Im Rahmen dieser Arbeit werden beide Untersuchungsmöglichkeiten durchgeführt. Zunächst werden mit Hilfe der experimentellen Versuchsplanung zwei Trennsäulen unterschiedlicher Kapazität charakterisiert, wobei analog Kapitel 9.1 die Überlegung gilt, daß sich mögliche Diskrepanzen im Retentionsverhalten durch unterschiedliche Wirkungen der Eluentenkomponenten auf die Elution der untersuchten Analyten bemerkbar machen.

Danach werden mehrere Trennsäulen unterschiedlicher Kapazität bei konstantem Elutionssystem untersucht. Bei der graphischen Auswertung der Retentionsdaten gemäß Gleichung 2-29 können mögliche Änderungen im Selektivitätsverhalten durch die Lage der resultierenden Geraden zueinander sichtbar gemacht werden.

9.2.1 Untersuchungen anhand experimenteller Versuchsplanung

9.2.1.1 Planung und Durchführung der Experimente

Die Planungen und Durchführung der Experimente verlaufen völlig analog zu Kapitel 9.1. Eingesetzt werden zwei Trennsäulen auf der Basis des Polymers P 150497 mit C₄-Carbonylalkylspacern und DMEA-Funktionalität. Die beiden Trennsäulen P 150497 MN I DMEA und MN I C DMEA besitzen eine Austauschkapazität von 300 respektive 440 µMol pro Trennsäule (125 x 4 mm ID).

Aufgrund der hohen Austauschkapazitäten der verwendeten Packungsmaterialien kommt als Eluent das ternäre System aus Perchlorat, Hydroxid und Carbonat zum Einsatz. Tabelle 9-6 zeigt die chromatographischen Bedingungen für den Vergleich der Trennsäulen.

Tabelle 9-6.

Bedingungen für den chromatographischen Vergleich der Trennsäulen P 150497 MN I DMEA (Q = 300 µMol) und P 150497 MN I C DMEA (Q = 440 µMol).

Parameter	Einstellung / Wert
Trennsäulen	P 150497 MN I DMEA (125 x 4 mm ID); Q = 300 µMol P 150497 MN I C DMEA (125 x 4 mm ID); Q = 440 µMol
Elutionssystem	0,4 – 0,8 mMol/kg HClO ₄ 40 – 80 mMol/kg NaOH 5 – 15 mMol/kg Na ₂ CO ₃
Flußrate	1 mL/min
Detektion	Leitfähigkeitsdetektion nach chemischer Suppression
Meßbereich	500 µS/cm
Fullscale	200 µS/cm
Injektionsvolumen	300 µL
Analyten	F ⁻ , Cl ⁻ , BrO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻
Analytgehalte	10 mg/kg (Einzelstandards); 10 – 20 mg/kg (Multistandards)

Die Konzentrationsgrenzen des Elutionssystems entsprechen denen der Untersuchungen in Kapitel 9.1. Demzufolge können in diesem Abschnitt sowohl die gleichen Faktoreinstellungen für die durchzuführenden 2³-FVP als auch die gleiche Versuchsmatrix gewählt werden (vergl. Tabellen 9-1 und 9-2). Die Daten für die Trennsäule P 150497 MN I C DMEA können aus Abschnitt 9.1 übernommen werden, so daß der FVP an dieser Stelle nur für die Trennsäule geringerer Kapazität durchgeführt werden muß.

Beide 2³-Versuchspläne werden zunächst für die beiden Packungsmaterialien getrennt ausgewertet und diskutiert, wodurch sich die eventuell unterschiedlichen Wirkungen der Eluentenkomponenten auf die Retention der untersuchten Analyten direkt gegenüberstellen lassen. Wie in Kapitel 9.1 ist aber auch eine Kombination beider 2³-FVP zu einem 2⁴-FVP (16 Experimente möglich). Der vierte Faktor ist dann die Austauschkapazität, der die Stufen -1 (niedrige Kapazität) und +1 (hohe Kapazität)

zugeordnet werden. Durch die Einbeziehung der Kapazitäten können Aussagen darüber gemacht werden, wie groß der tatsächliche Einfluß der Kapazität auf das Retentionsverhalten (k') im Vergleich zu dem der Variation der Konzentrationen der Eluentenkomponenten ist.

Daraus folgt, daß als Zielgröße in diesem Abschnitt wie in Kapitel 9.1 der Retentionsfaktor der untersuchten Analyten fungiert. Die Ermittlung der Wirkungen der einzelnen Faktoren auf k' erfolgt durch einfaktorielles Varianzanalyse der Meßdaten. Ergänzend dazu werden die Retentionsdaten nach dem vereinfachten Retentionsmodell aufgetragen (Gleichung 2-29), da für die Darstellung des linearen Zusammenhangs zwischen $\log k'$ und $\log Q$ zwei Wertepaare ausreichend sind.

Gemäß Kapitel 9.1 werden alle Eluenten zur Überprüfung des Hydroxid- und Carbonat-Gehaltes mit 0,025 Mol/kg Schwefelsäure austitriert und für jeden Analyten werden pro Eluent drei Parallelbestimmungen ausgeführt (24 Wertepaare). Der 2^3 -FVP wird ohne Zentralpunkt durchgeführt.

9.2.1.2 Darstellung ausgewählter Chromatogramme

Analog Kapitel 9.1 bietet die Auslegung der Experimente die Möglichkeit, die beiden Trennsäulen unterschiedlicher Kapazität bei acht verschiedenen Eluentenzusammensetzungen direkt miteinander zu vergleichen. Abbildung 9-7 zeigt exemplarisch die Gegenüberstellung des Retentionsverhaltens der beiden Trennsäulen bei einer Zusammensetzung der mobilen Phase von 0,4 mM Perchlorat, 40 mMol/kg Hydroxid und 15 mMol/kg Carbonat.

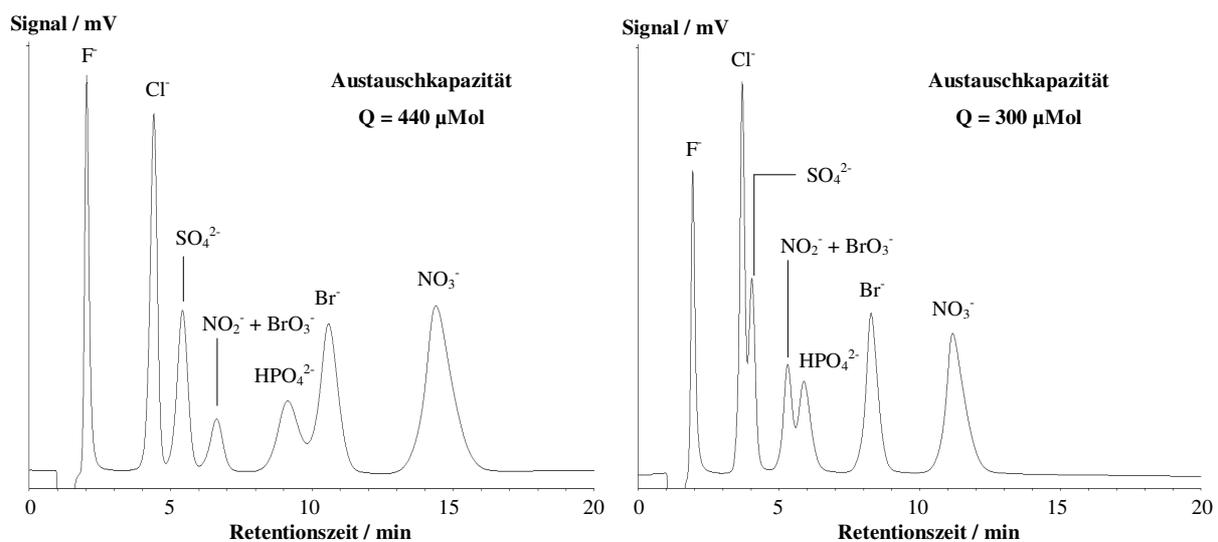


Abbildung 9-7.

Vergleich der Trennsäulen P 150497 MN I C DMEA (links) und P 150497 MN I DMEA (rechts) unter identischen chromatographischen Bedingungen bei einer Eluentenzusammensetzung von 0,4 mM HClO_4 , 40 mM NaOH , 15 mM Na_2CO_3 . Weitere chromatographische Bedingungen siehe Tabelle 9-6.

Wie zu erwarten beobachtet man bei Verringerung der Austauschkapazität eine beschleunigte Elution aller Analyten. Die Verkürzung der Retentionszeiten ist aber für die multivalenten Analyten Sulfat und Phosphat deutlich größer als für die monovalenten Anionen. Damit werden die Annahmen des Retentionsmodells für die Anionenchromatographie bestätigt, nach denen sich die Variation der Austauschkapazität bei gegebenem Elutionssystem stärker auf multivalente Analyten auswirken sollte als auf monovalente. Da für die Retardierung von divalenten Analyten wie Sulfat aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung theoretisch zwei monovalente Funktionalitäten zur Verfügung stehen müssen, ist der stärkere Einfluß der Kapazität auf das Retentionsverhalten dieser Analyten auch aus dieser Hinsicht verständlich.

Für die weiteren sieben Eluentenzusammensetzungen beobachtet man die gleichen Effekte. In jedem Fall wirkt sich die unterschiedliche Kapazität der Trennsäulen stärker auf das Retentionsverhalten der multivalenten Anionen aus als auf das der monovalenten, weshalb auf die Darstellung weiterer Chromatogramme an dieser Stelle verzichtet wird. Der stärkere Einfluß von Q auf die Elution von Sulfat und Phosphat läßt aufgrund einer gewissen Analogie zu den Ergebnissen aus Kapitel 8 vermuten, daß die eluierende Wirkung des Hydroxid- und/oder des Carbonat-Anteils bei der Trennsäule niedriger Kapazität größer ist als bei der mit höherer Kapazität.

9.2.1.3 Anwendung des Retentionsmodells

Die Retentionsdaten werden zunächst mit Hilfe des vereinfachten Retentionsmodells ausgewertet. Nach Gleichung 2-29 ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen $\log k'$ und $\log Q$, so daß pro Analyt und Eluentenzusammensetzung zwei Wertepaare (Kapazitäten) ausreichend sind, um eine Gerade zu beschreiben. Aufgrund der geringen Anzahl von nur zwei Einstellungen für die Kapazität kann diese Art der Auswertung im vorliegenden Fall allenfalls einen Trend liefern. Im Sinne der Aufgabenstellung ist der Informationsgehalt jedoch ausreichend.

Abbildung 9-8 zeigt exemplarisch zwei Beispiele für die graphische Auswertung der Daten für den Retentionsfaktor k' gemäß Gleichung 2-29.

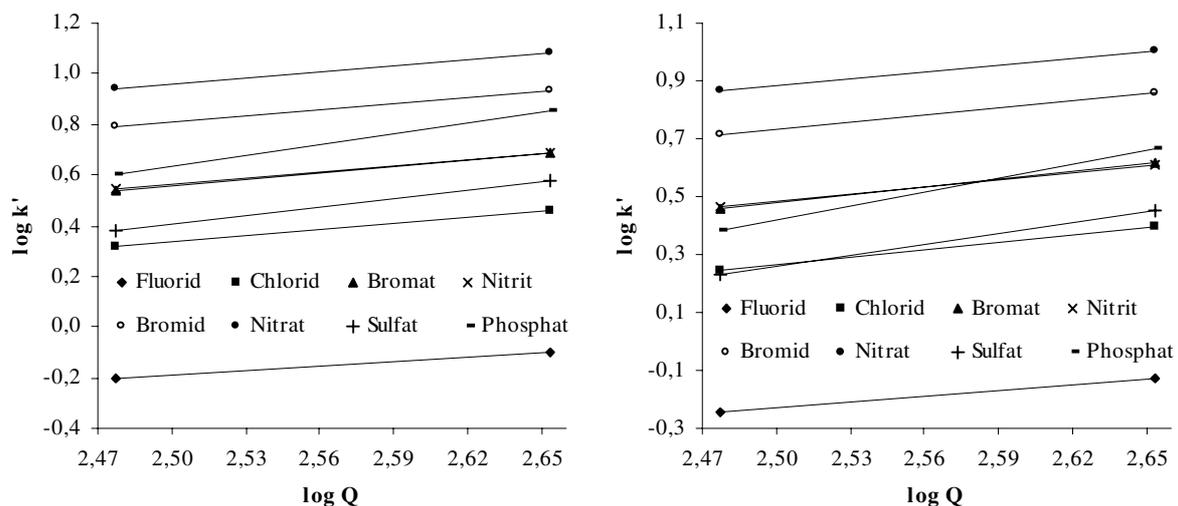


Abbildung 9-8.

Darstellung der Retentionsdaten nach dem vereinfachten Retentionsmodell (Gleichung 2-29) für die Eluentenzusammensetzungen [0,4/40/15] (links) und [0,4/80/5] (rechts). Alle Konzentrationsangaben in mMol/kg. Weitere chromatographische Bedingungen siehe Tabelle 9-6.

Man erkennt in beiden Auftragungen, daß die Geraden für die monovalenten Analyten nahezu parallel verlaufen, woraus geschlossen werden kann, daß sich die relative Retention dieser Anionen zueinander zumindest im untersuchten Kapazitätsintervall von 140 μ Mol nicht ändert. Die Geradensteigungen der multivalenten Analyten Sulfat und Phosphat sind deutlich größer, wobei die Geraden für Phosphat aufgrund seiner höheren Ladung noch steiler verlaufen. In Abbildung 9-8 (rechts) kennzeichnen die Schnittpunkte der Geraden die Kapazität, bei der es zur Koelution der betreffenden Analyten und nachfolgend zu einer Umkehr der Selektivitäten kommt.

Die Steigungen der Geraden sind bei einem konstanten Elutionssystem ein Maß für den Einfluß der Austauschkapazität Q auf das Retentionsverhalten der untersuchten Analyten. Bei Verwendung eines rein monoanionischen, einwertigen Eluenten entsprechen die Geradensteigungen den effektiven Ladungen der Analyten (vergl. Kapitel 2.5.1). Tabelle 9-7 stellt die Geradensteigungen für die Analyten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der mobilen Phase zusammen.

Tabelle 9-7.

Zusammenstellung der Geradensteigungen für die untersuchten Analyten bei den acht unterschiedlichen Eluentenzusammensetzungen, resultierend aus der Auswertung der Retentionsdaten nach dem vereinfachten Retentionsmodell (Gleichung 2-29).

Zusammensetzung*	Fluorid	Chlorid	Bromat	Nitrit	Bromid	Nitrat	Sulfat	Phosphat
[0,4 / 40 / 15]	0,589	0,805	0,847	0,802	0,792	0,791	1,108	1,418
[0,4 / 40 / 5]	0,631	0,775	0,805	0,813	0,792	0,720	1,222	1,577
[0,8 / 40 / 15]	0,447	0,636	0,708	0,665	0,675	0,647	1,000	1,287
[0,8 / 40 / 5]	0,789	0,965	0,968	0,935	0,919	0,916	1,387	1,804
[0,4 / 80 / 15]	0,616	0,869	0,879	0,817	0,805	0,808	1,158	1,412
[0,4 / 80 / 5]	0,680	0,862	0,863	0,836	0,818	0,786	1,257	1,597
[0,8 / 80 / 15]	0,841	0,879	0,961	0,954	0,909	0,861	1,251	1,514
[0,8 / 80 / 5]	0,576	0,793	0,808	0,786	0,775	0,737	1,175	1,494

* [Perchlorat / Hydroxid / Carbonat] in mMol/kg

Beim Vergleich der Geradensteigungen für jedes Elutionssystem ist auffällig, daß sich die Werte für die monovalenten Analyten mit Ausnahme von Fluorid nicht unterscheiden und stets in der gleichen Größenordnung liegen. Die absoluten Zahlenwerte sind vor allem von der Zusammensetzung (Ionenstärke) der Eluenten abhängig. Die Werte für die Geradensteigungen für Sulfat und Phosphat sind aufgrund der höheren Ladung dieser Analyten in jedem Fall größer als die der monovalenten Analyten. Auch die Abstufung der Werte vom Sulfat zum Phosphat entsprechen den Erwartungen aufgrund des Retentionsmodells.

Allerdings ist die Größe der Geradensteigungen für alle Anionen stets kleiner, als es die nominellen Ladungen der betreffenden Analyten erwarten lassen. Die Abweichungen sind bei den monovalenten Anionen geringer als bei den multivalenten Analyten Sulfat und Phosphat. Aufgrund der theoretischen Überlegungen zu polyanionischen Elutionssystemen (Kapitel 2.5.2) müssen die Geradensteigungen auch niedriger ausfallen, wenn wie im vorliegenden Fall das einfache Retentionsmodell für monoanionische auf polyanionische Eluenten angewendet wird. Außerdem werden in der vorliegenden Untersuchung Eluenten mit hohen Ionenstärken (siehe auch Tabelle 8-6) sowie hochkapazitive Packungsmaterialien eingesetzt, so daß die Aktivitätskoeffizienten γ in beiden Phasen des Trennsystems deutlich kleiner als Eins (unendliche Verdünnung) sein werden. Die Annahme der unendlichen Verdünnung in beiden Phasen ist aber eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendbarkeit der klassischen Retentionsmodelle für die Anionenchromatographie (vergl. Kapitel 2.5.1)

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß die Austauschkapazität Q im vorliegenden Intervall von 300 bis 440 μMol pro Trennsäule zumindest die relative Retention der mono- und multivalenten Analyten zueinander stark beeinflusst, so daß es bei einigen Zusammensetzungen der mobilen Phase auch zu Änderungen in der Retentionsreihenfolge kommt. Für eine deutliche selektivitätsändernde Wirkung von Q auf die einfach geladenen Anionen gibt es an dieser Stelle keine Hinweise. Der Grund hierfür ist aber in dem relativ kleinen Kapazitätsintervall zu suchen, indem die möglicherweise vorhandenen Effekte für monovalente Analyten nicht erkannt werden können. Außerdem ist zu beachten, daß mit der Untersuchung von nur zwei Kapazitätseinstellungen keine genauen Aussagen bezüglich der Änderung der relativen Retention der einfach geladenen Analyten zueinander getroffen werden können.

9.2.1.4 Einfaktorielle Varianzanalyse der Retentionsfaktoren k'

Die Ergebnisse der einfaktoriellen Varianzanalyse mit anschließendem ε^2 -Test sind nachfolgend in Tabelle 9-8 dargestellt. Die Betrachtung der Hauptwirkungen erfolgt dabei zunächst für beide Packungsmaterialien getrennt, um die unterschiedlichen Einflüsse der Eluentenkomponenten auf die Änderung des Retentionsfaktors k' zu ermitteln. Die Daten sind nach sinkender Wirkung des Perchlorat-Anteils aufgeführt.

Tabelle 9-8.

Wirkung der Hauptfaktoren (Eluentenkomponenten) auf die Retentionsfaktoren k' der untersuchten Anionen bei Verwendung von Trennsäulen unterschiedlicher Austauschkapazität Q . Die Daten sind das Ergebnis einer einfaktoriellen Varianzanalyse mit anschließendem ε^2 -Test und als prozentuale Anteile an der Gesamtwirkung dargestellt. Werte, die auf einem Niveau von $P = 95\%$ nicht signifikant sind, werden mit einem Stern (*) hervorgehoben.

Analyten	HClO ₄		NaOH		Na ₂ CO ₃	
Nitrat	67	68	26	27	3*	3*
Bromid	59	56	31	33	5*	4*
Bromat	53	53	36	38	7*	6*
Nitrit	49	51	38	41	8*	6*
Chlorid	36	36	46	52	13*	9*
Fluorid	9*	11*	51	61	31	25
Sulfat	9*	11*	58	63	24	19
Phosphat	5*	6*	55	60	26	22
Kapazität $Q / \mu\text{Mol}$	440	300	440	300	440	300

Betrachtet man zunächst nur die Signifikanz der Wirkungen der Eluentenkomponenten auf k' , so lassen sich die Analyten für beide Packungsmaterialien in zwei Gruppen einteilen, von denen die eine (Fluorid, Sulfat und Phosphat) nur durch Hydroxid und Carbonat maßgeblich eluiert wird, während alle übrigen Anionen nur durch Perchlorat und Hydroxid signifikant beeinflusst werden. Diese Eingruppierung unterscheidet sich etwas von den bisherigen Ergebnissen (vergl. Kapitel 8.3.1.5 und 9.1).

Wesentlich interessanter ist der Vergleich der Wirkungen der Eluentenkomponenten auf die Retentionsfaktoren der untersuchten Analyten als Funktion der Austauschkapazität Q . Bei den monovalenten Analyten Nitrat, Bromid, Bromat und Nitrit kann festgestellt werden, daß die unterschiedlichen Austauschkapazitäten keine Bedeutung für den eluierenden Einfluß der drei Eluent-Ionen besitzen. Zwar gibt es bei diesen Analyten gewisse Diskrepanzen in den absoluten Zahlenwerten, deren praktische Signifikanz aber aufgrund der Auslegung der Experimente (jeweils 8 Meßpunkte) zu vernachlässigen ist, zumal die Richtung der Veränderung bei den vier Analyten nicht einheitlich ist.

Für den Analyten Chlorid gibt es Hinweise auf eine höhere Wirkung des Hydroxids bei der niederkapazitiven Phase (+6 %), die bei gleicher Perchlorat-Wirkung zu Ungunsten des Carbonat-Effektes ansteigt (-4 %). Allerdings ist die Carbonat-Wirkung beim Chlorid für beide Trennsäulen nicht signifikant.

Dieser Trend setzt sich bei den harten, stark hydratisierten Anionen Fluorid, Sulfat und Phosphat fort. Bei allen drei Analyten ist die Perchlorat-Wirkung bei beiden Trennsäulen identisch. Dagegen steigt die Hydroxid-Wirkung auf der niederkapazitiven Trennsäule für alle drei Anionen um bis zu 10 % an (Fluorid). Dementsprechend kommt es zu einem Rückgang der Carbonat-Wirkung um maximal 6 % beim Fluorid.

Die gleiche Beeinflussung der drei Analyten Fluorid, Sulfat und Phosphat durch die Veränderung der Austauschkapazität Q zeigt an dieser Stelle nochmals, daß sich diese Anionen trotz ihres unterschiedlichen chemischen Ursprungs und ihrer verschiedenen Ladungen im Rahmen der Anionenchromatographie sehr ähnlich verhalten. Gleiches gilt in analoger Weise für die unpolaren Analyten wie Bromid und Nitrat.

Eine graphische Darstellung der Ergebnisse aus Tabelle 9-8 ist in Abbildung 9-9 zu sehen. Die Summe der Hauptwirkungen auf die einzelnen Analyten ist bei den beiden Trennsäulen unterschiedlicher Kapazität für alle Analyten vergleichbar.

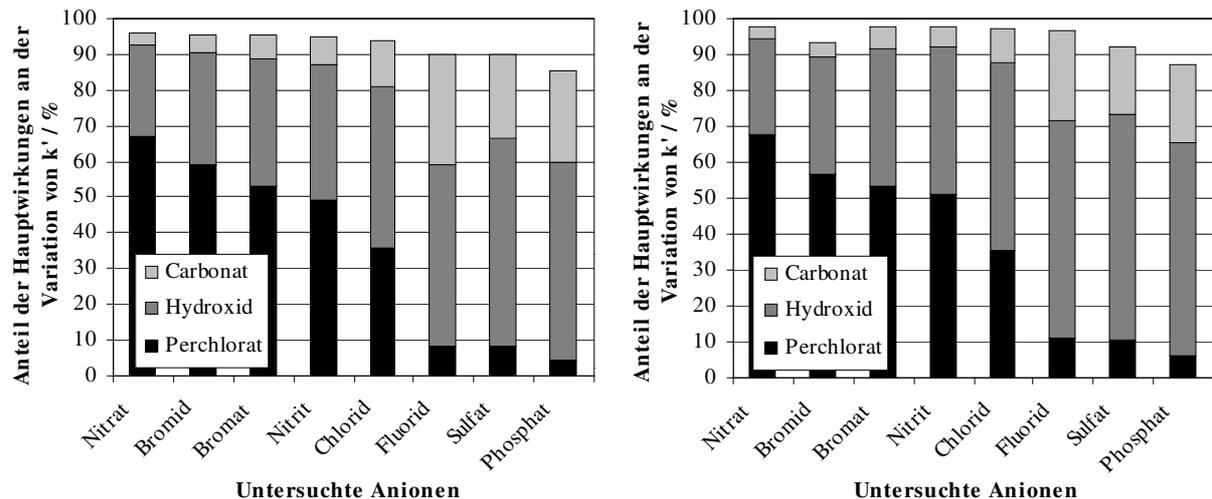


Abbildung 9-9.

Graphische Darstellung der Wirkungen der Eluentenkomponenten auf die Variation von k' für die Trennsäulen mit einer Austauschkapazität von 440 μMol (links) und 300 μMol (rechts).

Die ‚Wirkungsmuster‘ der Eluentenkomponenten auf die Retention der Analyten Nitrat, Bromid, Bromat und Sulfat sind bei beiden Trennsäulen nahezu identisch. Für Chlorid deutet sich beim Übergang zur niederkapazitiven Trennsäule eine höhere Hydroxid-Wirkung an. Dieser Trend setzt sich bei den verbleibenden drei Analyten in ausgeprägterer Form fort.

Die bisherigen Ergebnisse lassen sich nicht so eindeutig einordnen, wie dies bei den Untersuchungen zum Einfluß der Struktur der Ankergruppe auf das Retentionsverhalten möglich ist (Kapitel 9.1), da hier kein ausgeprägter Trend in den Unterschieden der Wirkungen der Eluentenkomponenten auf k' zu beobachten ist. Für einige (monovalente) Analyten sind die Wirkungen der Eluent-Ionen auf k' unabhängig von der Austauschkapazität gleich, während für andere Analyten wie Fluorid oder Sulfat eine Zunahme der Hydroxid-Wirkung bei der Trennsäule geringerer Kapazität beobachtet wird, die mit einer Carbonat-Wirkung korrespondiert.

Eine Erklärung für die bei einigen Analyten zu beobachtende Zunahme der Hydroxid-Wirkung auf der Trennsäule geringerer Kapazität kann an dieser Stelle nicht gegeben werden. Eine Argumentation über eine Erhöhung der Polarität der stationären Phase kann nicht geführt werden, da sich beim Übergang zu niedrigeren Kapazitäten die Polarität aufgrund der geringeren Anzahl an funktionellen Gruppen verringert. Eine unterschiedliche Polarität sollte sich zudem auf alle Analyten auswirken, wie in Kapitel 9.1 festgestellt werden konnte.

Auffällig ist, daß die Perchlorat-Wirkung für alle Analyten unabhängig von der Kapazität ist. Dies kann als Hinweis darauf gewertet werden, daß für das Perchlorat der Ionenaustausch bzw. die gleichionische Verdrängung nicht den maßgeblichen Wechselwirkungsmechanismus darstellen kann. Gerade bei diesem unpolaren und hydrophoben Eluent-Ion sind starke adsorptive Wechselwirkungen mit der stationären Phase zu erwarten. Möglich ist auch, daß das Perchlorat aufgrund seiner extremen

Affinität zu den funktionellen Gruppen in Abhängigkeit von der Konzentration eine Art ‚nivellierenden‘ Effekt auf die dynamische Kapazität ausübt, so daß die Zahl der real für einen Ionenaustausch zur Verfügung stehenden Funktionalitäten deutlich von der durch Titration (Gleichgewichtsbedingungen!) bestimmten Anzahl abweicht.

Tabelle 9-9 zeigt den Vergleich des Einflusses der Austauschkapazität in Relation zur Wirkung der Eluentenkomponenten. Diese Art der Auswertung ist nach Kombination beider 2³-FVP zu einem 2⁴-FVP und anschließender einfaktorieller Varianzanalyse möglich.

Tabelle 9-9.

Einfluß der Hauptwirkungen auf k' nach Kombination der beiden 2³-FVP zu einem 2⁴-FVP als Ergebnis einer einfaktoriellen Varianzanalyse, gefolgt von einem ε^2 -Test. Alle Angaben in Prozent. Werte, die auf einem Niveau von $P = 95\%$ nicht signifikant sind, werden mit einem Stern (*) hervorgehoben.

Anion	Wirkung Q	Wirkung HClO ₄	Wirkung NaOH	Wirkung Na ₂ CO ₃	Summe	Abweichung
Fluorid	30,96	6,37*	37,44	18,90	94,66	-6,34
Chlorid	41,26	20,31	27,77	6,31*	95,66	-4,34
Bromat	38,53	31,81	22,12	3,84*	96,30	-3,70
Nitrit	37,92	30,24	23,73	4,16*	96,04	-3,96
Bromid	35,56	37,83	19,98	2,80*	96,17	-3,83
Nitrat	31,52	45,09	17,58	2,19*	96,38	-3,62
Sulfat	23,18	6,66*	43,00	15,57	88,42	-11,58
Phosphat	16,24	3,89*	42,59	18,53	81,24	-18,76

Die unterschiedliche Kapazität der beiden Trennsäulen (Wirkung Q) hat im Vergleich zur Wirkung der Eluentenkomponenten einen im Mittel vergleichbaren oder größeren Einfluß auf die Veränderung der Retentionsfaktoren der untersuchten Analyten. Für die monovalenten Anionen hat die Kapazität einen Anteil von 31 bis 41 % an der Gesamtwirkung. Für diese Analyten beträgt die Summe der Hauptwirkungen jeweils mindestens 95 %, so daß nur ein kleiner Anteil an Wechselwirkungs- oder Streueffekten zu beobachten ist.

Für die multivalenten Analyten Sulfat und Phosphat ist an dieser Stelle wiederum ein hoher Anteil an Wechselwirkungs- und Streueffekten zu beobachten, der zwischen 12 und 19 % liegt. Bei diesen Anionen wirkt sich die Änderung der Austauschkapazität im Vergleich zur Variation des Elutionssystems nicht so stark aus wie bei den monovalenten Analyten. Beim Phosphat können lediglich 16 % der Veränderung von k' durch die unterschiedlichen Kapazitäten erklärt werden. Für das Sulfat wird immerhin ein Anteil von 23 % gefunden. Auffällig ist bei diesen Analyten vor allem der relativ geringe Einfluß von Q auf die Variation von k' . Anhand der Chromatogramme (Abbildung 9-7) und nach Anwendung des Retentionsmodells (Kapitel 9.2.1.3) wäre ein größerer Anteil der Kapazität zu erwarten gewesen. Allerdings ist zu beachten, daß die Darstellung der Ergebnisse der Varianzanalyse in Tabelle 9-9 einen vergleichenden Charakter hat. Bei Sulfat und Phosphat wirkt sich die Änderung des Elutionssystems in den festgelegten Grenzen sehr stark aus. Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei einer Verkleinerung der Konzentrationsgrenzen des Elutionssystems die Wirkung der Kapazität auch bei diesen Analyten deutlicher hervortritt.

Die bisherigen Ergebnisse bestätigen im wesentlichen die Rückschlüsse, die sich aus dem Retentionsmodell für die Variation der Austauschkapazität unter identischen chromatographischen Bedingungen ableiten lassen. Während die relative Retention der monovalenten Analyten zueinander kaum beeinflusst wird, da der untersuchte Kapazitätsbereich (140 μ Mol) zur Aufdeckung gegenteiliger Effekte zu klein ist, tritt bei den Selektivitäten der mono- und multivalenten Anionen zueinander eine deutliche Abhängigkeit von der Austauschkapazität auf.

Die Wirkung der Eluentenkomponenten auf den Retentionsfaktor k' der untersuchten Analyten kann im Gegensatz zu den Untersuchungen in Kapitel 9.1 nicht zur Erklärung des unterschiedlichen Selektivitätsverhaltens der beiden Trennsäulen herangezogen werden. Für einige Analyten wie Bromid oder Nitrit ergeben sich keine unterschiedlichen Wirkungen, wohingegen bei den stark hydratisierten Anionen wie Fluorid oder Sulfat zwar eine Zunahme der Hydroxid-Wirkung auf der Trennsäule geringerer Kapazität beobachtet wird, deren Ursache aber an dieser Stelle unbekannt bleibt.

9.2.2 Untersuchungen durch Ein-Faktor-zur-Zeit-Experimente

9.2.2.1 Planung der Experimente

Wie im vorausgehenden Kapitel deutlich geworden ist, beeinflußt die Austauschkapazität Q die relative Retention von mono- und multivalenten Analyten zueinander. Allerdings ist das in Kapitel 9.2.1 untersuchte Kapazitätsintervall von 140 μMol zu klein, um die Frage zu klären, ob auch die Selektivitäten der einwertigen Anionen untereinander von der Austauschkapazität abhängen.

In diesem Abschnitt werden sogenannte Ein-Faktor-zur-Zeit-Experimente durchgeführt, um ein größeres Kapazitätsintervall zu untersuchen. Angestrebt ist dabei ein Bereich von etwa zwei Größenordnungen zwischen 50 und 1000 μMol pro Trennsäule. Dieser Kapazitätsbereich soll dabei möglichst homogen abgedeckt werden, so daß etwa fünf bis sechs Trennsäulen unterschiedlicher Kapazität eingesetzt werden müssen, deren Retentionsverhalten unter identischen chromatographischen Bedingungen bestimmt wird.

Für die Herstellung der entsprechenden Packungsmaterialien bieten sich zwei verschiedene Vorgehensweisen an. Die direkte Synthese der Packungsmaterialien kann sehr zeitaufwendig sein, wenn die Reaktivität des Basispolymers gegenüber dem gewählten Funktionalisierungsreagenz nicht genau bekannt ist. Die Ergebnisse aus Kapitel 7 zeigen aber auch die Möglichkeit auf, eine größere Menge eines sehr hochkapazitiven Materials herzustellen, welches dann auf die gewünschten Kapazitäten verdünnt wird. Nach den Erfahrungen bei den Mischexperimenten kann für dieses Vorgehen im Rahmen dieser Arbeit nur das Polymer P 130198 eingesetzt werden, bei dem eine sehr gute Übereinstimmung des Retentionsverhaltens von direkt funktionalisierten und gemischten Packungsmaterialien gleicher Kapazität festgestellt wurde.

Aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit der in dieser Arbeit verwendeten Rohpolymere ist ein ressourcenschonendes Arbeiten angezeigt, so daß die für diesen Abschnitt benötigten Packungsmaterialien durch Mischen hergestellt werden. Die direkte Synthese der Austauscher dagegen würde bei einem wesentlich höheren Zeitaufwand für die Herstellung sehr viel mehr Basispolymer benötigen. Als Ausgangspolymer kommt dabei das chloromethylierte und mit Dimethylethanolamin aminierte Material P 130198 MN V DMEA zum Einsatz, das über eine spezifische Austauschkapazität von 1526 $\mu\text{Mol/g}$ verfügt (vergl. Kapitel 6.3.1). Dieses Material wird mit dem unfunktionalisierten Basispolymer P 130198 auf die gewünschten Kapazitäten eingestellt.

Die Mischungsverhältnisse für die verwendeten Packungsmaterialien sowie die Austauschkapazitäten der meßfertigen Trennsäulen sind in Tabelle 9-10 dargestellt. Beide Komponenten werden vor dem Mischen gemäß Kapitel 11.3.7 durch Sedimentation vorbehandelt. Die sechs durch Mischen hergestellten Packungsmaterialien überspannen mit einem Kapazitätsbereich von 950 μMol nahezu die geforderten zwei Größenordnungen.

Tabelle 9-10.

Mischungsverhältnisse und resultierende Austauschkapazitäten der zur Untersuchung des Einflusses der Kapazität auf das Retentionsverhalten verwendeten Trennsäulen. Das zum Verdünnen eingesetzte Polymer P 130198 MN V DMEA (C₁-Spacer: chloromethyliert) hat eine Kapazität von 1526 µMol/g. Die Gesamtmenge der angemischten Anionenaustauscher beträgt jeweils 1,20 g.

Bezeichnung	P 130198 MN V	P 130198	Kapazität / µMol/g	Kapazität / µMol/Säule
	DMEA / %	Rohpolymer / %		
P 130198 MN V DMEA G I	74,94	25,06	1250	1015
P 130198 MN V DMEA G II	59,59	40,05	1000	792
P 130198 MN V DMEA G III	44,97	55,03	750	573
P 130198 MN V DMEA G IV	29,98	70,02	500	338
P 130198 MN V DMEA G V	14,99	85,01	250	156
P 130198 MN V DMEA G VI	4,50	95,50	75	65

Das Retentionsverhalten der zur Verfügung stehenden Trennsäulen muß gemäß Gleichung 2-29 mit einem konstanten Elutionssystem bestimmt werden. Aufgrund der teilweise extrem hohen Kapazitäten einiger Packungsmaterialien kommt auch hier das ternäre Elutionssystem aus Perchlorat, Hydroxid und Carbonat zum Einsatz. Tabelle 9-11 gibt einen Überblick über die Zusammensetzung des Elutionssystems und die chromatographischen Bedingungen. Wie in den vorausgehenden Kapiteln werden pro Analyt und Trennsäule drei Parallelbestimmungen durchgeführt.

Tabelle 9-11.

Chromatographische Bedingungen für die Untersuchung des Einflusses der Austauschkapazität Q auf das Retentionsverhalten bei konstantem Elutionssystem.

Parameter	Einstellung / Wert
Trennsäulen	Siehe Tabelle 9-10
Elutionssystem	0,3 mMol/kg HClO ₄
	40 mMol/kg NaOH
	10 mMol/kg Na ₂ CO ₃
Flußrate	1 mL/min
Detektion	Leitfähigkeitsdetektion nach chemischer Suppression
Meßbereich	200 µS/cm
Fullscale	40 µS/cm
Injektionsvolumen	100 µL
Analyten	F ⁻ , Cl ⁻ , BrO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻
Analytgehalte	jeweils 20 mg/kg

9.2.2.2 Ergebnisse

Die Auswertung der Retentionsdaten erfolgt gemäß Gleichung 2-29 durch Auftragung der Logarithmen der Retentionsfaktoren gegen log Q. Die Ergebnisse sind für alle untersuchten Analyten in Abbildung 9-10 zusammengestellt.

Für alle Analyten steigen die Retentionsfaktoren erwartungsgemäß mit der Austauschkapazität an, wobei ein sehr guter linearer Zusammenhang zwischen log k' und log Q beobachtet wird. Die quadratischen Korrelationskoeffizienten R² sind stets größer als 0,99. Die exzellente Linearität zeigt, daß die aus dem Retentionsmodell abgeleiteten Annahmen über den Zusammenhang zwischen k' und Q im Prinzip zutreffen.

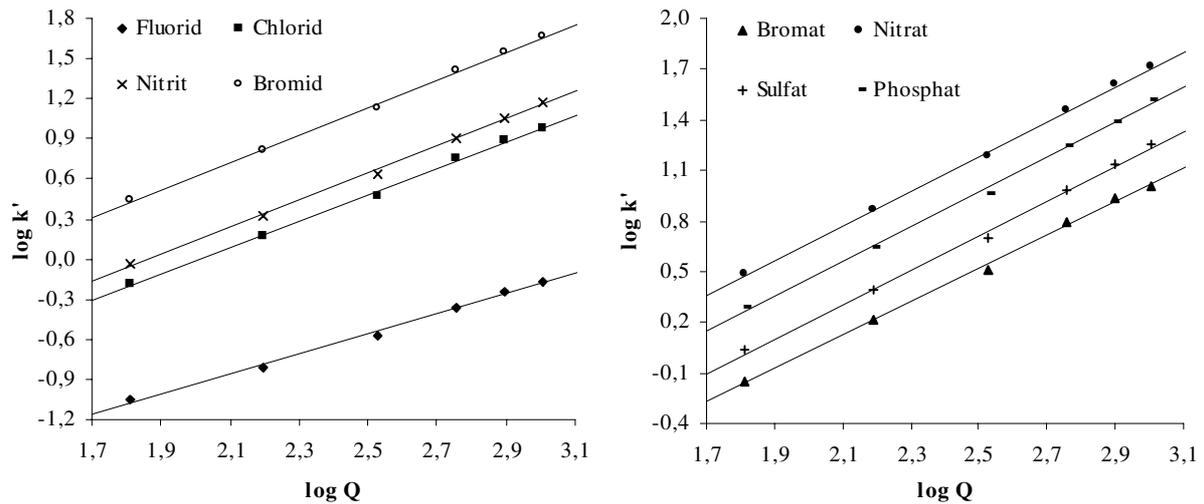


Abbildung 9-10.

Abhängigkeit der Retentionsfaktoren k' von der Austauschkapazität Q der verwendeten Trennsäulen. Chromatographische Bedingungen siehe Tabelle 9-11.

Die Geraden der monovalenten Analyten verlaufen vollständig parallel zueinander. Lediglich beim Fluorid ist eine geringere Geradensteigung zu beobachten. Fluorid wird auch bei hohen Kapazitäten nur wenig retardiert. Mit abnehmender Kapazität nähert sich der Fluorid-Peak zunehmend dem negativen Totvolumen-Peak, welcher für alle Trennsäulen eine nahezu konstante Retentionszeit von 65 – 68 s zeigt. Da Fluorid nicht vor, sondern minimal im Totvolumen eluieren kann, ändert sich seine Retentionszeit und damit auch sein Retentionsfaktor bei niedrigen Kapazitäten nahezu nicht mehr, während alle anderen Anionen mit abnehmender Kapazität proportional niedrigere Retentionszeiten aufweisen.

Völlig überraschend ist jedoch der Umstand, daß sich die Geradensteigungen der multivalenten Analyten Sulfat und Phosphat nicht von denen der monovalenten Anionen unterscheiden, was aber aufgrund des Retentionsmodells und der Ergebnisse aus Kapitel 9.2.1 der Fall sein sollte. Nach den vorliegenden Beobachtungen ändert sich die relative Retention aller Analyten zueinander im untersuchten Kapazitätsbereich nicht.

Abbildung 9-11 zeigt daher exemplarisch das Retentionsverhalten der sechs untersuchten Packungsmaterialien am Beispiel der Trennsäule P 130198 MN V DMEA G 3 mit einer Kapazität von 573 μMol .

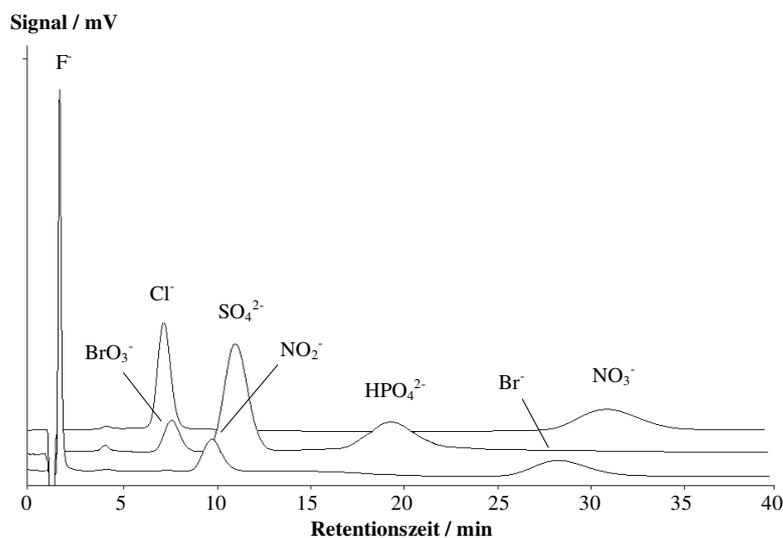


Abbildung 9-11.

Chromatogramme mit der Trennsäule P 130198 MN V DMEA G 3 ($Q = 573 \mu\text{Mol/Säule}$) als Beispiel für das Retentionsverhalten der untersuchten Trennsäulen unterschiedlicher Kapazität.

Für alle anderen Trennsäulen beobachtet man das gleiche Retentionsverhalten, wobei die Chromatogramme je nach Kapazität entweder gestaucht oder gedehnt werden.

Die aus der graphischen Auftragung ermittelten Geradensteigungen sind in Tabelle 9-12 dargestellt. Es wird deutlich, daß das Retentionsverhalten der untersuchten Analyten mit Ausnahme von Fluorid in völlig analoger Weise durch die Austauschkapazität Q beeinflusst wird.

Tabelle 9-12.

Steigungen der Regressionsgeraden in Abbildung 9-10 mit den zugehörigen Vertrauensintervallen bei einer Wahrscheinlichkeit von $P = 95\%$ und $n = 3$ Parallelbestimmungen.

Anion	Fluorid	Chlorid	Bromat	Nitrit	Bromid	Nitrat	Sulfat	Phosphat
Steigung	0,749	0,987	0,988	1,010	1,021	1,029	1,027	1,033
Vertrauensintervall (95;3)	0,062	0,010	0,014	0,020	0,032	0,074	0,066	0,052

Im Rahmen der Vertrauensintervalle ist kein signifikanter Unterschied in den Geradensteigungen der mono- und auch multivalenten Anionen festzustellen. Lediglich für Fluorid findet man aufgrund der obigen Überlegungen einen niedrigeren Wert.

Die Ergebnisse dieses Ein-Faktor-zur-Zeit-Experimentes stehen im Widerspruch zu denen des faktoriellen Versuchsplanes (Kapitel 9.2.1), wo für höher geladene Analyten ein stärkerer Einfluß der Kapazität auf k' festgestellt werden konnte. Im vorliegenden Fall kann das Retentionsmodell zwar angewendet werden, was sich in der sehr guten Linearität der Meßwerte widerspiegelt, liefert jedoch Ergebnisse, die den zugrunde liegenden theoretischen Überlegungen nicht entsprechen.

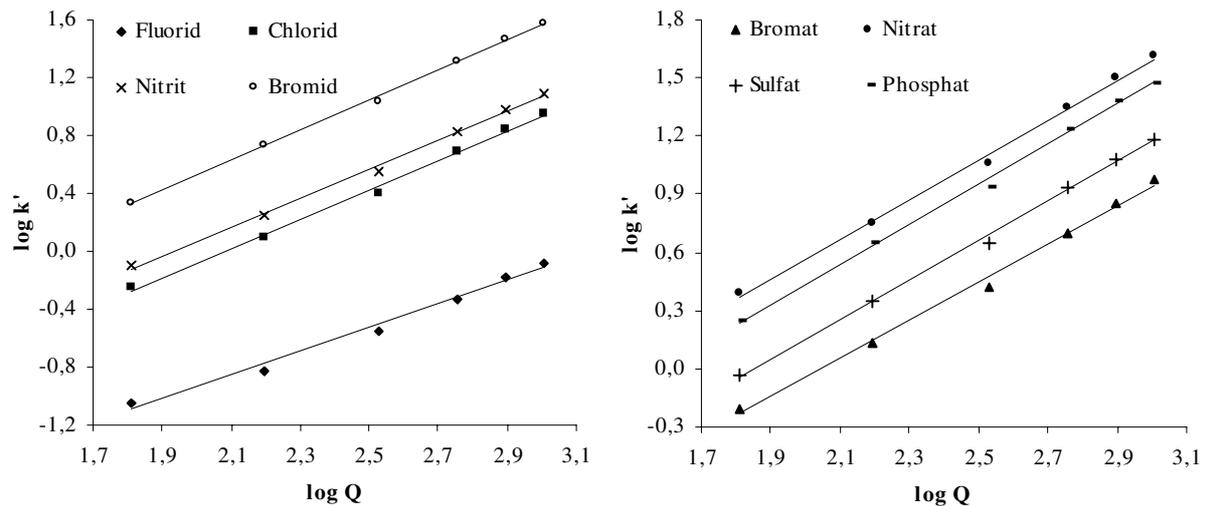
Es liegt daher zum einen der Verdacht nahe, daß die Einstellung der Kapazitäten durch Mischen bei der vorliegenden Fragestellung trotz der positiven Ergebnisse aus Kapitel 7.3 einen Einfluß auf das Selektivitätsverhalten der untersuchten Packungsmaterialien besitzt.

Ein anderer Erklärungsansatz ist das Elutionssystem selbst. Die bisherigen Ergebnisse haben gezeigt, daß die Elution der multivalenten Analyten besonders stark durch die Hydroxid- und Carbonat-Anteile der Eluenten beeinflusst wird. Bei den Anionen Sulfat und Phosphat ist zudem eine Änderung der Wirkung dieser Eluentenkomponenten mit der Kapazität zu verzeichnen (vergl. Tabelle 9-8), wobei die Wirkung des Hydroxid-Anteils mit sinkender Kapazität zu Ungunsten der Carbonat-Wirkung zunimmt.

Daraus folgt die Überlegung, daß ein eventuell vorhandener Einfluß der Kapazität auf die relative Retention der multivalenten Analyten den monovalenten in Abhängigkeit von der Kapazität durch die gegenläufigen Wirkungen der Hydroxid- und der Carbonat-Komponenten verdeckt werden könnte.

Um dies zu überprüfen, werden die Untersuchungen mit einem binären Eluenten wiederholt, der nur die monovalenten Komponenten Perchlorat und Hydroxid enthält. Es wird eine Zusammensetzung der mobilen Phase von 0,4 mMol/kg Perchlorsäure und 75 mMol/kg NaOH gewählt. Alle anderen chromatographischen Bedingungen entsprechen Tabelle 9-11.

Die Ergebnisse dieser zweiten Meßreihe sind in Abbildung 9-12 in Form der doppelt logarithmischen Auftragung gemäß Gleichung 2-19 dargestellt. Bis auf die unterschiedlichen absoluten Werte für $\log k'$ sind die Ergebnisse bei Anwendung des binären Eluenten identisch zu den unter Einsatz des ternären Elutionssystems ermittelten Werten (Abbildung 9-10). Wiederum werden die multivalenten Anionen Sulfat und Phosphat in gleicher Weise durch die Kapazität beeinflusst wie die monovalenten Analyten. Auch hier ergeben sich nur für Fluorid Unterschiede zu den anderen Analyten.

**Abbildung 9-12.**

Abhängigkeit der Retentionsfaktoren k' von der Austauschkapazität Q der verwendeten Trennsäulen bei einer konstanten Eluentenzusammensetzung von 0,4 mMol/kg HClO_4 und 75 mMol/kg NaOH . Weitere chromatographische Bedingungen siehe Tabelle 9-11.

Vergleicht man die korrespondierenden Geradensteigungen (Tabelle 9-13) mit den Ergebnissen für das ternäre Elutionssystem (Tabelle 9-12), so stellt man unter Berücksichtigung der Vertrauensintervalle fest, daß die Werte nicht signifikant verschieden sind.

Tabelle 9-13.

Steigungen der Regressionsgeraden in Abbildung 9-12 mit den zugehörigen Vertrauensintervallen bei einer Wahrscheinlichkeit von $P = 95\%$ und $n = 3$ Parallelbestimmungen.

Anion	Fluorid	Chlorid	Bromat	Nitrit	Bromid	Nitrat	Sulfat	Phosphat
Steigung	0,818	1,012	0,987	0,999	1,041	1,032	1,021	1,036
Vertrauensintervall (95;3)	0,057	0,013	0,021	0,023	0,030	0,061	0,055	0,051

Da auch bei Anwendung eines binären Elutionssystems die Wirkung der Austauschkapazität Q auf das Retentionsverhalten der mono- und multivalenten Analyten gleich ist, müßten an dieser Stelle Untersuchungen mit einem monoanionischen Eluenten durchgeführt werden. Aufgrund der teilweise sehr hohen Austauschkapazitäten der verwendeten Trennsäulen muß auch dieser Eluent auf Perchlorat basieren. Allerdings kann dann keine Leitfähigkeitsdetektion mehr durchgeführt werden.

Bei direkter UV-Detektion, die bei reinen Perchlorat-Lösungen unterhalb von $\text{pH} = 10$ möglich sind, können allerdings die multivalenten Analyten Sulfat und Phosphat nicht erfaßt werden [88]. Wendet man das von Petzold etablierte Perchlorat-Phthalat-Elutionssystem an [97], können aufgrund der indirekten UV-Detektion auch Sulfat und Phosphat detektiert werden. Allerdings ist durch den Phthalat-Zusatz eine weitere, zum Teil divalente Eluent-Spezies vorhanden, so daß dann kein streng monoanionischer Eluent mehr vorliegt.

Dennoch muß bezweifelt werden, ob mit den vorhandenen Packungsmaterialien und unter Verwendung eines rein monoanionischen und monovalenten Elutionssystems wirklich andere Ergebnisse erhalten werden. Wahrscheinlicher ist, daß das Einstellen der Austauschkapazitäten der verwendeten Austauscher selbst für die beobachteten Phänomene verantwortlich ist. Um dies zu überprüfen, müssen direkt funktionalisierte Packungsmaterialien eingesetzt werden, was im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit der Basispolymere nicht durchgeführt werden kann.

9.2.3 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluß der Austauschkapazität auf das Retentionsverhalten von Anionenaustauschern für die HPLC zeigen ein inhomogenes Bild.

Die mit Hilfe der experimentellen Versuchsplanung untersuchten, direkt funktionalisierten Trennsäulen mit einer Kapazitätsdifferenz von 140 μMol zeigen unter Vergleichsbedingungen ein unterschiedliches Selektivitätsverhalten, das über die durch die verschiedenen Kapazitäten verursachten Differenzen in den Retentionsfaktoren hinausgeht. Während die relative Retention der monovalenten Analyten zueinander durch die Kapazität nicht beeinflußt wird, beobachtet man für die höher geladenen Anionen Sulfat und Phosphat einen stärkeren Effekt von Q auf k' . Dies ist nach dem klassischen Retentionsmodell für die Anionenchromatographie auch zu erwarten. Die wesentlich interessantere Frage, ob auch bei den monovalenten Anionen Änderungen in den Selektivitäten zueinander auftreten, kann anhand des experimentellen Versuchsplanes nicht beantwortet werden, da das betrachtete Kapazitätsintervall zu klein ist.

Die Ergebnisse der statistischen Auswertung der Meßdaten mittels einfaktorieller Varianzanalyse zeigen, daß sich das unterschiedliche Retentionsverhalten der beiden Trennsäulen im Gegensatz zu Kapitel 9.1 nicht konsequent durch unterschiedliche Wirkungen der Eluentenkomponenten erklären lassen. Während sich für die Analyten Sulfat, Phosphat und Fluorid Unterschiede in den Hydroxid- und Carbonat-Wirkungen ergeben, stellt man für alle anderen Analyten keine Veränderungen fest, wobei insbesondere die Perchlorat-Wirkung generell keinen Veränderungen unterworfen ist.

Mit Hilfe der nachfolgenden Ein-Faktor-zur-Zeit-Experimente, die einen Kapazitätsbereich von 65 bis 1015 μMol pro Trennsäule umfassen und sich am klassischen Retentionsmodell orientieren, sollte sich auch der eventuelle Einfluß der Austauschkapazität auf das Selektivitätsverhalten der monovalenten Analyten sichtbar machen lassen. Für diese Versuche werden Trennsäulen verwendet, deren Austauschkapazität durch Mischen eines extrem hochkapazitiven Materials mit dem unfunktionalisierten Basismaterial eingestellt wird.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zeigen, daß sich das Retentionsmodell zwar prinzipiell anwenden läßt, da man eine sehr gute Linearität in der doppelt logarithmischen Auftragung $\log k'$ versus $\log Q$ beobachtet. Allerdings kann festgestellt werden, daß sich die relative Retention der untersuchten Anionen zueinander nicht verändern. Für die multivalenten Analyten ergeben sich unter Anwendung zweier verschiedener Elutionssysteme die gleichen Geradensteigungen wie für die monovalenten Analyten, was im Widerspruch zu den aus dem Retentionsmodell abgeleiteten Konsequenzen steht.

Während die Ergebnisse der experimentellen Versuchsplanung zumindest im Rahmen des untersuchten Kapazitätsintervalls sinnvoll erscheinen, sind die Resultate der Ein-Faktor-zur-Zeit-Experimente sehr fragwürdig. Wie schon bei den Ergebnissen der Mischexperimente mit dem Polymer P 150497 (vergl. Kapitel 7.2) stellt sich die Frage, ob die durch Titration unter Gleichgewichtsbedingungen bestimmte makroskopische Kapazität bei den gemischten Materialien geeignet ist, die tatsächlich zur Verfügung stehenden Austauschplätze korrekt zu beschreiben. Daneben ist auch fraglich, ob die Austauschkapazität Q homogen über die Säule verteilt ist oder Zonen hoher und niedriger Kapazität vorliegen. Erschwerend kommt hinzu, daß sich das Phasenvolumenverhältnis Φ von stationärer und mobiler Phase gerade bei den angemischten Materialien mit hoher Kapazitätsdifferenz drastisch unterscheiden kann. Ein konstantes Phasenvolumenverhältnis für alle zu verwendenden Trennsäulen ist aber eine grundlegende Voraussetzung dafür, daß der Einfluß der Austauschkapazität unter konstanten Elutionsbedingungen korrekt ermittelt werden kann.

Aus diesen Überlegungen folgt, daß die Ein-Faktor-zur-Zeit-Experimente bezüglich der Austauschkapazität mit Trennsäulen wiederholt werden müssen, die direkt funktionalisiert werden, wie dies von Klingenberg für Kationenaustauscher durchgeführt wurde [23]. Dann sollte sich der Einfluß von Q auf das Selektivitätsverhalten von Anionenaustauschern für die HPLC korrekt beschreiben lassen.

9.3 Einfluß der Polarität der funktionellen Gruppe auf das Retentionsverhalten

Wie bereits in Kapitel 3.5 diskutiert, übt die chemische Natur der funktionellen Gruppe einen bedeutenden Einfluß auf das Trennverhalten von Ionenaustauschern für die HPLC aus. Gerade im Bereich der Anionenchromatographie bestehen bei den normalerweise verwendeten quartären Ammoniumgruppen sehr vielfältige Möglichkeiten der Substitution des Stickstoffatoms, wobei Parameter wie die Kettenlänge und Struktur der Alkylreste sowie deren Polarität variiert werden können.

Nach den Betrachtungen in Kapitel 3.5.1 bietet die Variation der Polarität der funktionellen Gruppe größere Möglichkeiten der Manipulation des Retentionsverhaltens von Anionenaustauschern als dies etwa durch unterschiedlich strukturierte Alkylreste möglich ist. Demzufolge ist die Polarität ein essentieller Bestandteil Baukasten-Systems zur Entwicklung neuer stationärer Phasen für die Anionenchromatographie.

Bisher wurden zu dieser Fragestellung nur wenige Untersuchungen durchgeführt, wobei die Einordnung der Ergebnisse vor allem dadurch erschwert wird, daß verschiedene Basismaterialien eingesetzt wurden. Von Barron et al. wurden oberflächenfunktionalisierte (chloromethylierte) Packungsmaterialien mit unterschiedlich polaren Funktionalitäten auf XAD-Basis untersucht [118], wobei die Ergebnisse aber keinen eindeutigen Einfluß der Polarität der quartären Ammonium-Gruppen erkennen lassen.

In den Arbeiten von Slingsby et al. wurden auch multivalente Analyten wie Sulfat und Phosphat untersucht [122]. Allerdings kamen stark alkalische Carbonat- und Hydroxid-Eluenten zum Einsatz, wobei als stationäre Phasen pelliculare Anionenaustauscher verwendet wurden. Dabei konnte gezeigt werden, daß sich aufgrund der mit der Polarität der funktionellen Gruppen zunehmenden Hydroxid-Selektivität [21] die Retentionszeiten der Analyten drastisch verkürzen (vergl. Abbildung 3-24). Saure oder neutrale Eluenten auf der Basis organischer Carbonsäuren wurden von Slingsby et al. nicht untersucht.

Das Elutionssystem besitzt nach den bisher durchgeführten Untersuchungen einen entscheidenden Einfluß darauf, ob sich das Retentionsverhalten von Anionen durch die Polarität der funktionellen Gruppe verändern läßt. Da bislang keine Versuche mit alkalischen und neutralen bis schwach sauren Eluenten durchgeführt wurden, die auf nur ein Basismaterial zurückgreifen, ergibt sich daraus die Aufgabenstellung für die folgenden Untersuchungen. Es werden Trennsäulen betrachtet, die sich ausgehend vom gleichen Polymer-Grundgerüst nur durch die Polarität der funktionellen Gruppe unterscheiden, die durch die Zahl der Hydroxyethyl-Substituenten am quartären Stickstoff gesteuert werden kann. Abbildung 9-13 zeigt die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Funktionalitäten.

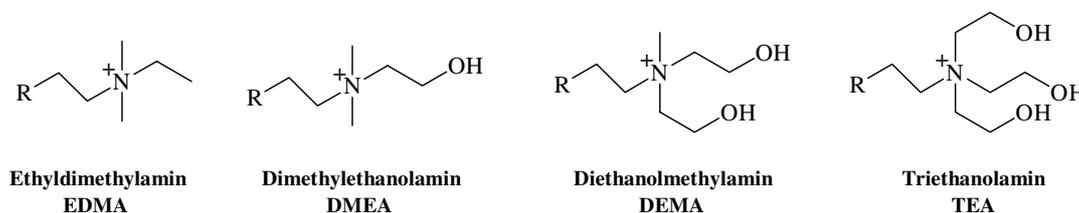


Abbildung 9-13.

Strukturen der in diesem Abschnitt verwendeten funktionellen Gruppen zur Untersuchung des Einflusses der Polarität der funktionellen Gruppe auf das Retentionsverhalten.

Eine weitere wichtige Voraussetzung für eine solche Versuchsreihe ist zudem, daß sich die Kapazitäten der Trennmaterialien nur marginal unterscheiden dürfen, was bei den bisher bekannten Untersuchungen, wo prozentuale Abweichungen der Kapazitäten von über 20 % auftraten [122], nicht gegeben war.

9.3.1 Planung der Experimente

Zur Herstellung der benötigten Packungsmaterialien kann die direkte Synthese oder das Konzept der inerten Verdünnung angewendet werden. Aufgrund der Ergebnisse des vorausgehenden Kapitels 9.2 wäre eine direkte Synthese zwar vorzuziehen, ist aber aufgrund der stark unterschiedlichen Reaktivitäten der einzusetzenden Amine sehr zeit- und vor allem materialaufwendig.

Da die Verfügbarkeit der Basispolymere im Rahmen dieser Arbeit sehr limitiert ist, werden die benötigten Packungsmaterialien daher durch inerte Verdünnung hochkapazitiver Materialien hergestellt. Zum Einsatz kommen dabei die Anionenaustauscher auf der Basis des Polymers P 130198 MN IV, welches mit 6-Brom-1-Hexen alkyliert wurde (vergl. Kapitel 6.3.2). Nach den anschließenden Umsetzungen mit den entsprechenden Aminen ergeben sich die in Tabelle 9-14 dargestellten Austauschkapazitäten der Ausgangsmaterialien. Die Tabelle zeigt außerdem die Mischungsverhältnisse und Kapazitäten der meßfertigen Trennsäulen.

Tabelle 9-14.

Ausgangsmaterialien* und Mischungsverhältnisse für die in diesem Abschnitt verwendeten Trennsäulen. Die Gesamtmenge der auf eine Kapazität von 125 $\mu\text{Mol/g}$ angemischten Materialien beträgt jeweils 1,20 g.

Bezeichnung	Kapazität des Basismaterials* / $\mu\text{Mol/g}$	Basismaterial / %	Rohpolymer P 130198 / %	Kapazität / $\mu\text{Mol/Säule}$
P 130198 MN IV G I EDMA	688	21,81	78,19	112
P 130198 MN IV G I DMEA	646	23,22	76,78	104
P 130198 MN IV G I DEMA	573	26,17	73,83	107
P 130198 MN IV G I TEA	194	77,20	22,80	104

* vergl. Kapitel 6.3.2, Tabelle 6-21

Um die Ausgangsbedingungen für alle Packungsmaterialien anzugleichen, wurde auch das Polymer P 130198 MN IV TEA mit der niedrigsten Kapazität ($Q = 194 \mu\text{Mol/g}$) verdünnt. Die meßfertigen Trennsäulen besitzen sehr ähnliche Kapazitäten. Die Abweichung vom Gesamtmittelwert 107 μMol beträgt maximal nur 3,7 %. Die Trennsäulen haben zudem um den Faktor 3 bis 4 höhere Kapazitäten als die bislang für solche Fragestellungen eingesetzten Packungsmaterialien [118,122]. Dies läßt erwarten, daß aufgrund der höheren Anzahl an funktionellen Gruppen möglicherweise ausgeprägtere Effekte auftreten als bisher in der Literatur beschrieben.

Die Charakterisierung des Retentionsverhaltens erfolgt zunächst mit Hilfe der Ein-Faktor-zur-Zeit-Methode, bei der die Polarität der funktionellen Gruppen die einzige Variable ist. Das Trennverhalten der vier Packungsmaterialien wird unter konstanten Elutionsbedingungen untersucht, wobei zum einen ein alkalisches Elutionssystem auf der Basis von NaOH und Na_2CO_3 zum Einsatz kommt, andererseits auch schwach saure mobilen Phasen verwendet werden, die sich von organischen Carbonsäuren ableiten.

Anschließend erfolgt eine Untersuchung der vier Packungsmaterialien mit Hilfe eines experimentellen Versuchsplanes. Die Variablen sind in diesem Fall nicht nur die Polarität der funktionellen Gruppen, sondern auch die Zusammensetzung der mobilen Phase. Als Eluenten werden dabei NaOH- Na_2CO_3 -Gemische eingesetzt. Wie in den vorausgehenden Kapiteln kann so ermittelt werden, wie stark sich die unterschiedlichen Polaritäten im Vergleich zur Variation des Elutionssystems auf die Retention auswirken. Durch die auf die einzelnen Trennsäulen bezogenen einfaktoriellem Varianzanalysen kann zudem geprüft werden, ob sich Veränderungen in der Wirkung der Eluentenkomponenten auf die Elution der Analyten ergeben. Die Hydroxid-Selektivität der stärker polaren funktionellen Gruppen sollte sich dabei in einer steigenden Hydroxid-Wirkung bemerkbar machen.

9.3.2 Ein-Faktor-zur-Zeit-Experimente

Für die Ein-Faktor-zur-Zeit-Untersuchungen werden drei verschiedene Elutionssysteme eingesetzt, die im Hinblick auf die in der Literatur eingesetzten mobilen Phasen ausgewählt werden [118,122]. Tabelle 9-15 stellt die chromatographischen Bedingungen zusammen.

Tabelle 9-15.

Gegenüberstellung der für den direkten Vergleich der funktionellen Gruppen verwendeten Elutionssysteme.

Parameter	Eluent 1	Eluent 2	Eluent 3
Komponente 1	20 mMol/kg Na ₂ CO ₃	1 mMol/kg Phthalsäure	1 mMol/kg 4-Hydroxybenzoesäure
Komponente 2	100 mMol/kg NaOH	10 % v/v Aceton	-----
pH-Wert	ca. 13	5 (mit NaOH)	5 (mit NaOH)
Flußrate / mL/min	1	1	1
Detektion	LF nach chem. Supp.	LF ohne Suppression	LF ohne Suppression
Grundleitfähigkeit / μ S/cm	30	120	325
Meßbereich / μ S/cm	100	200	500
Fullscale / μ S/cm	20	1	1
Injektionsvolumen / μ L	100	100	100
Analyten	Jeweils 20 mg/kg F ⁻ , Cl ⁻ , BrO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻		

Für jeden Analyten werden pro Trennsäule und Elutionssystem drei Parallelbestimmungen durchgeführt. Zielgröße ist die Retentionszeit der untersuchten Analyten. Um die leichten Differenzen der Austauschkapazitäten zu korrigieren und das Selektivitätsverhalten der Packungsmaterialien zu verdeutlichen, werden zusätzlich die auf Chlorid normierten Retentionszeiten diskutiert.

Auf eine Darstellung von Chromatogrammen wird in diesem Abschnitt verzichtet, da der überwiegende Anteil der Retentionsdaten aufgrund der mäßigen Trennleistung der verwendeten Trennmaterialien in Einzelmessungen bestimmt werden muß.

9.3.2.1 Carbonat-Hydroxid-Elutionssystem (Eluent 1)

Als erste mobile Phase wird das stark alkalische Elutionssystem bestehend aus 20 mMol/kg Na₂CO₃ und 100 mMol/kg NaOH eingesetzt. Abbildung 9-14 stellt die ermittelten Retentionszeiten und die relative Retention bezogen auf Chlorid gegenüber.

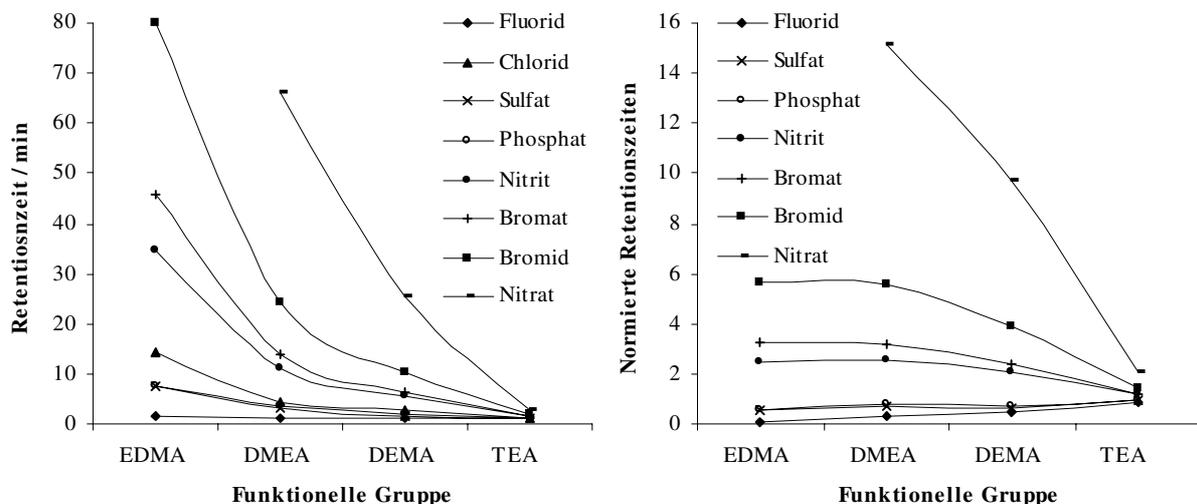


Abbildung 9-14.

Retentionszeiten (links) und relative Retention bezüglich Chlorid (rechts) der untersuchten Analyten als Funktion der Polarität der funktionellen Gruppen bei Verwendung eines Elutionssystems aus 20 mMol/kg Na₂CO₃ und 100 mMol/kg NaOH. Weitere chromatographische Bedingungen siehe Tabelle 9-15.

Betrachtet man zunächst die Retentionszeiten der acht untersuchten Analyten, so stellt man fest, daß sich die Elution aller Anionen drastisch verkürzt, wenn die Polarität der funktionellen Gruppe steigt. Besonders drastisch sind die Auswirkungen für die weichen und polarisierbaren Analyten Bromid und Nitrat, wobei letzteres auch nach über 120 Minuten nicht von der Trennsäule P 130198 MN IV G I EDMA eluiert. Beim Material P 130198 MN IV G I TEA eluieren unter den gegebenen Bedingungen praktisch alle Analyten im Totvolumen der Trennsäule.

Die Elution der hochgeladenen bzw. stark hydratisierten Anionen Fluorid, Sulfat und Phosphat wird nur geringfügig durch die Polarität der funktionellen Gruppe beeinflusst. Für Fluorid ist keine Abhängigkeit von der Funktionalität erkennbar, da dessen Retentionszeit aufgrund der generell geringen Wechselwirkung mit der stationären Phase praktisch nur über die Austauschkapazität gesteuert werden kann.

Bei den mittelpolaren Anionen Chlorid, Nitrit und Bromat steigt der Einfluß der Polarität auf die Verkürzung der Retentionszeiten in dieser Reihenfolge, was darauf hinweist, daß die Polarisierbarkeit dieser Analyten zunimmt bzw. die Hydratisierung abnimmt.

Die Abnahme der Retentionszeiten ist um so größer, je weicher und unpolarer die Charakteristik der Analyten ist. Daher setzt sich dieser Trend beim Bromid und Nitrat fort, die einer extrem starken Variation der Retentionszeiten mit der Polarität der funktionellen Gruppen unterworfen sind.

Da die Hydratisierung der Analyten konstant ist, muß die Ursache für den Gang der Retentionszeiten in der Hydratisierung der funktionellen Gruppen begründet sein. Diese nimmt mit steigender Anzahl der Hydroxyethyl-Substituenten zu. Da die EDMA-Gruppe, vom positiven quartären Stickstoffatom abgesehen, nur unpolare Substituenten trägt, ist ihre Hydratisierung wesentlich geringer als etwa die der TEA-Funktionalität. Die Hydratisierung der funktionellen Gruppen hat nun ihrerseits einen starken Einfluß auf die Stärke der Wechselwirkung mit den Analyten. Nähert sich ein hydratisierter Analyt der funktionellen Gruppe, so können beide Reaktionspartner erst dann vollständig miteinander wechselwirken, wenn beide Hydrathüllen durchbrochen werden, so daß sich ein (neutrales) Ionenpaar bilden kann. Je größer und organisierter bei einem gegebenen Analyten die Solvathülle der funktionellen Gruppe ist, desto geringer wird die Wechselwirkung ausfallen, was in sinkenden Retentionszeiten resultiert. Somit wird ersichtlich, daß der Einfluß der Polarität der funktionellen Gruppen auf die Retention der unpolaren, wenig hydratisierten Anionen wie Nitrat sehr groß sein muß, da diese zu starken Wechselwirkungen mit den Funktionalitäten fähig sind. Hoch hydratisierte Anionen wie Sulfat, die zudem noch mehrere Ladungen tragen, werden daher weniger stark durch die Polarität der funktionellen Gruppen beeinflusst, weil ihrer Wechselwirkung mit den quartären Ammonium-Gruppen ohnehin geringer ist.

Diese Überlegungen spiegeln sich auch in dem exponentiellen Abfall der Retentionszeiten mit der Zunahme der Polarität der funktionellen Gruppen wieder. Der Verlauf der Kurven kann als Hinweis darauf gewertet werden, daß sich die Wechselwirkungsenthalpien oder Sorptionswärmen ΔH_{Ad} verringern, wenn die Polarität und damit die Hydratisierung der funktionellen Gruppen ansteigt.

Die normierten Retentionszeiten (Abbildung 9-14, rechts) zeigen einen uneinheitlichen Trend, der sich aber anhand der Retentionsreihenfolge erklären läßt. Die relative Retention der vor dem Chlorid eluierenden Analyten steigt an, weil sich ihre absolute Retention weniger stark verringert als die des Chlorids und sich die normierten Retentionszeiten als Quotient $t_R(\text{Analyt})/t_R(\text{Chlorid})$ berechnen. Dementsprechend verringern sich die normierten Retentionszeiten derjenigen Analyten, bei denen die Elution stärker von der Polarität der funktionellen Gruppen beeinflusst wird als diejenige des Chlorids.

Bei Verwendung eines stark alkalischen Eluenten übt die Polarität der funktionellen Gruppe einen deutlichen Einfluß auf die Elution der untersuchten Anionen aus, wobei aber keine Änderungen in der Retentionsreihenfolge auftreten. Die Ergebnisse decken sich im wesentlichen mit den Literaturdaten für pellikulare Packungsmaterialien und dem Begriff der Hydroxid-Selektivität (vergl. Kapitel 3.5.1.3), wobei auf die Unterschiede in Abschnitt 9.3.2.4 eingegangen wird.

9.3.2.2 Phthalat-Eluent (Eluent 2)

Als zweite mobile Phase kommt ein Elutionssystem auf der Basis von Phthalsäure zum Einsatz, das in dieser Form als Standard-Eluent für die kommerzielle Trennsäule PRP-X-100 der Firma Hamilton verwendet wird [128]. Die Phthalat-Konzentration beträgt 1 mMol/kg (pH-Wert = 5 mit NaOH), wobei 10 % v/v Aceton als Modifier dienen. Bei diesem pH-Wert liegt die Phthalsäure zu etwa 71,5 % als einwertiges Hydrogenphthalat und zu 28 % als zweiwertiges Phthalat vor, woraus sich eine effektive Ladung des Eluenten von $z = -1,28$ berechnet [64,117]. Phosphat liegt bei pH = 5 überwiegend als einfach negativ geladenes H_2PO_4^- vor, welches im Totvolumen der Trennsäule eluiert. Daher kann dieser Analyt nicht in die Untersuchungen einbezogen werden.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Abbildung 9-15 zusammengestellt.

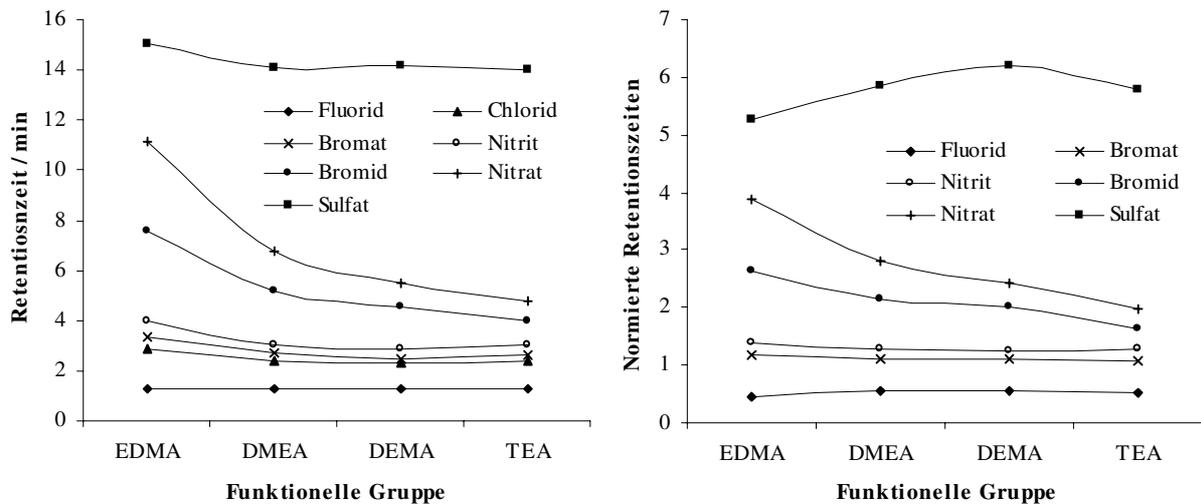


Abbildung 9-15.

Retentionszeiten (links) und relative Retention bezüglich Chlorid (rechts) der untersuchten Analyten als Funktion der Polarität der funktionellen Gruppen bei Verwendung eines Elutionssystems aus 1 mMol/kg Phthalsäure (pH = 5 mit NaOH) und 10 % v/v Aceton als Modifier. Weitere chromatographische Bedingungen siehe Tabelle 9-15.

Bei Betrachtung der absoluten Retentionszeiten ist ein ähnlicher Trend zu beobachten wie bei Verwendung des Hydroxid-Carbonat-Elutionssystems (vergl. Abbildung 9-14), allerdings wesentlich weniger ausgeprägt, was anhand der absoluten Werte für t_R deutlich wird. Während in Abbildung 9-14 die höchsten Retentionszeiten über 120 Minuten betragen, liegen sie mit dem Phthalat-Eluenten in jedem Fall unter 16 Minuten. Auch die Retentionsreihenfolge hat sich geändert. Sie entspricht übrigen derjenigen, die für die Trennsäule PRP-X-100 beobachtet wird [128]. Die hier erhaltenen relativ kurzen Retentionszeiten sind ein Hinweis darauf, daß oberflächenfunktionalisierte Packungsmaterialien auf PS-DVB-Basis scheinbar besser mit aromatischen Carbonsäuren eluiert werden können als mit Carbonat-Puffern oder NaOH.

Auch im vorliegenden Fall werden die weichen, wenig hydratisierten Anionen Bromid und Nitrat am stärksten durch die Polarität der funktionellen Gruppen beeinflusst. Bei allen anderen Analyten sind die Effekte deutlich geringer. Für Nitrit und Bromat beobachtet man sogar ein leichtes Ansteigen der Retentionszeiten auf der Trennsäule mit TEA-Funktionalität, was aber im Rahmen der Meßunsicherheit vernachlässigt werden kann.

Die relativen Retentionszeiten bezogen auf Chlorid nehmen für alle Analyten kontinuierlich mit zunehmender Polarität der funktionellen Gruppen ab. Ausnahmen sind Fluorid und Sulfat. Für das Fluorid kann die Erklärung gemäß Kapitel 9.3.2.1 erfolgen, da es vor dem Chlorid eluiert. Beim Sulfat

beobachtet man zunächst einen Anstieg der relativen Retention mit der Polarität der funktionellen Gruppen. Für die TEA-Trennsäule kehrt sich dieser Trend wieder um. In der Literatur findet man einen Hinweis auf eine höhere Affinität von multivalenten und stark hydratisierten Anionen wie Sulfat zu mittelpolaren funktionellen Gruppen [178]. Möglicherweise ist die Wechselwirkung des Sulfats gerade bei den mittelpolaren funktionellen Gruppen DMEA und DEMA besonders hoch, während die TEA-Funktionalität schon so stark hydratisiert vorliegt, daß die Sorptionsenthalpie wieder geringer wird.

Versucht man, die Ergebnisse aus Abbildung 9-15 im Sinne des Begriffes Hydroxid-Selektivität zu deuten [21], so wird ersichtlich, daß die Konzentration der Hydroxid-Ionen in der mobilen Phase einen wesentlichen Anteil daran hat, wie stark sich die Polarität der funktionellen Gruppen auf die Elution der Analyten auswirkt. Bei Anwendung des stark alkalischen Elutionssystems ($\text{pH} = 13$) liegen in der mobilen Phase 10^{-1} Mol/kg Hydroxid-Ionen vor, wobei deren Konzentration für den Phthalat-Eluenten ($\text{pH} = 5$) mit 10^{-9} Mol/kg um 8 Größenordnungen geringer ist. Geht man davon aus, daß die Elutionskraft des stark hydratisierten Hydroxid-Ions mit zunehmender Polarität der funktionellen Gruppe zunimmt, so werden die beobachteten, großen Unterschiede zwischen beiden Elutionssystemen verständlich.

9.3.2.3 4-Hydroxybenzoat-Eluent (Eluent 3)

Als drittes Elutionssystem wird 4-Hydroxybenzoesäure mit einer Konzentration von 1 mMol/kg bei $\text{pH} = 5$ verwendet. Diese mobile Phase erlaubt den Vergleich mit den Ergebnissen der Untersuchungen von Barron et al., die für die Elution von Anionenaustauschern auf XAD-Basis Benzoesäure einsetzen [118]. Auch bei dieser mobilen Phase eluiert Phosphat aufgrund seines Vorliegens als H_2PO_4^- im Totvolumen der Trennsäulen, so daß es nicht mit in die Untersuchungen einbezogen werden kann.

Abbildung 6-16 stellt graphisch die ermittelten absoluten und normierten Retentionszeiten unter Anwendung des 4-Hydroxybenzoat-Eluenten dar.

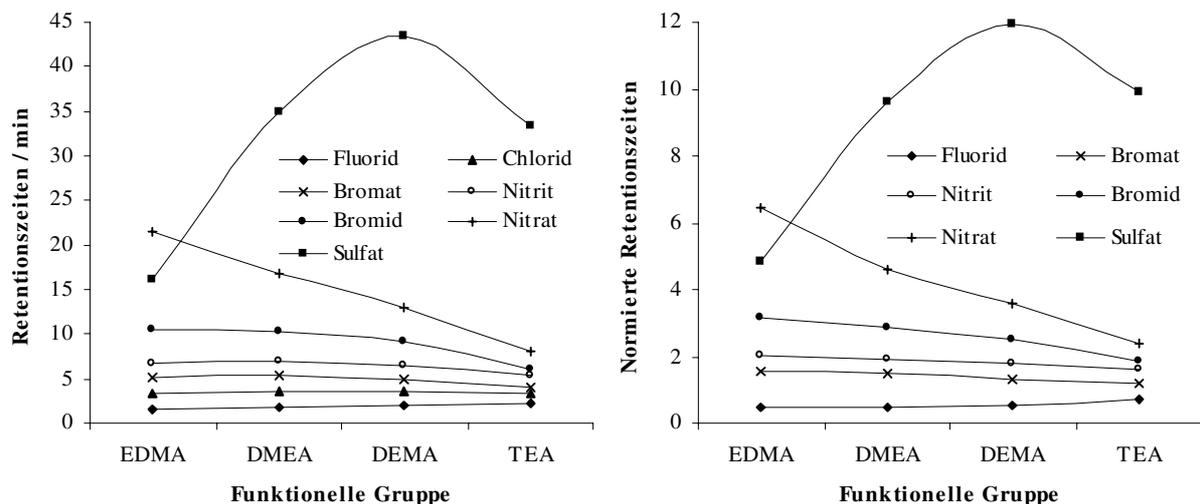


Abbildung 9-16.

Retentionszeiten (links) und relative Retention bezüglich Chlorid (rechts) der untersuchten Analyten als Funktion der Polarität der funktionellen Gruppen bei Verwendung eines Elutionssystems aus 1 mMol/kg 4-Hydroxybenzoesäure ($\text{pH} = 5$ mit NaOH). Weitere chromatographische Bedingungen siehe Tabelle 9-15.

Für die einwertigen Analyten können ähnliche Effekte beobachtet werden wie bei Verwendung des Phthalat-Eluenten. Allerdings ist die Verkürzung der absoluten Retentionszeiten (Abbildung 9-16, links) für die Anionen Chlorid, Nitrit und Bromat mit steigender Polarität der funktionellen Gruppe

nur sehr gering. Lediglich beim Übergang von der DEMA- zur TEA-Funktionalität zeigt sich eine leichte Verkürzung der Retentionszeiten.

Für die unpolaren und weniger stark hydratisierten Anionen Bromid und insbesondere Nitrat ist der Einfluß der zunehmenden Polarität der quartären Ammonium-Gruppen ausgeprägter. Beim Nitrat beobachtet man im vorliegenden Fall allerdings eine nahezu lineare Abnahme der Retentionszeiten.

Sehr stark auffällig ist das Retentionsverhalten des zweiwertigen Analyten Sulfat. Die Retentionszeiten und damit auch die Affinität des Sulfats zu den funktionellen Gruppen nimmt mit deren Polarität zunächst drastisch zu. Die Retentionszeiten steigen von 16 Minuten (EDMA-Gruppe) über 35 (DMEA) auf 43 Minuten bei der DEMA-Funktionalität an. Beim Übergang auf die TEA-Gruppe fällt die Retentionszeit wieder auf 33 Minuten ab. Damit unterscheidet sich das Retentionsverhalten des Sulfats deutlich von dem der monovalenten Anionen.

Die auf Chlorid normierten Retentionszeiten (Abbildung 9-16, rechts) entsprechen im wesentlichen dem Gang der absoluten Daten. Allerdings ist der Trend für die monovalenten Anionen deutlicher ausgeprägt. Lediglich für Fluorid steigen wie bei dem Phthalat-Eluenten (vergl. Abbildung 9-15) die normierten Retentionszeiten mit der Polarität der funktionellen Gruppe an, da seine Retentionszeit nicht durch die Funktionalitäten beeinflusst wird.

Vergleicht man die normierten Retentionszeiten der monovalenten Anionen für die beiden Eluenten auf der Basis aromatischer Carbonsäuren, so stellt man fest, daß das Selektivitätsverhalten nahezu identisch ist (vergl. Abbildungen 9-15 und 9-16, rechts). Der Verlauf der Kurven für die einwertigen Analyten ist fast deckungsgleich, wenn die Skalierung der Graphiken vernachlässigt wird.

Der beim divalenten Sulfat erkennbare Trend einer höheren Affinität zur den polaren funktionellen Gruppen ist beim 4-Hydroxybenzoat-Eluent deutlich stärker ausgeprägt als beim Phthalat-Elutionssystem. Unter Verwendung des 4-Hydroxybenzoat-Eluenten können die Trennsäulen mit DMEA- und DEMA-Funktionalität als ‚Sulfat-selektiv‘ bezeichnet werden, wobei allerdings zu beachten ist, daß in dieser mobilen Phase die Eluent-Ionen nur einfach negativ geladen sind. Beim Phthalat-Eluenten beträgt die effektive Ladung dagegen $z = -1,28$, was zu einer stärkeren eluierenden Wirkung für höher geladene Analyten führt.

Für das Retentionsverhalten des Sulfats unter Verwendung von aromatischen Carbonsäuren als mobile Phasen sind wahrscheinlich verschiedene, zum Teil gegenläufige Ursachen verantwortlich. Wird zunächst nur die Größe der untersuchten Funktionalitäten betrachtet, so nimmt diese vom EDMA- zum TEA-Material zu, da längere Alkylreste eingebaut werden. Dies sollte zu einer diffuseren Ladungsverteilung und zu einer geringeren Hydratisierung der quartären Ammonium-Gruppe führen, was sich für multivalente Anionen in einer beschleunigten Elution äußert, da die Elektroselectivität für höher geladene Analyten abnimmt [21].

Durch den Ersatz der unpolaren Alkyl- gegen Hydroxyethylgruppen nimmt jedoch die Polarität der funktionellen Gruppen zu. Aufgrund der OH-Gruppen sollten sich die hydrophilen Wechselwirkungen mit den Wassermolekülen in der mobilen Phase erhöhen, was sich in einer stärkeren und geordneteren Hydratisierung der polaren funktionellen Gruppen äußert. Für funktionelle Gruppen vom Typ II (DMEA) konnte dementsprechend schon frühzeitig eine höhere Selektivität von divalenten Anionen wie Sulfat beobachtet werden als für diejenigen vom Typ I (TMA) [178]. Berücksichtigt man zusätzlich, daß zwischen den Analyten und den funktionellen Gruppen hydrophobe oder hydrophile Wechselwirkungen auftreten können, wie sie ähnlich für Eluent- und Analyt-Ionen in Kapitel 8.3.1.7 konstatiert wurden, so wird die höhere Affinität des Sulfats zu den DMEA- und DEMA-Funktionalitäten verständlich. Die TEA-Gruppe scheint dagegen so stark hydratisiert zu sein, daß eine optimale Wechselwirkung nicht mehr zustande kommt, so daß die Retentionszeit für Sulfat wieder sinkt.

9.3.2.4 Vergleich mit Literaturdaten und Diskussion

Die Ergebnisse des vorangegangenen Abschnitts zeigen, daß sich die Polarität der funktionellen Gruppe zum Teil sehr drastisch auf das Retentionsverhalten der untersuchten mono- und divalenten Analyten auswirken kann. Das Ausmaß der Beeinflussung ist aber sehr stark abhängig vom verwendeten Elutionssystem.

Bei der Anwendung des stark alkalischen Elutionssystems (100 mMol/kg NaOH + 20 mMol/kg Na₂CO₃) wird eine drastische Verkürzung der Retentionszeiten für alle Analyten beobachtet, unabhängig von ihrer Ladung. Die Effekte sind für die unpolaren, weichen Analyten Bromid und Nitrat besonders ausgeprägt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen von Slingsby et al., die ähnliche Untersuchungen an pellicularen Latex-Austauschern durchführten [122], sind in Abbildung 9-17 dargestellt.

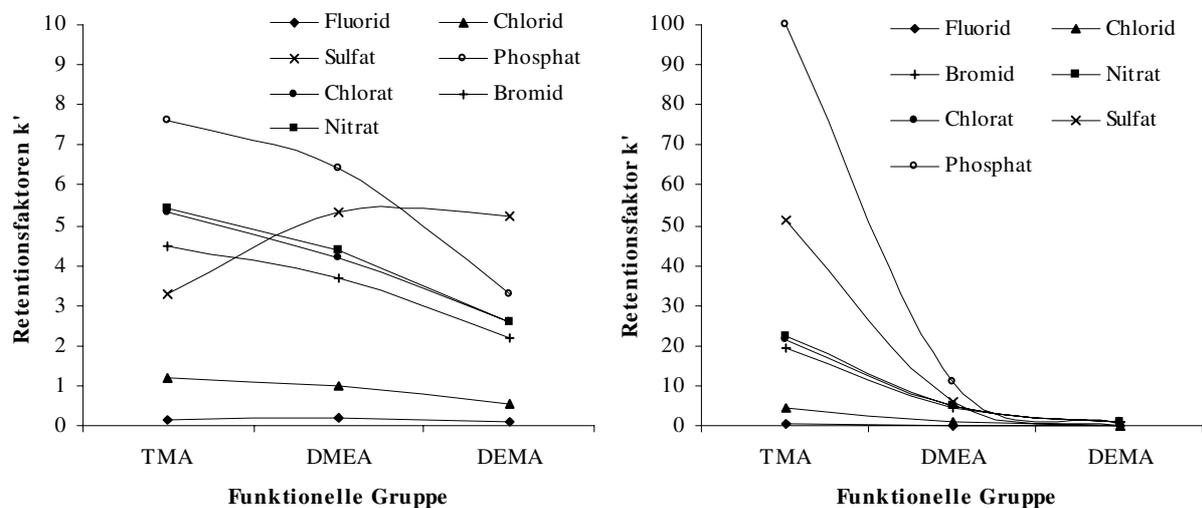


Abbildung 9-17.

Einfluß der Polarität der Alkylsubstituenten auf das Selektivitätsverhalten ausgesuchter Anionen bei Verwendung von pellicularen Anionenaustauschern [122]. Chromatographische Bedingungen: Trennsäulen: 250 x 4 mm ID; Kapazitäten: TMA = 17 µMol, DMEA = 15 µMol, TEA = 25 µMol.

Eluent links: 5 mMol/kg Na₂CO₃ (1 mL/min), Eluent rechts: 100 mMol/kg NaOH (1 mL/min); jeweils direkte Leitfähigkeitsdetektion nach chemischer Suppression.

Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse wird zum einen durch den völlig anderen Aufbau der Trennphasen eingeschränkt, zum anderen sind die Kapazitäten der verwendeten Austauscher um den Faktor 5 bis 7 geringer als in der vorliegenden Arbeit und unterliegen zudem größeren Diskrepanzen. Bei Verwendung des Carbonat-Eluenten kommt es für alle Analyten bis auf Sulfat zu einer Abnahme der Retentionsfaktoren mit steigender Polarität der funktionellen Gruppen. Es ist zu vermuten, daß sich dieser Trend in ähnlicher Weise bei dem nicht untersuchten TEA-Material fortsetzen wird. Im Gegensatz zu den Untersuchungen aus Kapitel 9.3.2.1 werden hier die multivalenten Analyten Sulfat und Phosphat stärker beeinflusst als die weichen, einwertigen Analyten Nitrat und Bromid. Das Retentionsverhalten des Sulfats ähnelt den Ergebnissen der Versuche unter Verwendung aromatischer Carbonsäuren als Eluenten (vergl. Kapitel 9.3.2.2 und 9.3.2.3), obwohl sowohl die Natur des Eluentens als auch der pH-Wert der mobilen Phase (ca. pH = 10) völlig unterschiedlich sind.

Offensichtlich wird die größere Affinität des Sulfats zu den funktionellen Gruppen höherer Polarität völlig unterdrückt, wenn sehr stark alkalische Eluenten verwendet werden (Abbildung 9-17, rechts). Beim Einsatz des NaOH-Eluenten (100 mMol/kg) verkürzen sich auch für Sulfat die Retentions-

faktoren mit der Polarität der funktionellen Gruppen, was durch die Hydroxid-Selektivität dieser Gruppen und die hohe Konzentration der OH⁻-Ionen (10⁻¹ Mol/kg) verursacht wird [21]. Die Daten von Slingsby et al. decken sich im wesentlichen mit den Ergebnissen dieser Arbeit (vergl. Kapitel 9.3.2.1). Ein großer Unterschied besteht allerdings darin, daß bei den hier verwendeten oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauschern der größte Effekt bei den weichen, polarisierbaren Anionen Bromid und Nitrat zu beobachten ist. Bei den von Slingsby et al. eingesetzten pellicularen Materialien verzeichnet man bei Anwendung des NaOH-Eluenten die stärkste Verminderung der Retentionszeiten bei den multivalenten Analyten Sulfat und Phosphat [122]. Dies zeigt, daß pelliculare Austauscher (unter Vernachlässigung der Austauschkapazität) ein völlig anderes Selektivitätsverhalten zeigen (können) als oberflächenfunktionalisierte Materialien. Bei den letzteren kommt es offenbar zu stärkeren Wechselwirkungen von polarisierbaren Analyten mit dem Polymer-Grundgerüst, die außerdem die unterschiedlichen Retentionsreihenfolgen erklären können.

Wendet man zum Vergleich der vier Trennsäulen unterschiedlicher Kapazität Eluenten an, die auf den Anionen aromatischer Carbonsäuren basieren, so beobachtet man für alle Analyten eine Abnahme der relativen Retention mit steigender Polarität der funktionellen Gruppen. Lediglich beim divalenten Sulfat steigt die Affinität bei beiden untersuchten Eluenten zunächst mit der Polarität an (DMEA und DEMA), um dann beim TEA-Material wieder zu fallen (vergl. Abbildungen 9-15 und 9-16).

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse können mit den Arbeiten von Barron et al. verglichen werden [118], die ähnliche Untersuchungen an oberflächenfunktionalisierten XAD-Harzen durchführten. Allerdings wurden nur monovalente Anionen untersucht. Die Ergebnisse von Barron et al. sind in Abbildung 9-18 dargestellt.

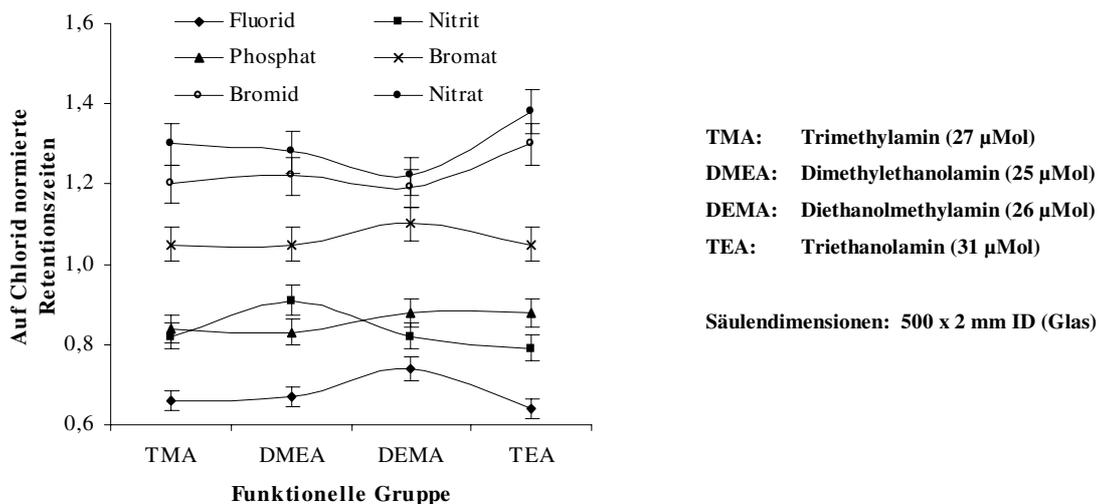


Abbildung 9-18.

Einfluß der Polarität der Alkylsubstituenten auf das Selektivitätsverhalten ausgesuchter Anionen bei Verwendung von Anionenaustauschern auf der Basis von XAD-Harzen [118]. Gezeigt sind die auf Chlorid normierten Retentionszeiten. Eluent: 0,93 mMol/kg Benzoesäure (0,93 mL/min); direkte Leitfähigkeitsdetektion ohne chemische Suppression.

Man erkennt, daß das Retentionsverhalten der untersuchten Analyten sehr unterschiedlich von der Polarität der funktionellen Gruppen beeinflußt wird. Betrachtet man allerdings die absoluten Werte der normierten (relativen) Retentionszeiten und die Fehlerintervalle ($\pm 3\%$), so ist das Retentionsverhalten der Anionen fast unabhängig von der Funktionalität. Außerdem ergeben sich für die verschiedenen Anionen völlig unterschiedliche Effekte. So ist die Wirkung der steigenden Polaritäten auf die Analyten Nitrit und Chlorid nahezu genau entgegengesetzt. Parallelen ergeben sich aber für die chemisch völlig unterschiedlichen Analyten Fluorid und Bromat. Lediglich für die unpolaren Anionen Nitrat und Bromid ist ein vergleichbarer Trend zu beobachten. Das Ansteigen der relativen Retention

dieser Analyten auf der TEA-Trennsäule kann aber eindeutig mit deren höherer Kapazität (31 μMol) begründet werden.

Es zeigt sich, daß die bisher bekannten Ergebnisse zum Einfluß der Polarität der funktionellen Gruppe auf das Retentionsverhalten nicht bestätigt werden können, wenn aromatische Carbonsäuren als Eluenten zum Einsatz kommen. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit beobachtet man mit Ausnahme des divalenten Sulfats für die einwertigen Analyten eine Abnahme der relativen Retention mit steigender Polarität. Dieser Trend ist für die einzelnen monovalenten Analyten zwar unterschiedlich stark ausgeprägt, verläuft aber kontinuierlich in eine Richtung.

Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Ergebnisse beider Arbeiten liegt in den Austauschkapazitäten der verwendeten Trennsäulen. Während die Trennsäulen in der vorliegenden Arbeit eine durchschnittliche Kapazität von $Q = 107 \mu\text{Mol}$ mit einer relativen Streuung um den Mittelwert von 3,7 % besitzen, liegen die Kapazitäten der von Barron et al. eingesetzten Trennsäulen bei im Mittel 27 μMol , wobei die Streuung 10 % beträgt. Insbesondere die TEA-Trennsäule weist im Vergleich eine um 20 % höhere Kapazität auf. Damit kann der Effekt der funktionellen Gruppe in der vorliegenden Arbeit zum einen aufgrund der deutlich höheren Kapazitäten der Trennsäulen stärker hervortreten, zum anderen können die Retentionsdaten wegen der wesentlich geringeren Kapazitätsverteilung der Packungsmaterialien besser interpretiert werden.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes verdeutlichen, daß der Einfluß der Polarität der funktionellen Gruppe auf das Retentionsverhalten von Anionen sehr stark vom gewählten Elutionssystem abhängt. Bei Anwendung von stark alkalischen Eluenten mit einer hohen Hydroxid-Konzentration in der Größenordnung von 10^{-1} Mol/kg kommt es für sowohl mono- als auch divalente Anionen zu einer drastischen Verkürzung der Retentionszeiten mit steigender Polarität der funktionellen Gruppen. Dieses Verhalten entspricht der steigenden Hydroxid-Selektivität der polaren Funktionalitäten [21].

Werden dagegen schwach saure Eluenten verwendet ($\text{pH} = 5$, $[\text{OH}^-] = 10^{-9} \text{ Mol/kg}$), die auf aromatischen Carbonsäuren basieren, so sind die beobachteten Effekte deutlich weniger stark ausgeprägt und für mono- und divalente Analyten verschieden. Bei den einwertigen Anionen ist eine geringere Verkürzung der Retentionszeiten mit der Polarität der quartären Ammonium-Gruppen zu verzeichnen als mit dem $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$ -Eluenten, was anhand der Hydroxid-Selektivität aufgrund der um acht Größenordnungen geringeren OH^- -Konzentration erklärt werden kann. Das auffällige Retentionsverhalten des divalenten Sulfats, welches zu den mittelpolaren DMEA- und DEMA-Funktionalitäten eine deutlich höhere Affinität besitzt als zu der unpolaren EDMA- und der stark polaren TEA-Gruppe, kann durch die gegenläufige Effekte von zunehmender Größe der funktionellen Gruppe (geringere Elektroselektivität) und steigender Polarität (stärkere polare Wechselwirkungen) gedeutet werden. Um hier aber genauere Aussagen treffen zu können, müßten in nachfolgenden Untersuchungen eine größere Anzahl divalenter Anionen wie CrO_4^{2-} oder MoO_4^{2-} einbezogen werden.

9.3.3 Untersuchungen anhand experimenteller Versuchsplanung

In Kapitel 9.3.2 konnte gezeigt werden, daß die Polarität der funktionellen Gruppen einen besonders starken Einfluß auf das Retentionsverhalten der Analyten hat, wenn sehr stark alkalische Eluenten wie das NaOH-Na₂CO₃-System zum Einsatz kommen (vergl. Kapitel 9.3.2.1). Dieses Elutionssystem ist daher besonders gut zum Nachweis der sogenannten Hydroxid-Selektivität geeignet.

Dies kann mit Hilfe eines experimentellen Versuchsplanes erfolgen. Dabei werden die unterschiedlichen Polaritäten der funktionellen Gruppen als Einstellungen des Faktors ‚Polarität‘ betrachtet. Die beiden anderen Faktoren sind die beiden Eluentenkomponenten NaOH und Na₂CO₃, deren Konzentrationen variiert werden. Wie in den vorausgehenden Kapiteln 9.1 und 9.2 kann so ermittelt werden, wie stark sich die unterschiedlichen strukturellen Parameter im Vergleich zur Variation des Elutionssystems auf die Retention der Analyten auswirken. Mit Hilfe der einfaktoriellen Varianzanalyse kann zudem erfaßt werden, wie stark die eluierende Wirkung der beiden sehr ähnlichen Eluent-Ionen OH⁻ und CO₃²⁻ bei den unterschiedlichen Packungsmaterialien ist. Liegt tatsächlich eine Hydroxid-Selektivität vor, sollte die OH-Wirkung mit der Polarität der funktionellen Gruppe zu Ungunsten des Carbonat-Anteils zunehmen.

9.3.3.1 Aufbau und Ablauf des verwendeten Versuchsplanes

Aufgrund der vorausgehenden Überlegungen sieht fest, daß ein entsprechender Versuchsplan drei Faktoren (Variablen) enthalten muß. Bei der Zahl der Stufen ist zunächst zu prüfen, ob alle vier Packungsmaterialien eingesetzt werden können. Die bei den Ein-Faktor-zur-Zeit-Experimenten eingesetzte Zusammensetzung der mobilen Phase von 100 mMol/kg NaOH und 20 mMol/kg stellen die maximalen Konzentrationen dar, die beim Einsatz eines kontinuierlich arbeitenden Suppressors noch verarbeitet werden können, ohne daß es zu deutlichen Störungen der LF-Detektion kommt. Betrachtet man das Retentionsverhalten der vier Trennsäulen, so kann festgestellt werden, daß bei Verwendung der EDMA-Trennsäule die Retentionszeiten der weichen Analyten extrem hoch sind bzw. nicht bestimmt werden können. Da die Eluentenzusammensetzungen im Verlauf des Versuchsplanes aber nur niedriger sein können als bei den Ein-Faktor-zur-Zeit-Experimenten und somit noch wesentlich längere Retentionszeiten zu erwarten sind, insbesondere auch für die mittelpolaren Analyten wie Bromat und Nitrit, ist ein Verzicht auf die EDMA-Trennsäule in den experimentellen Versuchsplan notwendig.

Somit steht fest, daß der Versuchsplan drei Faktoren auf drei Stufen enthalten muß. Würde man einen vollständigen FVP durchführen, so wären $3^3 = 27$ Experimente notwendig. Die Zahl der Meßpunkte kann aber durch Verwendung eines Versuchsplanes nach Box und Behnken (BB) deutlich vermindert werden (vergl. Kapitel 5.2.4.3) [151]. Die BB-Designs können für die vorliegende Fragestellung bevorzugt angewendet werden [136].

Ein Box-Behnken-Design umfaßt für drei Faktoren auf drei Stufen 15 Experimente, wovon drei Meßpunkte im Mittelpunkt der experimentellen Domäne liegen und zur Abschätzung des Versuchsfehlers verwendet werden, wie dies auch bei den Central-Composite-Designs (CCD) durchgeführt wird (vergl. Kapitel 8.1.2). Auf eine Durchführung der Wiederholmessungen kann nicht verzichtet werden [136]. Generell ist an BB-Designs nachteilig, daß sich die Meßpunkte nicht auf den Ecken des zugrunde liegenden FVP befinden (vergl. Abbildung 5-6), so daß die Zielgröße dort nur durch Interpolation aus der Modellgleichung bestimmt werden kann. Dies ist allerdings für die vorliegende Fragestellung zu vernachlässigen, da mit den Modellgleichungen keine Rechnungen durchgeführt werden.

Tabelle 9-16 zeigt den verwendeten Box-Behnken-Design zur Untersuchung des Einflusses der Polarität der funktionellen Gruppe auf das Retentionsverhalten.

Tabelle 9-16.

Versuchsmatrix des verwendeten Box-Behnken-Designs mit 3 Faktoren auf 3 Stufen [136]. Die Reihenfolge der Experimente ist nicht randomisiert. Die realen Konzentrationen sind in mMol/kg angegeben.

Experiment	Kodiert A	Kodiert B	Kodiert C	Real A	Real B	Real C	Zielgröße
1	+1	+1	0	TEA	100	15	y ₁
2	+1	-1	0	TEA	50	15	y ₂
3	-1	+1	0	DMEA	100	15	y ₃
4	-1	-1	0	DMEA	50	15	y ₄
5	+1	0	+1	TEA	75	20	y ₅
6	+1	0	-1	TEA	75	10	y ₆
7	-1	0	+1	DMEA	75	20	y ₇
8	-1	0	-1	DMEA	75	10	y ₈
9	0	+1	+1	DEMA	100	20	y ₉
10	0	+1	-1	DEMA	100	10	y ₁₀
11	0	-1	+1	DEMA	50	20	y ₁₁
12	0	-1	-1	DEMA	50	10	y ₁₂
13 - 15	0	0	0	DEMA	75	15	y ₁₃ - y ₁₅

Faktor A: Polarität funktionelle Gruppe, Faktor B: c (NaOH), Faktor C: c (Na₂CO₃).

Die Konzentrationsbereiche der Eluentenkomponenten liegen zwischen 50 und 100 mMol/kg NaOH und 10 bis 20 mMol/kg Na₂CO₃, wobei äquidistante Abstufungen gewählt werden. Eine Ausweitung der Konzentrationsbereiche nach unten ist nicht sinnvoll, da dann Probleme bei der Bestimmung der stark retardierten Anionen wie Nitrat auftreten können.

Die chromatographischen Bedingungen für die Durchführung des Versuchsplanes sind in Tabelle 9-17 aufgeführt.

Tabelle 9-17.

Chromatographische Bedingungen für die Untersuchung des Einflusses der Austauschkapazität Q auf das Retentionsverhalten bei konstantem Elutionssystem.

Parameter	Einstellung / Wert
Trennsäulen	P 130198 MN IV G I DMEA, DEMA und TEA
Elutionssystem	50, 75, 100 mMol/kg NaOH 10, 15, 20 mMol/kg Na ₂ CO ₃
Flußrate	1 mL/min
Detektion	Leitfähigkeitsdetektion nach chemischer Suppression
Meßbereich	100 µS/cm
Fullscale	40 µS/cm
Injektionsvolumen	100 µL
Analyten	F ⁻ , Cl ⁻ , BrO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻
Analytgehalte	jeweils 20 mg/kg

9.3.3.2 Einfaktorielle Varianzanalyse der Retentionsdaten

Die Ermittlung der Wirkungen der Hauptfaktoren auf das Retentionsverhalten der untersuchten Analyten erfolgt wie bei den vorausgegangenen Versuchsplänen durch einfaktorielle Varianzanalyse der Retentionsfaktoren k' als Zielgröße.

Das Signifikanzniveau beträgt für die Auswertung des gesamten Versuchsplans wie bei den bisherigen Untersuchungen $P = 95\%$. Lediglich bei den für die einzelnen Packungsmaterialien getrennt durchgeführten Varianzanalysen wird das Signifikanzniveau auf $P = 90\%$ gesenkt, um der geringeren Anzahl von Meßpunkten Rechnung zu tragen.

Zunächst erfolgt mit der einfaktoriellen Varianzanalyse bezüglich der drei Faktoren die Auswertung des gesamten Versuchsplanes, deren Ergebnisse sind in Tabelle 9-18 zusammengestellt sind.

Tabelle 9-18.

Wirkung der Hauptfaktoren auf die Retentionsfaktoren k' der untersuchten Anionen. Die Daten sind das Ergebnis einer einfaktoriellen Varianzanalyse mit anschließendem ϵ^2 -Test und als prozentuale Anteile an der Gesamtwirkung dargestellt. Werte, die auf einem Niveau von $P = 95\%$ signifikant sind, werden fett hervorgehoben.

Analyten	A (Polarität)	B (NaOH)	C (Na ₂ CO ₃)	Summe	Fehler / %
Fluorid	87,69	5,89	4,31	97,89	-2,11
Chlorid	96,40	1,60	0,96	98,96	-1,04
Bromat	96,40	1,63	0,75	98,78	-1,22
Nitrit	96,48	1,49	0,89	98,86	-1,14
Bromid	97,06	1,03	0,83	98,92	-1,08
Nitrat	96,90	1,09	0,79	98,78	-1,22
Sulfat	87,77	4,91	2,80	95,48	-4,52
Phosphat	70,65	13,37	5,92	89,93	-10,07

Deutlich zu erkennen ist, daß die Variation der Eluentenzusammensetzung gegenüber der Wirkung den unterschiedlichen Polaritäten der Trennsäulen völlig zu vernachlässigen ist. Lediglich beim Phosphat wird für den NaOH-Anteil ein signifikanter Anteil an der Gesamtwirkung gefunden. Die Carbonat-Wirkung ist bei allen Analyten stets nicht signifikant. Für alle einwertigen Anionen beträgt die Wirkung des Parameters ‚Polarität‘ auf die Retentionsfaktoren über 95 %. Lediglich für die harten und stark hydratisierten Analyten Fluorid, Sulfat und Phosphat gibt es einen Einfluß der Eluentenkomponenten, der über 2 % liegt. Für diese Analyten ist auch der Anteil aller drei Hauptwirkungen an der Gesamtwirkung geringer, was auf stärkere Wechselwirkungen oder Streuungen hindeutet.

Die Ergebnisse der einfaktoriellen Varianzanalyse der Retentionsdaten des gesamten Versuchsplanes bestätigen die Resultate des entsprechenden Ein-Faktor-zur-Zeit-Experimentes (vergl. Kapitel 9.3.2.1) und bringen somit wenig neue Erkenntnisse. Allerdings zeigt sich anhand der Daten aus Tabelle 9-18 erneut, daß sich die Anionen Fluorid, Sulfat und Phosphat trotz ihres unterschiedlichen chemischen Ursprunges chromatographisch sehr ähnlich verhalten.

Wesentlich aussagekräftiger sind die Ergebnisse der einfaktoriellen Varianzanalysen, die für die drei Packungsmaterialien getrennt durchgeführt werden und deren Ergebnisse nachfolgend in Tabelle 9-19 zusammengestellt sind.

Man erkennt, daß für alle Analyten die Wirkung des Hydroxid-Anteils auf die Variation der Retentionsfaktoren zunimmt, wobei die Carbonat-Wirkung geringer wird. Dies bedeutet, daß das Hydroxid-Ion mit steigender Polarität der funktionellen Gruppen als Eluent-Ion bevorzugt wird, obwohl auch das Carbonat-Ion aufgrund seiner zweifach negativen Ladung ein sehr hartes und stark hydratisiertes Anion darstellt. Damit kann die Hydroxid-Selektivität der polarerer funktionellen Gruppen eindeutig bewiesen werden.

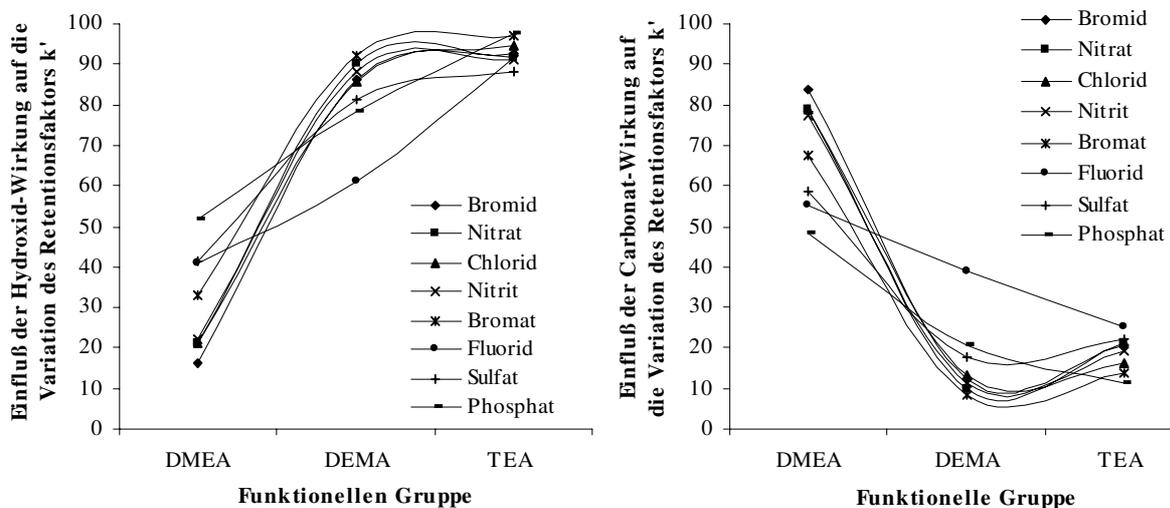
Tabelle 9-19.

Wirkung der Eluentenkomponenten NaOH und Na₂CO₃ auf die Retentionsfaktoren k' der untersuchten Anionen als Funktion der Polarität der Trennsäule. Die Daten sind das Ergebnis einer einfaktorischen Varianzanalyse mit anschließendem ϵ^2 -Test und als prozentuale Anteile an der Gesamtwirkung dargestellt. Werte, die auf einem Niveau von $P = 90\%$ signifikant sind, werden fett hervorgehoben.

Analyten	Wirkung NaOH	Wirkung Na ₂ CO ₃	Wirkung NaOH	Wirkung Na ₂ CO ₃	Wirkung NaOH	Wirkung Na ₂ CO ₃
Fluorid	40,8	55,3	60,9	38,9	91,7	25,0
Chlorid	21,2	78,8	85,7	13,4	94,8	16,3
Bromat	32,8	67,3	92,0	8,2	96,8	13,9
Nitrit	22,4	77,5	88,1	11,1	91,1	19,1
Bromid	16,5	83,5	86,1	12,4	92,8	20,6
Nitrat	21,0	79,0	90,0	9,7	91,6	21,0
Sulfat	41,2	58,8	81,2	17,8	88,1	22,1
Phosphat	51,6	48,4	78,2	20,5	97,3	11,4
Funktionalität	Dimethylethanolamin (DMEA)		Diethanolmethylamin (DEMA)		Triethanolamin (TEA)	

Auf der Trennsäule mit DMEA-Funktionalität trägt das Hydroxid nur bei den stark hydratisierten Anionen Fluorid, Sulfat und Phosphat signifikant zur Elution bei, wohingegen die Carbonat-Wirkung bei allen Anionen signifikant ist. Beim Übergang auf die polarere DEMA-Funktionalität mit zwei Hydroxyethylgruppen ist die Hydroxid-Wirkung bereits bei allen Anionen eindeutig an der Elution beteiligt. Die Carbonat-Wirkung ist dagegen nur noch beim Fluorid signifikant. Dieser Trend setzt sich bei der TEA-Funktionalität (drei Hydroxyethylgruppen) fort, wo nochmals eine Steigerung der Hydroxid-Wirkung auftritt. Der Einfluß des Carbonat-Anteils steigt zwar bei einigen Analyten an, was jedoch nicht überbewertet werden darf, da die Summe der Hauptwirkungen bei dieser Trennsäule stets deutlich über 100 % beträgt. Die Ursache liegt in den geringen Unterschieden der Retentionsfaktoren, die bei der TEA-Trennsäule beobachtet werden wenn das Elutionssystem variiert wird. Die geringen Differenzen von k' bewirken eine Zunahme der Streueffekte, wobei gleichzeitig die Sicherheit der Aussagen abnimmt.

Die graphische Darstellung der Daten aus Tabelle 9-19 (Abbildung 9-19) verdeutlicht, daß sich beim Übergang von der DMEA- zur DEMA-Funktionalität die eluierende Wirkung des Hydroxid-Ions besonders drastisch erhöht. Die weitere Erhöhung der Zahl der Hydroxyethylgruppen im quartären Ammonium-Ion macht sich dagegen bei den meisten Analyten nur noch geringfügig bemerkbar.

**Abbildung 9-19.**

Graphische Darstellung der Daten aus Tabelle 9-19 zur Verdeutlichung der prozentualen Wirkung des Hydroxid-Anteils (links) und der Carbonat-Wirkung (rechts) auf k' als Funktion der Polarität der funktionellen Gruppen.

Die Ausnahmen sind Fluorid und Sulfat, für die man einen fast linearen Anstieg der Hydroxid-Wirkung beobachtet. Sulfat verhält sich dagegen erstaunlicherweise wie alle anderen Analyten, bei denen man eine logarithmische Zunahme beobachtet. Für den Verlauf der Carbonat-Wirkung mit der Polarität der funktionellen Gruppen gilt genau das Gegenteil. Der exponentielle bzw. logarithmische Verlauf der Wirkungen der Eluentenkomponenten auf die Variation von k' liefert Hinweise darauf, daß den Beobachtungen möglicherweise energetische Ursachen wie Wechselwirkungsenergien zwischen funktionellen Gruppen und Eluent-Ionen zugrunde liegen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen mit Hilfe eines experimentellen Versuchsplanes bestätigen zwar im wesentlichen die aus der Literatur bekannten Ergebnisse für pelliculare Packungsmaterialien [21,122], jedoch kann erstmals anhand der einfaktoriellen Varianzanalyse der Retentionsdaten gezeigt werden, daß die eluierende Wirkung des Hydroxid-Ions tatsächlich mit steigender Anzahl der Hydroxyethyl-Substituenten im quartären Ammonium-Ion zunimmt. Dabei wird das Hydroxid gegenüber dem zweifach negativ geladenen Carbonat eindeutig als Eluent-Ion bevorzugt, obwohl letzteres aufgrund der höheren Ladung noch stärker hydratisiert vorliegt und das härtere Eluent-Ion darstellt. Die Ergebnisse dieses Abschnitts belegen, daß der Begriff ‚Hydroxid-Selektivität‘ für stark polare funktionelle Gruppen, so wie er in der Literatur verwendet wird [21], zutreffend ist.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Die Bestimmung von kleinen, zumeist anorganischen Anionen in wäßrigen Proben der unterschiedlichsten Herkunft erfolgt heute überwiegend mit Hilfe der Ionenchromatographie, die daher einen festen Platz in jedem modernen Analysenlabor hat. Seit ihrer Einführung im Jahre 1975 und der konsequenten Weiterentwicklung ab 1980 konnten für die Anionenchromatographie Aufgaben erschlossen werden, die sich von den klassischen Applikationen im Bereich der Trinkwasseranalytik deutlich unterscheiden. Umweltrelevante Fragestellungen wie die Speziierung von anionisch auftretenden Elementen wie Arsen oder Antimon und die Ultraspurenanalytik in hochreinen Chemikalien stellen neue Herausforderungen an die Anionenchromatographie dar. Die momentan verfügbaren kommerziellen Packungsmaterialien sind aufgrund ihres Trennverhaltens und der niedrigen Austauschkapazitäten kaum geeignet, die aktuellen analytischen Fragestellungen zu bewältigen. Dies führt teilweise zu sogenannten ‚unlösbaren‘ Analysenproblemen, die auch durch einen großen Aufwand an Gerätetechnik und Probenvorbereitung oft nicht bewältigt werden können.

Somit gibt es einen großen Entwicklungsbedarf an neuen stationären Phasen für die Anionenchromatographie, die in Kombination mit geeigneten Elutionssystemen gerade zur Bearbeitung spezieller Trennprobleme eingesetzt werden können. Die Herstellung solcher ‚maßgeschneiderter‘ Packungsmaterialien ist in der Ionenchromatographie völlig unbekannt, da die Trennsäule von den Herstellern als ‚Black-Box‘ angesehen wird, deren Eigenschaften ein gut gehütetes Geheimnis sind. Dem potentiellen Anwender bleibt damit eine wichtige Möglichkeit zur Beeinflussung des Trennprozesses verschlossen.

Zur Herstellung angepaßter Packungsmaterialien ist die Kenntnis, wodurch sich das Trennverhalten von Anionenaustauschern verändern läßt, von entscheidender Bedeutung. Die wichtigsten Parameter sind dabei das Polymer-Grundgerüst, die Ankergruppe, die Funktionalität und die Austauschkapazität. Ist der Einfluß dieser Größen und ihr Zusammenspiel während der chromatographischen Trennung bekannt und verstanden, sollte eine Zusammenfassung dieser vier entscheidenden Parameter zu einem Baukastensystem möglich sein, mit Hilfe dessen die gezielte Synthese von Packungsmaterialien für die Anionenchromatographie erfolgen kann.

In der vorliegenden Dissertation steht die Untersuchung der drei Parameter Ankergruppe, Funktionalität und Kapazität im Vordergrund. Die Arbeit versteht sich dabei als Grundlage für die langfristig zu verfolgende Etablierung und Anwendung des Baukastensystems.

Herstellung neuer Anionenaustauscher für die HPLC

Im Rahmen umfangreicher präparativer Arbeiten werden überwiegend PS-DVB-Copolymere modifiziert, die in der Arbeitsgruppe Seubert hergestellt wurden. Systematische Untersuchungen zur Einführung verschiedener Anker- und funktioneller Gruppen werden mit dem Polymer P 150497 durchgeführt, bei dem es sich um ein hochquervernetztes Material (55 % DVB-Anteil) mit einem Partikeldurchmesser von 5-6 μm handelt. Neben der Chloromethylierung werden als Startreaktion ferner solche Verfahren eingesetzt, die wie die Friedel-Crafts-Acylierung mit ω -Bromcarbonsäurechloriden auch längere Ankergruppen einführen können. Die verschiedenen Ankergruppen werden mit den tertiären Aminen Ethyldimethylamin (EDMA), Dimethylethanolamin (DMEA), Diethanolmethylamin (DEMA) und Triethanolamin (TEA) umgesetzt, die sich sukzessive in ihrer Polarität unterscheiden. In beiden Modifizierungsschritten werden die Reaktionsbedingungen so gewählt, daß möglichst hohe Umsätze erzielt werden.

Für die Chloromethylierung wird die Variante nach Hauptmann et al. [99] eingesetzt, bei der im Gegensatz zu den bisher gängigen Verfahren auf die Verwendung von karzinogenen oder giftigen Edukten verzichtet werden kann. Die Methode beruht auf der Verwendung von Dimethoxymethan und Sulfurylchlorid mit Chlorsulfonsäure als Katalysator. Da alle Reagenzien, die zur Durchführung und

Aufarbeitung dieser Reaktion notwendig sind, in flüssiger Form vorliegen, kann der komplette Reaktionsablauf inklusive Temperaturkontrolle mit Hilfe des ‚intelligenten‘ Dosiersystems Liquino 711 der Firma Metrohm automatisiert werden. Dadurch werden sowohl der personelle Aufwand als auch das von dieser Reaktion ausgehende Gefährdungspotential drastisch verringert.

Mittels Chloromethylierung als Startreaktion können Packungsmaterialien mit einer Kapazität bis etwa 950 $\mu\text{Mol/g}$ hergestellt werden, obwohl die theoretische Anzahl an Chloromethylgruppen unter Vernachlässigung einer möglichen Quervernetzung etwa 4000 $\mu\text{Mol/g}$ beträgt. Der maximale Umsatz von 25 % wird für das unpolare Amin EDMA erreicht. Für die mittelpolaren Amine DMEA und DEMA können Kapazitäten zwischen 700 und 850 $\mu\text{Mol/g}$ erzielt werden, wobei die Reaktivität mit steigender Polarität des Amins im Falle des TEA drastisch abfällt (250 $\mu\text{Mol/g}$). Die Abstufung der Reaktivitäten kann mit der Nucleophilie und der Solvatisierung der Amine im Standardlösemittel Ethanol erklärt werden und deckt sich im wesentlichen mit den Ergebnissen von Petzold und Barron [97,118], die an anderen Polymer-Grundgerüsten vergleichbare relative Reaktivitäten beobachten konnten.

Die Etablierung von Alkylspacern mit variabler Kettenlänge erfolgt durch die Modifizierung mit ω -Bromalkenen und Trifluormethansulfonsäure als Katalysator. Dabei werden die Homologen Allylbromid und 5-Brom-1-Penten eingesetzt, welche C_2 - bzw. C_4 -Spacer liefern. Beide Reagenzien sind auch bei erhöhter Temperatur und in deutlichem Überschuß deutlich weniger reaktiv als die Chloromethylierung. Der maximale Umsatz der Edukte liegt im Falle des Allylbromids bei 16 %, beim 5-Brom-1-Penten sogar nur bei 8 %, was einer theoretischen Zahl an Ankergruppen von 1700 bzw. 975 $\mu\text{Mol/g}$ entspricht. Bei der anschließenden Aminierung kommt es bei dem C_2 -Alkylspacer zur Konkurrenz von nucleophiler Substitution und Eliminierung, so daß nur Kapazitäten zwischen 43 (TEA) und 235 $\mu\text{Mol/g}$ (EDMA) erreicht werden können. Die relative Reaktivität der vier eingesetzten Amine entspricht dabei derjenigen, die am chloromethylierten Grundgerüst beobachtet wird. Gleiches gilt auch für die Aminierung der C_4 -Alkylspacer. Jedoch kann dabei keine Eliminierung erfolgen, so daß Kapazitäten zwischen 180 (TEA) und 680 $\mu\text{Mol/g}$ (EDMA) erzielt werden, was einem maximalen Umsatz der Ankergruppen von 70 % entspricht. Im Vergleich zur Chloromethylgruppe ist das als Fluchtgruppe fungierende Bromatom wegen des größeren Abstandes zur Polymeroberfläche leichter für eine Aminierung zugänglich, was die höheren relativen Umsätze erklärt. Somit können über die Alkylierung mit 5-Brom-1-Penten Anionenaustauscher hergestellt werden, die zumindest für die un- bis mittelpolaren funktionellen Gruppen EDMA, DMEA und DEMA Kapazitäten oberhalb von 500 $\mu\text{Mol/g}$ besitzen.

Durch die Friedel-Crafts-Acylierung mit ω -Bromcarbonsäurechloriden können Carbonylalkylspacer mit unterschiedlicher Kettenlänge auf PS-DVB-Copolymeren eingeführt werden. Die Verwendung von Bromessigsäure- und Brombuttersäurechlorid in Gegenwart des Katalysators Aluminium-(III)-chlorid etabliert C_2 - und C_4 -Carbonylalkylspacer. Die Reaktivität der Acylierungsreagenzien ist bezogen auf den relativen Umsatz der eingesetzten molaren Mengen größer als bei den vergleichbaren Modifizierungen mit ω -Bromalkenen. Die relativen Umsätze der eingesetzten Edukte betragen für das Bromessigsäurechlorid theoretisch 25 % (entsprechend 1925 $\mu\text{Mol/g}$ Ankergruppen) bzw. 16 % für das Brombuttersäurechlorid (1175 $\mu\text{Mol/g}$ Ankergruppen). Bei der anschließenden Aminierung tritt eine veränderte Abstufung der Reaktivitäten der eingesetzten Amine gegenüber den reinen Alkylspacern auf. Während sich die relative Reaktivität des unpolaren EDMA deutlich vergrößert, nehmen die Umsätze für das stark polare TEA ab. Scheinbar kommt es im Verlauf der Aminierung zu Wechselwirkungen der Carbonylgruppe mit den Hydroxyethylresten der tertiären Amine. Diese wirken sich beim C_2 -Carbonylalkylspacer aufgrund des geringen Abstandes zwischen Flucht- und Carbonylgruppe stärker aus als beim C_4 -Material. Dementsprechend ist die relative Reaktivität der Amine mit Hydroxyethylgruppen an den C_4 -Ankergruppen größer als bei den C_2 -Materialien. Alle Packungsmaterialien mit C_2 -Carbonylalkylspacer zeigen eine pH-abhängige Austauschkapazität. Während bei pH = 0,7 Kapazitäten von bis zu 1480 $\mu\text{Mol/g}$ zur Verfügung stehen (EDMA-Material), ist bei pH-Werten oberhalb von 12 keine Kapazität mehr zu beobachten. Der Grund für dieses ungewöhnliche Verhalten liegt in der Reaktion der Carbonylgruppe im Spacer mit den Hydroxid-Ionen. Das entstehende geminale Diol kann teilweise deprotoniert werden, so daß es zur Ausbildung

eines inneren Ionenpaares mit der direkt benachbarten, positiv geladenen funktionellen Gruppe kommt. Die Bildung des Ionenpaares ist reversibel und kann mittels FT-IR-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen werden. Bei den C₄-Carbonylalkylspacern ist die Austauschkapazität keine Funktion des pH-Wertes. Ein inneres Ionenpaar kann nicht eindeutig nachgewiesen werden, wobei es aber auch in diesem Fall Hinweise auf eine Reaktion der Carbonylgruppe gibt. Bei den Austauschern mit polarerer funktioneller Gruppen wie DMEA führt längerer Betrieb bzw. Lagerung in alkalischen Medien zu zum Teil erheblichen Kapazitätsverlusten, die bis zu 40 % betragen können. Obwohl Zerfallsreaktionen für polare Funktionalitäten in alkalischen Lösungen bekannt sind, treten bei den reinen Alkylspacern auch nach Laufzeiten von mehreren Monaten nur geringfügige Kapazitätsverluste von weniger als 3 % auf, so daß ein negativer Einfluß der Carbonylgruppe zu vermuten ist, der aber an dieser Stelle nicht bewiesen werden kann.

Eine weitere und experimentell sehr einfache Möglichkeit zur Einführung von Alkylspacern variabler Kettenlänge und Struktur besteht in der Verwendung von Dihalogalkanen und von Aluminium-(III)-chlorid als Katalysator. Da Dichloralkane nur eine unzureichende Reaktivität an PS-DVB-Grundgerüsten aufweisen, werden in dieser Arbeit die reaktiveren Dibromderivate benutzt, wobei lineare und verzweigte Reagenzien zum Einsatz kommen. Zur Aminierung wird ausschließlich das mittelpolare Amin DMEA verwendet. Die Ergebnisse zeigen, daß von den untersuchten Dibromalkanen lediglich das Hexanderivat zur Herstellung von Packungsmaterialien mit Kapazitäten von über 400 µMol/g geeignet ist. Alle kürzerkettigen Reagenzien weisen deutlich geringere Reaktivitäten auf ($Q < 170$ µMol/g). Bei gleicher Anzahl an Kohlenstoffatomen im linearen Teil der Alkylkette treten keine Unterschiede in der Reaktivität von n- und iso-Dibromalkanen auf. Wird eine ähnliche Abstufung der Reaktivitäten der Amine vorausgesetzt, wie sie an den zuvor untersuchten Alkylspacern festgestellt wurden, können über die Alkylierung mit Dibromalkanen keine höherkapazitiven Austauscher mit polaren funktionellen Gruppen wie TEA hergestellt werden. Möglicherweise kann durch Einsatz der noch reaktiveren, aber auch wesentlich teureren Diiodderivate hier ein Durchbruch erzielt werden.

Die Untersuchungen mit dem Basispolymer P 130198 haben einen wesentlich geringeren Umfang als die Experimente mit dem Grundgerüst P 150497 und werden vor allem in Hinblick auf den Einsatz in der Chromatographie durchgeführt. Das P 130198 besitzt einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 µm. Der Quervernetzungsgrad beträgt aufgrund des im Vergleich zum P 150497 geringeren Anteils an Divinylbenzol nur etwa 44 %.

Bei der Chloromethylierung wird daher unter identischen Bedingungen eine um etwa 25 % gesteigerte Reaktivität im Vergleich zum P 150497 festgestellt, so daß die Anzahl der Chloromethylgruppen bei Vernachlässigung der möglichen Quervernetzung 5150 µMol/g beträgt. Der relative Umsatz der Ankergruppen bei der Aminierung des chloromethylierten P 130198 mit DMEA und TEA ist etwa 7 % größer als beim P 150497, was wegen der größeren Anzahl an Ankergruppen in etwa doppelt so hohen Austauschkapazitäten resultiert, die für das DMEA-Material 1530 und für das TEA Material 670 µMol/g betragen. Daher müssen die Chloromethylgruppen im Falle des P 130198 aufgrund unterschiedlicher Oberflächeneigenschaften für die Aminierung leichter zugänglich sein.

Auf der Basis des P 130198 wird ein Material mit einem C₅-Alkylspacer hergestellt, was durch Umsetzung mit 6-Brom-1-Hexen erfolgt. Zur Aminierung werden alle vier tertiären Amine verwendet. Trotz der unterschiedlichen Basispolymere und Ankergruppen werden die gleichen Austauschkapazitäten wie bei der Umsetzung des P 150497 mit 5-Brom-1-Penten beobachtet. Auch die Abstufungen der Reaktivitäten der Amine sind nahezu identisch, wobei der relative Umsatz im Falle des EDMA 70 % entsprechend einer Kapazität von 688 µMol/g beträgt. Die geringere Reaktivität des 6-Brom-1-Hexens wird somit durch die größere Reaktivität des P 130198 kompensiert.

Im Verlauf der Untersuchungen hat sich gezeigt, daß der Aminierungsschritt insbesondere bei den polarerer Aminen oftmals mit nur unbefriedigenden Ausbeuten verläuft. Daher werden Versuche unternommen, die Effizienz dieses Reaktionsschrittes zu steigern, wobei mehrere grundsätzlich verschiedene Strategien angewendet werden.

Zunächst werden mittels Sulfoacylierung Ankergruppen eingeführt, die als Abgangsgruppe ein hydrophiles Sulfonium-Ion besitzen, das bessere Fluchtgruppenqualitäten besitzt als die normalerweise verwendeten Halogenatome. Die Etablierung des Sulfonium-Ions gelingt durch Umsetzung eines mit Bromessigsäurechlorid funktionalisierten PS-DVB-Grundgerüsts (BioGel SEC 30-5, 55 % DVB, \varnothing 5 μ m) mit Dimethylsulfid. Für die nucleophile Substitution des Sulfonium-Ions wird das mittelpolare Amin DMEA verwendet, wobei als Lösemittel Ethanol (polar, protisch) und Dimethylsulfoxid (polar, aprotisch) zum Einsatz kommen. Es zeigt sich, daß das Sulfonium-Ion in beiden Lösemitteln keine höheren Umsätze liefert als die direkte Aminierung der Bromoacetylgruppen. Dies Austauschkapazitäten nach Aminierung der sulfoacylierten Materialien betragen nur zwischen 19 und 25 % der direkt aminierten Bromoacetylgruppen, wobei die Umsätze in DMSO deutlich geringer sind als in Ethanol. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf einen polaren, S_N1 -artigen Übergangszustand während der Aminierung, der durch polare und protische Medien wie Ethanol stabilisiert wird. Die von Petzold [97] festgestellte höhere Reaktivität der sulfoacylierten Packungsmaterialien, zu deren Herstellung ein zusätzlicher Syntheseschritt erforderlich ist, kann in dieser Arbeit nicht bestätigt werden.

Sehr polare Amine wie TEA liegen in den zur Aminierung üblicherweise verwendeten Lösemitteln Ethanol oder Methanol stark solvatisiert vor, wobei zudem Wasserstoffbrückenbindungen auftreten. Beide Effekte vermindern die Nucleophilie der Amine. Die Solvatisierung kann durch Einsatz von polaren, aber aprotischen Lösemitteln wie Dichlormethan (DCM) oder Acetonitril zurückgedrängt werden, was gleichzeitig eine Verschiebung der Reaktionsbedingungen in Richtung eines unpolaren S_N2 -Übergangszustandes bedeutet. Während DCM im Vergleich zum Standardlösemittel keine Verbesserungen liefert, wird durch Verwendung von Acetonitril bei der Aminierung mit TEA an einem chloromethylierten Grundgerüst (P 130198) eine Reaktivitätssteigerung um 10 % erreicht, da das Nucleophil in diesem Lösemittel praktisch ‚nackt‘ und ohne Solvathülle vorliegt.

Dennoch bedeuten diese Lösemittelleffekte keinen echten Durchbruch bei der Herstellung von Austauschern mit stark polaren Funktionalitäten, so daß neue Syntheseverfahren erprobt werden. Eine Möglichkeit ist der Einsatz der internen Anregung des Aminierungsgemisches mittel Mikrowellen, bei der das Reaktionsmedium direkt erwärmt wird. In der klassischen organischen Synthese lassen sich viele Reaktionen durch Mikrowellenanregung überhaupt erst initiieren bzw. bei höheren Ausbeuten deutlich beschleunigen. Die verwendete Mikrowellenapparatur regt mit einer Frequenz von 2,45 GHz O–H-Valenzschwingungen an, so daß Ethanol als Lösemittel für die Aminierung mit TEA verwendet werden muß. Die Aminierungsversuche an einem chloromethylierten Grundgerüst (P 130198) verlaufen aber nur wenig erfolgreich, da die stark viskose Reaktionsmischung zu Siedeverzügen neigt, die auch durch Variation der Reaktionsbedingungen nicht verhindert werden können. Die Anregung mittels Mikrowellen ist aber langfristig dennoch für die Aminierung interessant, da sich trotz der geringen Reaktionszeiten von weniger als 60 Minuten bereits Kapazitäten erreichen lassen, die etwa 30 % derjenigen entsprechen, die bei der klassischen Reaktionsführung nach 24 Stunden erzielt werden.

Die bisher problematische Herstellung von hochkapazitiven Packungsmaterialien mit TEA-Funktionalität kann durch sogenannte Dendrimere erfolgen. Dazu wird zunächst ein chloromethyliertes Grundgerüst mit TEA aminiert. Die Hydroxyethylreste des Amins werden anschließend mit p-Toluolsulfonsäurechlorid umgesetzt, wobei die entstehenden Tosylat-Gruppen dann in einer zweiten Aminierung nucleophil verdrängt werden. Diese beiden Reaktionsschritte können mehrmals wiederholt werden, so daß sich sukzessive eine Ballonstruktur hoher Polarität und Kapazität aufbauen läßt. Ausgehend von einer TEA-Gruppe kann die Zahl der positiven Ladungen in der ersten Reaktionssequenz theoretisch auf vier, in der zweiten sogar auf dreizehn gesteigert werden. Für ein chloromethyliertes TEA-Material mit einer Kapazität von 390 μ Mol/g kann nach der ersten Synthesesequenz bereits eine Kapazität von 1480 μ Mol/g erreicht werden, was einem 98 %-igen Umsatz der Hydroxyethylreste entspricht. Die hohe Austauschkapazität ist nicht pH-abhängig. Wird im letzten Aminierungsschritt nicht TEA verwendet, so können auch sehr hochkapazitive Materialien mit anderen funktionellen Gruppen hergestellt werden.

Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Modifizierungsreaktionen wird die Acylierung mit Brombuttersäurechlorid und anschließender Aminierung mit DMEA gewählt. Neben der Reproduzierbarkeit des Funktionalisierungsgrades (Kapazität) steht vor allem die Frage im Vordergrund, ob die Materialien unter gegebenen Bedingungen auch ein vergleichbares chromatographisches Verhalten zeigen. Anhand von sechs auf dem Polymer P 130198 basierenden Austauschern der durchschnittlichen Kapazität von 400 $\mu\text{Mol/g}$ kann gezeigt werden, daß sich der Funktionalisierungsgrad mit einer Unpräzision von 3,9 % sehr gut reproduzieren läßt, wenn die Reaktionsbedingungen streng eingehalten werden. Beim chromatographischen Vergleich der Packungsmaterialien zeigen sich jedoch größere Diskrepanzen als nach den unterschiedlichen Kapazitäten zu erwarten wäre. Für die Retentionsfaktoren der untersuchten Analyten ergibt sich eine Unpräzision von 6 bis 8,5 %, was aber für die Selektivitäten nur eine geringe Rolle spielt. Bei den effektiven Trennstufenzahlen liegt die Unpräzision jedoch zwischen 13 und 25 %. Scheinbar besitzen die sechs unter Vergleichsbedingungen hergestellten Austauscher stark differierende Oberflächeneigenschaften, was sich auch im sehr unterschiedlichen Verhalten beim Packen der Trennsäulen zeigt. Daraus muß gefolgert werden, daß trotz identischer Reaktionsbedingungen jeder der sechs Ansätze als eigener Batch-Versuch gewertet werden muß und Packungsmaterialien erzeugt, die zwar vergleichbare Kapazitäten aufweisen, aber in Bezug auf die Effizienz ein sehr unterschiedliches Verhalten zeigen.

Im Rahmen dieser Dissertation werden einige Modifizierungen an DVB-Methacrylat-Copolymeren durchgeführt, die aufgrund ihrer besonderen Strukturmerkmale den Einsatz alternativer Reaktionen ermöglichen. Die Umsetzung von zwei Copolymeren mit unterschiedlichem Glycidylmethacrylat-Anteil (GMA) von 25 bzw. 50 % erfolgt durch direkte Öffnung der Oxiranringe mit einem tertiären Amin, wobei ein quartäres Ammonium-Ion entsteht. Die erzielbaren Austauschkapazitäten liegen für das 25 %-ige GMA-Copolymer (P 120897) bei 320 $\mu\text{Mol/g}$ (DMEA) und 145 $\mu\text{Mol/g}$ (TEA). Bei einem höheren GMA-Anteil von 50 % (P100897) werden bei Aminierung mit DMEA 785 $\mu\text{Mol/g}$ bzw. 426 $\mu\text{Mol/g}$ für das TEA erreicht. Somit können mit dieser Reaktion abhängig vom GMA-Anteil auch recht hochkapazitive Anionenaustauscher mit TEA-Funktionalität hergestellt werden. Allerdings nimmt die Austauschkapazität mit steigendem pH-Wert ab. Aufgrund der ähnlichen Struktur der Ankergruppe zu den mit ω -Bromcarbonsäurechloriden modifizierten Packungsmaterialien ist auch in diesem Fall die Bildung eines inneren Ionenpaares wahrscheinlich, die aber nicht mittels FT-IR-Spektroskopie nachgewiesen werden kann. Diese Packungsmaterialien können daher nur mit neutralen oder sauren Elutionssystemen betrieben werden.

Die Modifizierung von Hydroxyethylmethacrylat-Copolymeren (HEMA) kann theoretisch ähnlich der Synthese von Dendrimeren durch Umsetzung der OH-Gruppen mit p-Toluolsulfonsäurechlorid und anschließender Aminierung erfolgen. Allerdings zeigen sich die Hydroxyethylgruppen des HEMA-Copolymers P 021298 im Gegensatz zu denen des Triethanolamins völlig unreaktiv, so daß trotz Variation der Reaktionsbedingungen kein Umsatz (Kapazität) beobachtet werden kann. Möglicherweise liegen die OH-Gruppen so nahe an der Polymeroberfläche, daß sie nicht umgesetzt werden können. Durch den Einbau längerer HEMA-Monomere in das Copolymer sollte sich die Reaktivität der DVB-HEMA-Copolymere steigern lassen.

Einstellung der Kapazitäten von Anionenaustauschern durch Mischen

Auf der Basis drei verschiedener PS-DVB-Grundgerüste werden Untersuchungen zur Einstellung der Austauschkapazitäten von Anionenaustauscher durch Mischen unterschiedlich hoch funktionalisierter Materialien durchgeführt. Dabei wird geprüft, ob es unter chromatographischen Vergleichsbedingungen zu Unterschieden zwischen dem Retentionsverhalten der angemischten Austauscher und dem von Referenzmaterialien kommt, die bei gleicher Anker- und funktioneller Gruppe eine identische Kapazität auf dem herkömmlichen Syntheseweg erhalten haben. Ergeben sich dabei keine signifikanten Differenzen, so könnte die Austauschkapazität gezielt an ein Trennproblem angepaßt werden. Auf der Basis des kommerziellen PS-DVB-Copolymers BioGel SEC 30-5 werden zwei Serien von je vier Packungsmaterialien angemischt, deren Funktionalisierungsgrad im hoch- und niederkapazitiven

Bereich liegt. Zur Verdünnung eines hochkapazitiven, chloromethylierten Ausgangsmaterials mit DMEA-Funktionalität ($Q = 526 \mu\text{Mol/g}$) werden ein niederkapazitiver Austauscher ($Q = 65 \mu\text{Mol/g}$), ein nitriertes, ein chloromethyliertes sowie das unfunktionalisierte Basispolymer eingesetzt.

Die vier angemischten hochkapazitiven Austauscher ($Q \approx 386 \mu\text{Mol/g}$), welche jeweils etwa 30 % nieder- oder nicht-kapazitive Anteile enthalten, zeigen beim chromatographischen Vergleich mit zwei verschiedenen Elutionssystemen keine signifikanten Unterschiede im Selektivitätsverhalten zum Referenzmaterial. Gewisse Diskrepanzen in der Trennleistung und in den Peaksymmetrien können darauf zurückgeführt werden, daß alle Materialien unter identischen und nicht speziell optimierten Bedingungen gepackt werden. Für die angemischten Austauscher werden keine schlechteren Effizienzen beobachtet als für das Referenzmaterial. Beim Vergleich der vier angemischten Trennsäulen niedriger Kapazität ($Q \approx 99 \mu\text{Mol/g}$), die zwischen 81 und 93 % nicht- oder niederkapazitive Komponenten enthalten, mit dem entsprechenden Referenzmaterial zeigen sich für monovalente Analyten nur geringfügige Unterschiede im Selektivitätsverhalten. Bei den multivalenten Anionen Sulfat und Phosphat hingegen sind die auftretenden Differenzen nicht zu vernachlässigen. Die Diskrepanzen können zum einen mit den hohen Gehalten an nicht- oder niederkapazitiven Polymeren erklärt werden, zum anderen treten größere Unterschiede in der Mikrokapazität bzw. der Kapazitätsverteilung innerhalb der fünf untersuchten Trennsäulen auf, was sich besonders stark auf das Retentionsverhalten multivalenter Anionen auswirkt. Bei den niederkapazitiven Materialien sind zudem Packungseffekte in stärkerem Ausmaß anzunehmen als bei den hochkapazitiven Austauschern, was sich in der recht unterschiedlichen chromatographischen Effizienz der untersuchten Materialien zeigt. Eine individuelle Anpassung der Packbedingungen wäre sinnvoll, kann allerdings nicht sicherstellen, daß im Falle der angemischten Materialien die Zusammensetzung in der Trennsäule mit derjenigen der eingesetzten Mischung übereinstimmt.

Bei dem nicht kommerziellen Polymer P 130198 beschränken sich die Untersuchungen auf den Vergleich eines hochkapazitiven Referenzaustauschers ($Q \approx 386 \mu\text{Mol/g}$) mit zwei angemischten Materialien, die etwa jeweils zur Hälfte eine hochfunktionalisierte Komponente ($Q \approx 730 \mu\text{Mol/g}$) und nitriertes bzw. unfunktionalisiertes Rohpolymer enthalten, was als inerte Verdünnung des hochkapazitiven Materials bezeichnet werden kann. Im Gegensatz zu den Untersuchungen mit dem BioGel SEC 30-5 wird bei gleicher Funktionalität ein C_4 -Carbonylalkylspacer verwendet. Beim Vergleich dieser Materialien unter identischen chromatographischen Bedingungen zeigt sich wie bei den hochkapazitiven Materialien auf der Basis des BioGel SEC 30-5 kein Unterschied im Selektivitätsverhalten zwischen der Referenztrennsäule und den angemischten Austauschern, wobei die Übereinstimmung der drei Packungsmaterialien sogar noch besser ist als beim BioGel SEC 30-5. Die zu beobachtenden Unterschiede in der Effizienz können wiederum auf die nicht speziell angepaßten Packprozeduren zurückgeführt werden. Es kann aber gezeigt werden, daß die den Packvorgang selbst betreffenden Bedingungen (z.B. Flußrate der Druckflüssigkeit) keinen Einfluß auf die relative Retention der untersuchten Analyten besitzen. Allerdings können sich drastische Unterschiede in der chromatographischen Effizienz und in den Peaksymmetrien ergeben.

Mit dem Polymer P 150497 erfolgen die Experimente analog den Untersuchungen mit dem Polymer P 130198, wobei wiederum ein C_4 -Carbonylalkylspacer mit DMEA-Funktionalität gewählt wird. Es werden zwei Meßreihen durchgeführt, die auf eigens synthetisierten Ausgangsmaterialien basieren. Obwohl in beiden Fällen die Zusammensetzungen der angemischten Austauscher, welche Kapazitäten von durchschnittlich 340 bzw. 317 $\mu\text{Mol/g}$ besitzen, mit jeweils ca. 50 % hochfunktionalisierten ($Q \approx 676$ und $643 \mu\text{Mol/g}$) und 50 % nicht-kapazitiven Komponenten (nitriertes und Rohpolymer) direkt vergleichbar mit den Untersuchungen beim P 130198 sind, treten drastische Diskrepanzen im Selektivitätsverhalten zwischen Referenztrennsäulen und angemischten Materialien auf. Dies äußert sich in unterschiedlichen Elutionsreihenfolgen. Überraschend ist dabei, daß die angemischten Trennsäulen trotz ihrer unterschiedlichen Zusammensetzung und Kapazitätsdifferenzen von bis zu 20 μMol jeweils identische Retentionszeiten und damit Selektivitäten aufweisen. Damit scheint, wie auch schon anhand der Ergebnisse mit den Polymeren BioGel SEC 30-5 und P 130198 deutlich wird, die

eigentliche Zusammensetzung der angemischten Materialien weniger von Bedeutung zu sein, da die Trennsäulen mit nitriertem bzw. Rohpolymer ein exakt gleiches Retentionsverhalten besitzen. Es ist zu vermuten, daß der Funktionalisierungsgrad der Polymerpartikel (Mikrokapazität) beim P 150497 für die Diskrepanzen zwischen den direkt funktionalisierten und den angemischten Austauschern verantwortlich ist. Auch Packungseffekte können als Ursache in Frage kommen. Warum das Konzept der inerten Verdünnung beim Grundgerüst P 150497 trotz der im Vergleich zum P 130198 fast identischen Bedingungen nicht erfolgreich angewendet werden kann, kann an dieser Stelle nicht abschließend geklärt werden, so daß weitere und umfassendere Untersuchungen notwendig sind.

Charakterisierung eines ternären Elutionssystems für hochkapazitive Anionenaustauscher

Das ternäre Elutionssystem auf der Basis von Perchlorsäure, Natriumhydroxid und Natriumcarbonat ermöglicht erstmals die Verwendung von hochkapazitiven Anionenaustauschern mit Kapazitäten bis zu 1000 μMol pro Trennsäule und der direkten Leitfähigkeitsdetektion nach chemischer Suppression. Um dieses komplexe Elutionssystem sinnvoll einsetzen zu können, muß bekannt sein, wie sich das Retentionsverhalten von Anionen durch die Zusammensetzung des Eluenten steuern läßt.

Als Modell-Trennsäule dient ein hochkapazitives Packungsmaterial auf der Basis des Polymers P 150797 mit C_4 -Alkylspacer, DMEA-Funktionalität und einer Kapazität von 445 μMol . Die Variation der Konzentration der drei Eluentenkomponenten erfolgt anhand eines experimentellen Versuchsplanes (Central-Composite-Design, CCD) mit fünf äquidistanten Einstellungen, wobei die Konzentrationsbereiche zwischen 0,2 und 1,0 mMol/kg Perchlorat, 20 bis 100 mMol/kg Hydroxid und 0 bis 20 mMol/kg Carbonat liegen. Als wesentliche Zielgröße wird der Retentionsfaktor k' als Maß für das Retentionsverhalten der untersuchten Standard-Anionen diskutiert. Daneben werden die effektiven Trennstufenzahlen n (Effizienz) und die Peakflächen (Empfindlichkeit) betrachtet. Die mathematische Anpassung der Meßdaten erfolgt durch multivariate Regression auf der Basis eines quadratischen Modells mit Wechselwirkungen.

Das gewählte mathematische Modell ist sehr gut geeignet, um die realen Daten für die Retentionsfaktoren k' zu modellieren. Trotz des theoretisch exponentiellen Zusammenhanges zwischen k' und der Eluentenkonzentration werden Korrelationskoeffizienten zwischen $R^2 = 0,98$ (Fluorid) und 1 (Sulfat) ermittelt. Dies zeigt, daß die Beschreibung eines Elutionssystems unter praktischen Aspekten nicht nach dem herkömmlichen Retentionsmodell für die Anionenchromatographie erfolgen muß. Die Unpräzision von k' liegt dabei unter Wiederholbedingungen ($n = 6$) für alle untersuchten Anionen bei 1 %. Alle linearen Hauptwirkungen (Eluentenkomponenten) haben ein negatives Vorzeichen und sind auf einem Niveau von $P = 95 \%$ signifikant. Die Größe der entsprechenden Koeffizienten deutet an, daß die Retentionsfaktoren der untersuchten Analyten in sehr unterschiedlicher Weise durch die Komponenten des Elutionssystems beeinflußt werden, da etwa der lineare Hydroxid-Koeffizient für das Nitrat nur $x_{\text{B, Nitrat}} = -1,004$ beträgt, für das Phosphat dagegen $x_{\text{B, Phosphat}} = -6,035$. Die Varianzanalyse der Regression zeigt, daß die Retentionsfaktoren der monovalenten Analyten zu über 90 % linear beschrieben werden können. Die quadratischen Terme machen nur einen Anteil zwischen 3,6 und 7 % aus, wobei die Wechselwirkungen mit maximal 2,5 % vernachlässigt werden können. Bei den multivalenten Anionen Sulfat und vor allem Phosphat kommt es zum Ansteigen der quadratischen Wirkungen und der Wechselwirkungen, die für diese Analyten bis zu 9,6 bzw. 7,3 % betragen können. Der Grund hierfür ist vor allem darin zu sehen, daß sich die Retentionsfaktoren dieser Anionen im Verlauf des Versuchsplanes wesentlich stärker ändern als diejenigen der monovalenten.

Die Regressionspolynome können zur Abschätzung der Retentionsfaktoren aller untersuchten Anionen bei einer beliebigen Eluentenzusammensetzung dienen. Dies wird anhand von drei Eluenten untersucht, wobei die Konzentrationen in einem Fall komplett außerhalb des untersuchten Bereiches liegen. Für dieses Elutionssystem wird keine Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Daten gefunden, da die Modellgleichungen nur innerhalb des Parameterraumes allgemeine Gültigkeit besitzen. Bei den beiden Eluenten, die innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches liegen, treten keine signifikanten Diskrepanzen ($P = 95 \%$) zwischen den theoretischen und realen

Retentionsfaktoren auf. Somit kann sichergestellt werden, daß die Modellgleichungen zur konkreten Voraussage des Retentionsverhaltens der untersuchten Analyten geeignet sind.

Durch die einfaktorische Varianzanalyse der Retentionsfaktoren kann der Anteil der Hauptwirkungen an der Veränderlichkeit der Zielgröße k' sichtbar gemacht werden. Im konkreten Fall sind dies die linearen und quadratischen Anteile der betreffenden Eluentenkomponenten an den Regressionsgleichungen. Die Ergebnisse zeigen, daß sich die acht untersuchten Analyten aufgrund ihrer unterschiedlichen Beeinflussung durch die Eluent-Ionen in drei Gruppen einteilen lassen. Die Anionen Fluorid, Sulfat und Phosphat werden nur durch die Hydroxid- und Carbonat-Anteile im Eluenten signifikant eluiert ($P = 95\%$). Die prozentualen Anteile dieser Hauptwirkungen liegen je nach Anion zwischen 30 und fast 60 %, während die Perchlorat-Wirkung mit maximal 11 % beim Fluorid stets zu vernachlässigen ist. Die zweite Gruppe an Analyten umfaßt die Anionen Chlorid, Bromat und Nitrit, die durch alle drei Komponenten signifikant beeinflusst werden, wobei der Perchlorat-Anteil zwischen 42 % beim Chlorid und 61 % beim Bromat überwiegt. Die Anionen Bromid und Nitrat bilden die dritte Gruppe. Beide Anionen werden in ihrem Retentionsverhalten nur durch den Perchlorat-Anteil signifikant beeinflusst, der bei 69 % (Bromid) bzw. 75 % (Nitrat) liegt. Die Wirkung der Hydroxid- und Carbonat-Anteile sind dagegen zu vernachlässigen, obwohl ihr Anteil an der Elution bis zu 16 % betragen kann.

Die Anwendung des einfachen Retentionsmodells für die Anionenchromatographie auf die vorliegenden Daten für k' bestätigt die Ergebnisse der einfaktorischen Varianzanalyse. Die für ausgewählte Meßpunkte durchgeführte graphische Auftragung von $\log k'$ gegen $\log c_{\text{Eluent}}$ liefert im Falle der Variation des Perchlorat-Anteils eine Schar von Geraden, deren Steigungen sich kaum unterscheiden. Aufgrund der Theorie (unterschiedliche Ladungen) sollten sich für die multivalenten Analyten Sulfat und Phosphat steilere Geraden ergeben als für die monovalenten. Tatsächlich verlaufen die Geraden der Anionen Bromid und Nitrat deutlich steiler, was zum einen auf die große Wirkung des Perchlorats auf die Elution dieser Analyten hinweist. Zum anderen liefert die Anwendung des herkömmlichen Retentionsmodells im Falle des Perchlorats Anzeichen dafür, daß bei diesen Eluent-Ionen der Ionenaustausch bzw. die gleichionische Verdrängung nicht der maßgebliche Wechselwirkungsmechanismus sein kann. Die acht nahezu parallelen Geraden deuten darauf hin, daß das Perchlorat in Abhängigkeit von seiner Konzentration wegen seiner hohen Affinität zu quartären Ammonium-Gruppen einen Teil der Funktionalitäten reversibel blockiert, was zu einer Verminderung der dynamischen Kapazität führt. Werden dagegen die Anteile der schwächeren Eluent-Ionen Hydroxid und Carbonat variiert, so liefert die graphische Auswertung zumindest die nach der Theorie zu erwartende Abstufung der Geradensteigungen in der Reihenfolge monovalente Anionen < Sulfat < Phosphat, die der Ladung der Analyten entspricht. Die absoluten Werte der Steigungen, die bei einfachen Elutionssystemen als ‚effektive‘ Ladungen betrachtet werden können, sind aufgrund der Komplexität und hohen Ionenstärken der Eluenten für alle drei Eluent-Ionen stets deutlich kleiner als nach der Theorie zu erwarten.

Für die unterschiedliche Wirkung der Eluentenkomponenten auf die Elution der untersuchten Analyten sind weder die stark unterschiedlichen Konzentrationen noch die Affinität der Eluent-Ionen zu den funktionellen Gruppen verantwortlich. So sollte das Perchlorat wegen seiner hohen Affinität und Elutionskraft eine besonders starke Wirkung auf alle Analyten haben, nicht nur auf Bromid und Nitrat. Auch die Wechselwirkung der Analyt-Ionen mit der stationären Phase ist von untergeordneter Bedeutung. Vielmehr scheint es zwischen den Analyt- und Eluent-Ionen Wechselwirkungen zu geben, die von ihrer Hydratisierung oder Polarisierbarkeit abhängen. So werden die harten und hochhydratisierten Anionen Fluorid, Sulfat und Phosphat nur durch die Eluent-Ionen signifikant beeinflusst, die eine vergleichbare Charakteristik besitzen. Im vorliegenden Fall sind dies Hydroxid und Carbonat. Für die Anionen Bromid und Nitrat kehren sich die Verhältnisse um. Diese weichen Anionen sind aufgrund ihrer geringen Ladungsdichte nur wenig hydratisiert, so daß sie ausschließlich durch das Perchlorat signifikant eluiert werden, welches ebenfalls sehr weich und kaum hydratisiert ist. Die Anionen Chlorid, Bromat und Nitrit sind zwischen diesen beiden Extremen einzuordnen und werden daher durch alle drei Eluent-Ionen maßgeblich beeinflusst. Scheinbar kommt es zu hart-hart- und weich-weich-Wechselwirkungen zwischen den Analyt- und Eluent-Ionen, die an das HSAB-Prinzip

erinnern, obwohl im vorliegenden Fall zwischen ihnen keine chemischen Reaktionen auftreten. Die Wirkung der Eluent-Ionen auf die Elution der untersuchten Analyten kann teilweise korreliert werden, indem das Verhältnis des Radius R der betreffenden Anionen zur nominellen Ladung z betrachtet wird. Für die harten Anionen Fluorid, Sulfat und Phosphat liegt das R/z -Verhältnis zwischen 101 und 129 pm, für die harten Eluent-Ionen Hydroxid und Carbonat beträgt es 130 bzw. 89 pm. Die weichen Analyt-Ionen weisen ein deutlich höheres R/z -Verhältnis von 188 pm (Bromid) bzw. 179 pm (Nitrat) auf, wobei für das weiche Eluent-Ion Perchlorat ein Wert von 240 pm berechnet wird. Während die Korrelation der R/z -Verhältnisse für diese Extremfälle sehr gut erfolgen kann, ist die Einordnung der drei mittelpolaren Anionen vor allem deshalb problematisch, da die zugrundeliegenden thermochemischen Ionenradien (Kristalldaten liegen für komplexe Anionen nicht vor) für Anionen wie Nitrit, die stark von einer sphärischen Symmetrie abweichen, sehr unsicher sind. Für Nitrit läßt sich ein R/z -Verhältnis von 192 pm berechnen, woraus eine alleinige Beeinflussung durch Perchlorat abgeleitet werden kann. Im Realfall wird es aber durch alle drei Eluentenkomponenten beeinflusst. Ähnliche Überlegungen gelten für Chlorid und Bromat, obwohl die Diskrepanzen dort nicht so groß sind. Ein Vergleich der Werte für die Hydratisierungsenthalpien $-\Delta H_{\text{Hyd}}$ der Analyt- und Eluent-Ionen, die aber nicht für alle Anionen vorliegen, zeigt ebenfalls, daß die Polarisierbarkeit und Hydratisierung der Anionen von entscheidender Bedeutung für die Deutung des beobachteten Retentionsverhaltens sind.

Die mathematische Anpassung der Daten für die effektiven Trennstufenzahlen n ist schlechter als bei den Retentionsfaktoren. Die Korrelationskoeffizienten betragen hier zum Teil nur $R^2 = 0,71$ für das Nitrat. Dies spricht in einigen Fällen für eine mangelhafte Eignung des zugrunde gelegten mathematischen Modells. Die effektiven Trennstufenzahlen nehmen für alle Analyten mit steigender Eluentenkonzentration ab, wobei wie bei den Retentionsfaktoren alle linearen Hauptwirkungen signifikant sind ($P = 95\%$). Somit besitzt keine der drei Eluentenkomponenten im untersuchten Konzentrationsbereich einen Einfluß, der die Effizienz der Trennung steigert. Der Anteil der quadratischen Wirkungen und Wechselwirkungen ist für n bei allen untersuchten Anionen größer als bei k' , wobei aber kein einheitlicher Trend zu beobachten ist. Für die Abhängigkeit der effektiven Trennstufenzahlen n von der Eluentenzusammensetzung sind teilweise ähnliche Effekte wie bei den Retentionsfaktoren zu beobachten, da diese Größe zur Berechnung der effektiven Trennstufenzahl verwendet wird. Eine Einteilung der Analyten in Gruppen ist hier nur eingeschränkt möglich, jedoch wird die Effizienz bezüglich der Anionen hoher Ladungsdichte im wesentlichen durch die Hydroxid- und Carbonat-Anteile beeinflusst. Für alle anderen Analyten hängt die effektive Trennstufenzahl von allen drei Eluentenkomponenten ab, wobei die weichen Analyten Bromid und Nitrat in diesem Fall nicht von den mittelpolaren Anionen wie Chlorid abgegrenzt werden können.

Für die Zielgröße ‚Peakfläche‘ A als Maß für die Empfindlichkeit kann festgestellt werden, daß das verwendete mathematische Modell nur für die Anionen Fluorid und Nitrit eine Korrelation von $R^2 > 0,95$ liefert. Die teilweise sehr geringe Anpassung für die anderen Analyten, z.B. $R^2 = 0,37$ für Sulfat, kann zum einen bedeuten, daß das Modell bei diesen Analyten nicht angewendet werden kann, zum anderen ist denkbar, daß die Empfindlichkeit für diese Analyten nicht von der Eluentenzusammensetzung abhängt. Die überwiegend mangelhafte Anpassung erübrigt eine eingehende Interpretation der Zusammensetzung der Regressionspolynome. Eindeutigere Ergebnisse liefert dagegen die einfaktorielle Varianzanalyse der Peakflächen. Sie zeigt, daß die Empfindlichkeit für Nitrit und Fluorid, die beide Anionen schwacher Säuren sind, nur durch den Perchlorat-Anteil beeinflusst wird, wobei A mit steigendem Perchlorat-Gehalt abnimmt. Da das Perchlorat nicht supprimiert werden kann und im Detektor als Perchlorsäure vorliegt, wird die Dissoziation der schwachen Säuren zurückgedrängt. Für allen anderen Analyten, die sich von starken bis mittelstarken Säuren ableiten, ist der Einfluß der Zusammensetzung der Eluenten auf A wesentlich geringer, was schon anhand der kleineren Korrelationskoeffizienten von $R^2 < 0,71$ deutlich wird. Bleibt die Signifikanz der Effekte auf die Peakflächen A für diese Anionen unberücksichtigt, so ist die Wirkung der Eluentenkomponenten auf A in einigen Fällen (Chlorid, Bromat) ähnlich der auf die Retentionsfaktoren k' , woraus geschlossen werden kann, daß bei konstanten Konzentrationen der Analyten die Fläche und auch die Höhe eines Peaks von

seiner Lage im Chromatogramm, also von der Retentionszeit, abhängt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen decken sich im wesentlichen mit dem bisher bekannten Wissen.

Einfluß ausgewählter struktureller Parameter auf das Trennverhalten von Anionenaustauschern

Im Rahmen der Untersuchungen zur Etablierung des Baukastensystems bei der Herstellung neuer und angepaßter Anionenaustauscher für die IC wird der Einfluß einiger grundlegender struktureller Parameter der stationären Phase auf das Trennverhalten ermittelt. Diese Parameter sind die Struktur der Ankergruppe, die Austauschkapazität und die Polarität der funktionellen Gruppe.

Der Einfluß der Ankergruppe wird anhand zweier Trennsäulen untersucht, die sich ausgehend vom Basispolymer P 150497 bei gleicher Funktionalität (DMEA) und Kapazität ($Q \approx 440 \mu\text{Mol/Säule}$) nur durch den Aufbau des Spacers unterscheiden. Die Trennsäule P 150497 MN IV DMEA besitzt einen C_4 -Alkylspacer, die Trennsäule P 150497 MN I C DMEA dagegen einen C_4 -Carbonylalkylspacer, so daß sich beide Materialien nur durch die Substitution der α -Position im Spacer unterscheiden. Beide Austauscher werden anhand eines vollständigen Faktorenversuchsplanes (3 Faktoren auf 2 Stufen; 2^3 -FVP) mit Hilfe des ternären Elutionssystems charakterisiert, wobei die Konzentrationsgrenzen zwischen 0,4 bis 0,8 mMol/kg Perchlorat, 40 bis 80 mMol/kg Hydroxid und 5 bis 15 mMol/kg Carbonat liegen.

Bei der Durchführung der Experimente unter Vergleichsbedingungen ergibt sich für alle untersuchten Analyten eine deutlich beschleunigte Elution auf der Trennsäule mit Carbonylalkylspacer, wobei die multivalenten Analyten Sulfat und Phosphat wesentlich stärker beeinflusst werden als die monovalenten. Die einfaktorielle Varianzanalyse der Retentionsfaktoren k' zeigt, daß die Wirkung des Hydroxid-Anteils auf die Elution aller Anionen bei der Trennsäule mit C_4 -Carbonylalkylspacer um bis zu 17 % (Chlorid) größer ist als bei dem reinen Alkylspacer. Dagegen nehmen sowohl die Perchlorat- als auch die Carbonat-Wirkung in einer vergleichbaren Größenordnung ab. Bei Kombination der beiden 2^3 -FVP zu einem 2^4 -FVP kann der Einfluß der unterschiedlichen Struktur des Spacers im Vergleich zur Variation des Elutionssystems sichtbar gemacht werden. Für die monovalenten Anionen liegt dieser Einfluß mit Ausnahme von Fluorid, bei dem kein Effekt beobachtet wird, zwischen 10 und 14 %. Bei den multivalenten Anionen ergeben sich größere Effekte zwischen 17 und 20 %.

Für den Unterschied im Retentionsverhalten beider Trennsäulen zeichnet sich der Hydroxid-Anteil im Elutionssystem verantwortlich. Die größere Hydroxid-Wirkung auf der Trennsäule mit Carbonylalkylspacer kann mehrere Ursachen haben. Die in wäßrigen Medien hydratisiert vorliegende Carbonylgruppe erhöht die Polarität der stationären Phase. Dies kann zu einer Hydroxid-Selektivität vergleichbaren Effekt führen, welcher bei der Erhöhung der Polarität der funktionellen Gruppe zu beobachten ist. Aufgrund der Struktur der Ankergruppe ist zum einen eine Reaktion der Carbonylgruppe mit den Hydroxid-Ionen möglich, was zur Ausbildung eines teilweise deprotonierten geminalen Diols führen kann, wodurch sich die Polarität der stationären Phase noch weiter erhöhen würde. Zum anderen kann es wie bei den C_2 -Carbonylalkylspacern zu der Ausbildung eines inneren Ionenpaares mit der funktionellen Gruppe kommen. Dies würde zu einer Verringerung der dynamischen Kapazität führen. Das innere Ionenpaar kann aber nicht wie bei den C_2 -Carbonylalkylspacern mittels FT-IR-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen werden. Welche der möglichen Phänomene ursächlich für die beobachteten Unterschiede im Retentionsverhalten verantwortlich sind, kann an dieser Stelle nicht abschließend geklärt werden.

Zur Charakterisierung des Parameters ‚Kapazität‘ wird zunächst analog den Untersuchungen zum Einfluß der Ankergruppe jeweils ein 2^3 -FVP mit zwei Trennsäulen unterschiedlicher Kapazität (300 und $440 \mu\text{Mol}$) durchgeführt. Beide Trennsäulen basieren auf dem Grundgerüst P 150497 und besitzen einen C_4 -Carbonylalkylspacer mit DMEA-Funktionalität. Die Konzentrationsgrenzen und Abstufungen der Zusammensetzung des ternären Elutionssystems entsprechen den obigen Angaben.

Unter chromatographischen Vergleichsbedingungen werden bei einer geringeren Kapazität erwartungsgemäß niedrigere Retentionszeiten beobachtet. Gleichzeitig kommt es zu einer Änderung

der relativen Retention von mono- und multivalenten Anionen zueinander. Die graphische Auswertung der Retentionsdaten als Auftragung von $\log k'$ versus $\log Q$ bestätigt die Beobachtungen. Wie aufgrund des Retentionsmodells zu vermuten, werden höhergeladene Anionen stärker durch die Variation von Q beeinflusst als monovalente. Eine Änderung der Selektivitäten der einfach geladenen Anionen zueinander kann nicht festgestellt werden, da der untersuchte Kapazitätsbereich offensichtlich zu klein ist. Die einfaktorielle Varianzanalyse der Retentionsfaktoren ergibt, daß zwischen beiden Trennsäulen kaum Unterschiede in der Wirkung der Eluentenkomponenten auf die Elution der Analyten auftreten. Lediglich bei den stark hydratisierten Anionen wie Fluorid oder Phosphat kann bei der niederkapazitiven Trennsäule ein Anstieg der Hydroxid-Wirkung von maximal 10 % verzeichnet werden. Dagegen ist die Perchlorat-Wirkung bei beiden Trennsäulen identisch. Die Austauschkapazität selbst hat im Vergleich zur Variation des Elutionssystems einen Anteil zwischen 16 % (Phosphat) und 41 % (Chlorid) an der Veränderung von k' .

Um die vermutete Veränderung der relativen Retention der monovalenten Anionen untereinander nachzuweisen, muß ein wesentlich größerer Kapazitätsbereich untersucht werden. Dies gelingt mit Hilfe von sechs Trennsäulen, die einen Kapazitätsbereich von 65 bis 1015 μMol pro Trennsäule abdecken. Die Austauscher basieren auf dem Polymer P 130198, sind chloromethyliert und besitzen eine DMEA-Funktionalität. Sie werden durch inerte Verdünnung eines hochkapazitiven Ausgangsmaterials ($Q \approx 1520 \mu\text{Mol/g}$) hergestellt, da für das Polymer P 130198 gezeigt werden konnte, daß das Einstellen der Kapazitäten durch inerte Verdünnung praktisch keine Änderungen des Retentionsverhaltens verursacht. Alle sechs Trennsäulen werden unter identischen chromatographischen Bedingungen mit zwei Elutionssystemen (0,3/0,4 mMol/kg HClO_4 , 40/75 mMol/kg NaOH , 10/0 mMol/kg Na_2CO_3) verglichen. Die Auswertung der Retentionsfaktoren erfolgt gemäß dem Retentionsmodell in einer linearen Auftragung von $\log k'$ gegen $\log Q$.

Bei beiden Eluenten kann überraschend festgestellt werden, daß sich die Selektivität aller Anionen zueinander nicht mit der Kapazität verändert. Die Geradensteigungen sind mit $m = 1$ in beiden Fällen für alle Analyten nahezu identisch. Selbst für die multivalenten Anionen Sulfat und Phosphat werden keine signifikant größeren Steigungen ermittelt. Damit kann das Retentionsmodell zwar auf die verwendeten Trennmaterialien angewendet werden, da sich ein sehr guter linearer Zusammenhang zwischen $\log k'$ und $\log Q$ ergibt, liefert aber völlig falsche Ergebnisse. Scheinbar wirkt sich die inerte Verdünnung bei der vorliegenden Fragestellung gravierend auf das Selektivitätsverhalten der betreffenden Packungsmaterialien aus, da die Anteile von hoch- und nicht-kapazitiven Polymeren sehr unterschiedlich sind. Daneben stellt sich die Frage, ob die durch Titration unter Gleichgewichtsbedingungen bestimmte makroskopische Kapazität bei den gemischten Materialien geeignet ist, die tatsächlich zur Verfügung stehenden Austauschplätze korrekt zu beschreiben. Wahrscheinlich muß die im Retentionsmodell auftauchende Größe Q durch einen Term $Q_{(\text{lokal})}$ ersetzt oder ergänzt werden, der die Mikrokapazität auf den Polymerpartikeln beschreibt. Als Konsequenz ist aber zunächst eine Wiederholung der Experimente mit direkt funktionalisierten Packungsmaterialien erforderlich, um den Einfluß von Q auf das Retentionsverhalten von Anionen korrekt zu beschreiben.

Der Einfluß der Polarität der funktionellen Gruppe auf das Retentionsverhalten wird zunächst mit der Ein-Faktor-zur-Zeit-Methodik ermittelt. Verwendet werden vier angemischte Trennsäulen mit einer Kapazität von durchschnittlich 107 μMol , die ausgehend vom Grundgerüst P 130198 mit C_5 -Alkylspacer die Funktionalitäten EDMA, DMEA, DEMA und TEA besitzen, welche sich sukzessive in der Zahl der Hydroxyethylreste unterscheiden.

Bei Verwendung eines stark alkalischen Eluenten (100 mMol/kg NaOH , 20 mMol/kg Na_2CO_3) kommt es für alle untersuchten Anionen zu einer drastischen Verringerung der Retentionszeiten mit steigender Polarität der funktionellen Gruppe, was sich besonders bei den polarisierbaren Anionen bemerkbar macht. So eluiert Bromid bei der EDMA-Trennsäule nach 80 Minuten, bei Verwendung der TEA-Funktionalität aber bereits nach 3 Minuten. Die Ergebnisse bestätigen im wesentlichen den aus der Literatur bekannten Begriff der ‚Hydroxid-Selektivität‘, der für das Hydroxid-Ion eine höhere Elutionskraft bei polaren funktionellen Gruppen postuliert.

Werden dagegen schwach saure Eluenten mit $\text{pH} = 5$ eingesetzt (1 mMol/kg Phthalsäure + 10 % Aceton sowie 1 mMol/kg 4-Hydroxybenzoesäure), so ist der Einfluß der Polarität weniger ausgeprägt, da die Hydroxid-Konzentration um etwa 10^{-8} Mol/kg geringer ist. Wiederum werden polarisierbare Anionen stärker beschleunigt als mittel- oder stark polare Analyten. Für das divalente Sulfat wird dagegen zunächst bei beiden Eluenten ein Anstieg der relativen Retention bei den DMEA- und DEMA-Funktionalitäten verzeichnet, welche dann auf der TEA-Trennsäule wieder fällt. Für Phosphat können keine Daten ermittelt werden, da es bei $\text{pH} = 5$ als H_2PO_4^- vorliegt und stets im Totvolumen eluiert. Für das auffällige Verhalten des Sulfats können gegenläufige Effekte von Hydratisierung der funktionellen Gruppen und der Elektroselektivität verantwortlich gemacht werden. Während letztere mit zunehmender Größe der funktionellen Gruppe abnimmt (diffusere Ladungsverteilung), was zu kürzeren Retentionszeiten führen sollte, nimmt im Gegenzug die Hydratisierung mit der Zahl der Hydroxyethylreste zu, wodurch sich die Affinität zu divalenten, hoch hydratisierten Anionen wie Sulfat erhöht. Bei den mittelpolaren Funktionalitäten DMEA und vor allem DEMA scheint somit eine maximale Affinität gegeben. Die Daten für die schwach sauren Elutionssysteme stehen im Gegensatz zu den bisher aus der Literatur bekannten Erkenntnissen, die unter diesen Bedingungen keinen signifikanten Einfluß der Polarität der funktionellen Gruppe erkennen lassen.

Mit den mittel- bis stark polaren Funktionalitäten DMEA, DEMA und TEA wird ein faktorieller Versuchsplan mit drei Faktoren auf drei Stufen durchgeführt (Box-Behnken-Design), wobei die beiden übrigen Faktoren die Komponenten des binären Hydroxid-Carbonat-Eluenten darstellen, deren Konzentrationen zwischen 50 und 100 mMol/kg NaOH und 10 bis 20 mMol/kg Na_2CO_3 variiert werden.

Die Ergebnisse der einfaktoriellen Varianzanalyse der Retentionsfaktoren zeigen erwartungsgemäß, daß die Polarität der funktionellen Gruppe eine wesentlich größere Wirkung auf das Retentionsverhalten der untersuchten Analyten hat als die Variation des Elutionssystems. Der Faktor ‚Polarität‘ besitzt einen Anteil zwischen 97 % (Bromid) und 71 % (Phosphat), wobei nur für das letztere Anion eine signifikante Wirkung des Hydroxid-Anteils ermittelt werden kann. Insbesondere bei den monovalenten Anionen ist die Variation der mobilen Phase mit Ausnahme des Fluorids, welches sich ähnlich dem Sulfat und Phosphat verhält, völlig zu vernachlässigen.

Wesentlich aussagekräftiger sind die Ergebnisse der einfaktoriellen Varianzanalysen, die für die drei Packungsmaterialien getrennt durchgeführt werden. Dadurch kann die Wirkung der beiden Eluentenkomponenten auf die Elution der untersuchten Anionen ermittelt werden. Die Ergebnisse zeigen, daß die eluierende Wirkung des Hydroxids deutlich mit der Polarität der funktionellen Gruppe ansteigt. Bei der DMEA-Gruppe ist die Carbonat-Wirkung mit Anteilen von 48 % (Phosphat) bis 83 % (Bromid) bei allen Anionen signifikant, die Hydroxid-Wirkung mit 41 % bis 52 % jedoch nur bei den Analyten Fluorid, Sulfat und Phosphat. Dagegen steigt die Hydroxid-Wirkung bei der DEMA-Trennsäule auf bis zu 92 % an (Bromat) und ist stets signifikant. Die Wirkung des Carbonat-Anteils fällt dementsprechend und ist nur noch beim Fluorid (39 %) von Bedeutung. Dieser Trend setzt sich für die sehr stark polare TEA-Funktionalität weiter fort, bei der die Carbonat-Wirkung in allen Fällen zu vernachlässigen ist. Die Elutionskraft des Hydroxids steigt dagegen nochmals auf bis zu 97 % beim Phosphat an.

Die Untersuchungen bestätigen im wesentlichen zwar die aus der Literatur bekannten Ergebnisse, jedoch kann erstmals quantitativ gezeigt werden, daß die eluierende Wirkung des Hydroxid-Ions mit steigender Anzahl der Hydroxyethyl-Substituenten im quartären Ammonium-Ion zunimmt. Dabei wird das Hydroxid gegenüber dem zweifach negativ geladenen Carbonat eindeutig als Eluent-Ion bevorzugt, so daß der in der Literatur benutzte Begriff ‚Hydroxid-Selektivität‘ zutreffend ist.

Ausblick

Die vorliegende Arbeit ist als Einstieg in die langfristige Etablierung eines Baukastensystems zur Herstellung von angepaßten Packungsmaterialien für die Anionenchromatographie aufzufassen. Die Ergebnisse dieser Dissertation können als Ausgangspunkt für eine Vielzahl weiterer Forschungsaktivitäten gewertet werden, wobei die Richtung zukünftiger Untersuchungen vorgegeben wird.

Insbesondere die Herstellung der chromatographisch sehr interessanten hochkapazitiven Materialien mit stark polaren funktionellen Gruppen (TEA) bedarf weiterer Untersuchungen, wobei der Schwerpunkt auf dem bislang wenig effektiven Aminierungsschritt liegen muß. Dendrimere Packungsmaterialien bieten hier eine vielversprechende Alternative, sind aber präparativ wesentlich anspruchsvoller. Weiterer Forschungsbedarf ergibt sich bei der Einführung der Ankergruppen. Die Reaktionen mit ω -Bromalkanen liefern zwar gute Ausbeuten, verursachen aber auch große Kosten, da insbesondere die längerkettigen Verbindungen sehr teuer sind. Dies macht eine Optimierung der Modifizierungen mit den preiswerten Dihalogenalkanen erforderlich, die bislang nur unbefriedigende Umsätze zeigen.

Das Konzept der inerten Verdünnung von hoch funktionalisierten Ausgangsmaterialien zur gezielten Einstellung der Kapazität einer Trennsäule muß in Zukunft an weiteren PS-DVB-Grundgerüsten, aber an Methacrylat-Copolymeren überprüft werden. Dabei sind zusätzliche Untersuchungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften der eingesetzten Komponenten notwendig, wobei der Schwerpunkt auf Oberflächeneigenschaften wie der Polarität oder Porosität liegen muß. Zudem ist erforderlich, die genaue Zusammensetzung des Säulinhaltens sowie das Phasenvolumenverhältnis Φ bzw. die Schüttdichte der Packung zu ermitteln. Diese Untersuchungen müssen sowohl für die angemischten als auch für die Referenzmaterialien durchgeführt werden, um mögliche Diskrepanzen im Retentionsverhalten erklären zu können.

Die auf statistischen Methoden beruhende Charakterisierung des ternären Elutionssystems zur Verwendung hochkapazitiver Anionenaustauscher mit der Leitfähigkeitsdetektion hat neue Dimensionen zur Beschreibung des Retentionsverhaltens von Anionen in Abhängigkeit von der mobilen Phase eröffnet. Die im Rahmen dieser Dissertation gewonnenen Erkenntnisse müssen in Zukunft auf eine Vielzahl weiterer Analyten ausgeweitet werden, die sich in ihrer chemischen Charakteristik deutlicher unterscheiden als die bisher untersuchten Anionen, was in gleicher Weise auch die verwendeten Eluentenkomponenten betrifft. Mit den zukünftigen Daten sind möglicherweise neue und tiefergehende Erkenntnisse über den Trennprozeß in der Anionenchromatographie zugänglich.

Ähnliches gilt auch für den Einsatz statistischer Methoden zur Charakterisierung von Trennsäulen. Die Kenntnis des Einflusses der verschiedenen strukturellen Parameter auf das Trennverhalten ist von entscheidender Bedeutung, wenn Packungsmaterialien gezielt an ein analytisches Problem angepaßt werden sollen. Bei zukünftigen Untersuchungen sollte der Schwerpunkt vor allem auf dem Polymer-Grundgerüst liegen. Die durch den Einbau von Methacrylat-Anteilen mögliche Variation der Polarität der stationären Phase stellt auch im Sinne des Baukastensystems einen essentiellen Parameter dar, um das Selektivitätsverhalten der Packungsmaterialien zu beeinflussen bzw. zu steuern. Aber auch bisher teilweise untersuchte Parameter wie die Struktur der Ankergruppe bedürfen weiterer Untersuchungen. So ist zu prüfen, ob bereits unterschiedlich strukturierte Alkylspacer das Retentionsverhalten maßgeblich verändern können.

Neben der Herstellung und eingehenden chromatographischen Charakterisierung neuer Packungsmaterialien für die Anionenchromatographie muß in Zukunft auch deren Anwendung auf reale Trennprobleme im Vordergrund stehen, um das Baukastensystem langfristig und erfolgreich etablieren zu können.

11 Anhang

11.1 Verwendete Chemikalien

Produkt	Qualität (Gehalt)	Hersteller / Lieferant
1,2-Dibromethan	purum (> 98 %)	Fluka, Buchs
1,2-Dibrompropan	purum (> 98 %)	Fluka, Buchs
1,2-Dichlorethan	purum (> 98 %)	Fluka, Buchs
1,2-Dichlorpropan	purissimum (> 99 %)	Fluka, Buchs
1,4-Dibrombutan	purum (> 98 %)	Fluka, Buchs
1,4-Dibrompentan	pract. (> 95 %)	Fluka, Buchs
1,6-Dibromhexan	pract. (ca. 97 %)	Fluka, Buchs
2-Propanol	p.a. (> 99 %)	Verschiedene
4-Hydroxybenzoesäure	p.a. (> 99 %)	Merck, Darmstadt
4-Toluolsulfonsäurechlorid (Tosylchlorid)	purissimum (> 99 %)	Fluka, Buchs
5-Brom-1-Penten	pract. (ca. 97 %)	Riedel de Haën, Seelze
6-Brom-1-Hexen	pract. (ca. 95 %)	Fluka, Buchs
Aceton	p.a. (> 99 %)	Verschiedene
Acetonitril	purissimum (> 99 %)	Fluka, Buchs
Allylbromid	purum (> 98 %)	Fluka, Buchs
Aluminium-(III)-chlorid, wasserfrei	p.a. (> 99 %)	Fluka, Buchs
Ammoniumfluorid	p.a. (> 99 %)	Merck, Darmstadt
Argon	5.9	Linde, Hannover
Benzoessäure	p.a.	Merck, Darmstadt
Brombuttersäurechlorid	zur Synthese (> 99 %)	Merck, Darmstadt
Bromessigsäurechlorid	zur Synthese (> 99 %)	Merck, Darmstadt
Calciumchlorid, wasserfrei	p.a. (> 99 %)	Merck, Darmstadt
Chlorsulfonsäure (CSS)	purum (> 98 %)	Fluka, Buchs
Cyclohexanol	p.a. (> 99 %)	Merck, Darmstadt
Dibrommethan	purissimum (> 99 %)	Fluka, Buchs
Diethanolmethylamin (DEMA)	purum (> 98 %)	Fluka, Buchs
Dimethoxymethan	purissimum (> 99 %)	Fluka, Buchs
Dimethylethanolamin (DMEA)	purum (> 98 %)	Fluka, Buchs
Dimethylsulfoxid (DMSO)	zur Synthese (> 99 %)	Merck, Darmstadt
Dimethylsulfid	zur Synthese (> 99 %)	Merck, Darmstadt
Dioxan	purum (> 99 %)	Verschiedene
Entionisiertes Wasser	Spez. Widerstand > 18 MΩ	Millipore, Eschborn
Ethanol	purum (> 99 %)	Verschiedene
Ethyl dimethylamin (EDMA)	purum (> 98 %)	Fluka, Buchs
Glycerin	p.a. (> 99 %)	p.a. (> 99 %)
Kaliumchlorid-Lösung	p.a. (0,2 Mol/kg)	Merck, Darmstadt
Membranfilter (0,45 µm)	n.n.	Macherey & Nagel, Düren
Methanol	purum (> 99 %)	Verschiedene
Molekularsieb (0,3 nm)	n.n.	Merck, Darmstadt
N,N-Dimethylaminopyridin (DMAP)	zur Synthese (> 99 %)	Merck, Darmstadt
Natriumazid	p.a. (> 99 %)	p.a. (> 99 %)
Natriumbromat	puriss. p.a. (> 99 %)	Fluka, Buchs
Natriumbromid	p.a. (> 99 %)	Merck, Darmstadt
Natriumcarbonat	p.a. (> 99 %)	Merck, Darmstadt
Natriumchlorid	p.a. (> 99 %)	Merck, Darmstadt
Natriumdihydrogenphosphat	p.a. (> 99 %)	Merck, Darmstadt
Natriumhydroxid	p.a. (> 99 %)	Merck, Darmstadt
Natriumnitrat	p.a. (> 99 %)	Merck, Darmstadt
Natriumnitrit	p.a. (> 99 %)	Merck, Darmstadt
Natriumsulfat	p.a. (> 99 %)	Merck, Darmstadt
Natriumsulfit	p.a.	Merck, Darmstadt
Perchlorsäure	suprapur (70 – 72 %)	Merck, Darmstadt
Phthalsäure	p.a.	Merck, Darmstadt
Pyridin	purum (> 99 %)	Fluka, Buchs

Produkt	Qualität (Gehalt)	Hersteller / Lieferant
Salpetersäure	Supranal (subboiled)	Riedel de Haën, Seelze
Schwefelsäure	Supranal (95 – 97 %)	Riedel de Haën, Seelze
Silbernitrat-Lösung	p.a. (0,05 Mol/kg)	Merck, Darmstadt
Sulfurylchlorid (SO ₂ Cl ₂)	pract. (> 97 %)	Fluka, Buchs
Tetrahydrofuran (THF)	Purum (> 99 %)	Verschiedene
Toluol	p.a. (> 99 %)	Merck, Darmstadt
Triethanolamin (TEA)	purum (> 98 %)	Fluka, Buchs
Trifluormethansulfonsäure (TFMS)	pract. (ca. 97 %)	3m / Riedel de Haën, Seelze

11.2 Verwendete Geräte

Chromatographie

Gerät	Typ / Ausführung	Hersteller / Lieferant
Datenaufnahme	586-IBM kompatibler PC	n.n.
HPLC – Pumpe (incl. Pulsdämpfer aus Edelstahl)	Modell 709	Metrohm, Herisau
Kapillaren und Fittings	PEEK / PE / Tefzel	Verschiedene
LF-Detektor	Modell 732	Metrohm, Herisau
UV/VIS-Detektor	Modell VDM II	Dionex, Idstein
Säulenkörper (125 x 4 mm ID)	PEEK	Metrohm, Herisau
Separation Center (incl. 6-Wege-Ventil aus Edelstahl)	Modell 733	Metrohm, Herisau
Suppressoren	ASRN I und AMMS II	Dionex, Idstein

Synthesen

Gerät	Typ / Ausführung	Hersteller / Lieferant
Diverse Glasgeräte	Eigenbau Glasbläserei	Universität Hannover
Dosiereinheiten 20 und 50 mL (incl. Schläuche und Fittings aus Teflon)	Dosimat 700	Metrohm, Herisau
Magnetrührer / Heizbäder	n.n.	Verschiedene
Mikrowelle (incl. Zubehör und Software)	Synthewave 402 (300 W)	Prolabo
Steuereinheit (incl. PCMCIA-Karte)	Liquino 711	Metrohm, Herisau
Temperaturfühler	Pt-100	Metrohm, Herisau
Thermostat	F8 C35	Haake, Karlsruhe
Ultraschallbad	Sonorex R 106	Bandelin

Packen der Trennsäulen, Kapazitätsbestimmungen, Titrationsen

Gerät	Typ / Ausführung	Hersteller / Lieferant
Dosimat	Typ 665	Metrohm, Herisau
Elektroden	pH; Ag; Ag/Ag ⁺	Metrohm, Herisau
HPLC – Pumpen (2 x)	Typ 64	Knauer, Berlin
Potentiograph (incl. Schreiber)	Typ E 536	Metrohm, Herisau
Rührstand	Typ E 649	Metrohm, Herisau
Solvent Delivery System	Typ S 1020 Micro	Sykam, München

Software

Bereich	Bezeichnung (Version)	Hersteller / Lieferant
Chromatographie	Metrodata (1.38 und 1.44)	Metrohm, Herisau
Chromatographie	PeakNet (n.n)	Dionex, Idstein
Mikrowellensteuerung	Synthewave (1.1)	Prolabo
Statistik (Grundlagen)	Minitab (11.32 und 12.1)	Minitab Inc., State College, Pensylvania, USA
Statistik (weitergehende Berechnungen)	Tabellenkalkulationen	n.n.

11.3 Arbeitsvorschriften

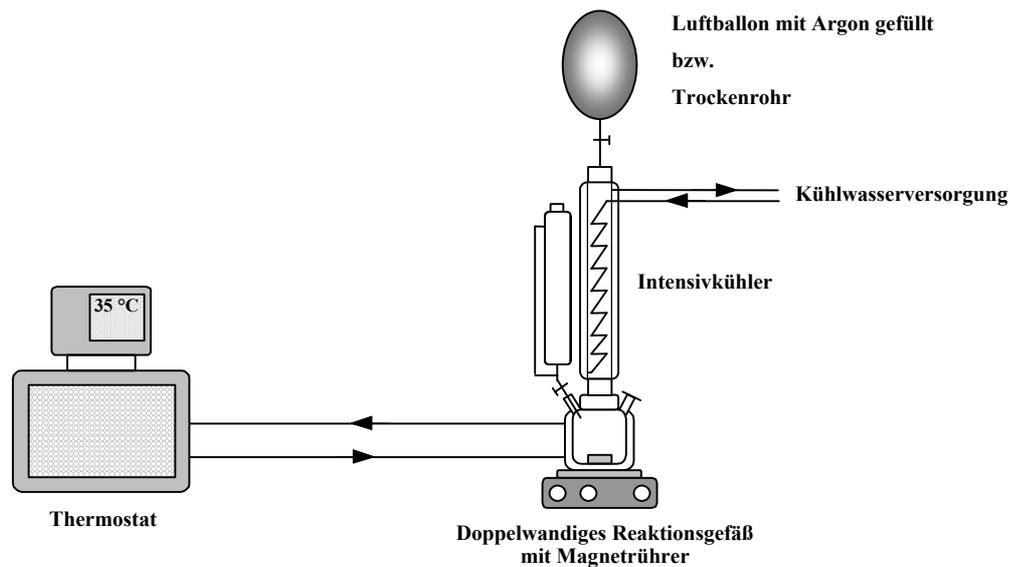


Abbildung 14-1.

Allgemeiner Versuchsaufbau zur Modifizierung von organischen Polymerharzen.

Chemikalien zur Synthese

Alle Chemikalien zur Synthese werden wie geliefert eingesetzt. Ausnahme ist das Lösemittel Dichlormethan (DCM), welches aus einem größeren Gebinde entnommen wird. Das DCM wird 6 h über Natriumcarbonat rückflusiert und dann in vorgetrocknete, Molekularsieb (0,3 nm) enthaltende Gefäße destilliert. Die Aufbewahrung erfolgt bei Raumtemperatur unter Argon.

11.3.1 Chloromethylierung nach Hauptmann et al.

Durchführung:

- Reaktionsgefäß, Kühler, Magnetprüher, Tropftrichter und zusätzlich Innenthermometer gemäss Abbildung 14-1 zusammensetzen
- Alle Schliffverbindungen mit Teflon-Huslen, kein Fett oder Silicon verwenden !
- Kühler und Thermostat anschließen
- Apparatur 2 x mit Argon fluten (Luftballon), danach Luftballon auf Kühler belassen und Seitenschliffe des Reaktionsgefäßes verschließen
- Thermostat auf 0 °C einregeln und mit Thermostatisierung beginnen
- Polymer in das Reaktionsgefäß einfüllen
- Erforderliche Menge an Dimethoxymethan zugeben
- Polymer unter Rühren suspendieren (etwa 10 Minuten)
- Wenn Innentemperatur <5 °C, entsprechende Menge Sulfurylchlorid so zugeben, daß Innentemperatur nicht über 5 °C steigt
- Nach beendeter Zugabe 1 h bei 0 bis 5 °C rühren lassen
- Berechnete Menge an Chlorsulfonsäure so zugeben, daß Innentemperatur < 5 °C
- Nach beendeter Zugabe Thermostat auf gewünschte Reaktionstemperatur einstellen
- Reaktionszeit: etwa 20 - 22 h

Abbruch und Aufarbeitung der Chloromethylierung:

- Kühlen der Reaktionsmischung mittels Thermostat auf etwa 5 °C
- Zugabe von 100 – 150 mL Wasser in der Weise, daß die Innentemperatur + 35 °C nicht überschreitet
- Reaktionsmischung absaugen (Glasfaserfilter MN 85/90, 0,45 µm, Macherey & Nagel)
- Rückstand mit ca. 250 mL Wasser waschen
- Danach waschen mit jeweils 200 mL 2-Propanol, Methanol und Aceton

11.3.2 Alkylierung mit Dihalogenalkanen

Durchführung:

- Reaktionsgefäß, Kühler, Magnetrührer gemäß Abbildung 14-1 zusammensetzen (kein Tropftrichter)
- Alle Schliffverbindungen mit Teflon-Hülsen, kein Fett oder Silicon verwenden !
- Kühler und Thermostat anschließen
- Apparatur 2 x mit Argon fluten (Luftballon), danach Luftballon auf Kühler belassen und Seitenschliffe des Reaktionsgefäßes verschließen
- Thermostat auf 20 °C einregeln und mit Thermostatisierung beginnen
- Polymer in das Reaktionsgefäß einfüllen
- Erforderliche Menge an Lösemittel hinzugeben; falls kein LM verwendet wird, an dieser Stelle das Reagenz hinzugeben
- Polymer unter Rühren suspendieren (etwa 10 Minuten)
- Falls LM verwendet wird, an dieser Stelle das Reagenz hinzugeben und nochmals etwa 5 Minuten rühren lassen
- Apparatur nochmals 2 x mit Argon fluten (Luftballon)
- Mit Argon gefüllten Luftballon aufsetzen
- Dann Zugabe des Katalysators mittels Trichter durch einen seitlichen Schliff des Reaktionsgefäßes
- Mit restlichem Argon aus Ballon Apparatur nochmals spülen; Apparatur verschließen
- Ballon gegen Trockenrohr austauschen
- Wenn erforderlich, per Thermostat Temperatur einregeln (z.B. 40 °C);
- Reaktionszeit: etwa 24 h

Abbruch und Aufarbeitung der Alkylierung:

- Mittels Thermostat kühlen der Reaktionsmischung auf etwa 5 °C
- Trockenrohr abnehmen
- Wenn Temperatur erreicht ist, Reaktion durch Zugabe einer deutlich überstöchiometrischen Menge an THF (bezogen auf AlCl_3) abbrechen. Der Abbruch der Reaktion ist erkennbar an einem gelbbraunen Erscheinungsbild der Reaktionsmischung
- Reaktionsmischung absaugen (Glasfaserfilter MN 85/90, 0,45 µm, Macherey & Nagel)
- Rückstand mit etwa 200 bis 400 mL THF waschen, bis Filtrat farblos ist
- Filtrat in Restbehälter für halogenierte LM-Reste
- Polymer mit jeweils 300 mL 2 Mol/L HCl, Wasser, 2-Propanol und Aceton oder Methanol waschen

11.3.3 Acylierung mit ω -Bromalkansäurechloriden

Durchführung:

- Reaktionsgefäß, Kühler, Magnetrührer gemäß Abbildung 14-1 zusammensetzen (kein Tropftrichter)
- Alle Schliffverbindungen mit Teflon-Hülsen abdichten
- Kühler und Thermostat anschließen
- Apparatur 2 x mit Argon fluten (Luftballon), danach Luftballon auf Kühler belassen und Seitenschliffe des Reaktionsgefäßes verschließen
- Thermostat auf 5 °C einregeln und mit Thermostatisierung beginnen
- Polymer in Reaktionsgefäß einfüllen
- Erforderliche Menge an Lösemittel (Dichlormethan) hinzugeben
- Polymer unter Rühren suspendieren (etwa 10 Minuten)
- Reagenz auf einmal hinzugeben und nochmals etwa 5 Minuten rühren lassen
- Apparatur nochmals 2 x mit Argon fluten (Luftballon)
- Mit Argon gefüllten Luftballon aufsetzen
- Dann Zugabe des Katalysators mittels Trichter durch einen seitlichen Schliff des Reaktionsgefäßes
- Falls aufgrund einer größeren Menge an AlCl_3 bei der Zugabe das Gemisch aufschäumt (Wärmeentwicklung), Katalysator in kleineren Portionen zugeben
- Mit restlichem Argon aus Ballon Apparatur nochmals spülen; Apparatur verschließen
- Ballon gegen Trockenrohr austauschen
- Mit Thermostat Temperatur einregeln (z.B. 40 °C)
- Reaktionszeit: etwa 24 h

Abbruch und Aufarbeitung der Acylierung:

- Siehe Alkylierung mit Dihalogenalkanen

11.3.4 Alkylierung mit ω -Bromalkenen

Durchführung:

- Reaktionsgefäß, Kühler, Magnetrührer und Trichter gemäß Abbildung 14-1 zusammensetzen
- Alle Schliffverbindungen mit Teflon-Hülsen, kein Fett oder Silicon verwenden !
- Kühler und Thermostat anschließen
- Apparatur 2 x mit Argon fluten (Luftballon), danach Luftballon auf Kühler belassen und Seitenschliffe des Reaktionsgefäßes verschließen
- Thermostat auf 20 °C einregeln und mit Thermostatisierung beginnen
- Polymer in Reaktionsgefäß einfüllen
- Erforderliche Menge an Lösemittel (1,2-Dichlorpropan) hinzugeben
- Polymer unter Rühren suspendieren (etwa 10 Minuten)
- ω -Bromalken in etwa 15 – 25 mL 1,2-Dichlorpropan verdünnen und in Tropftrichter geben
- Katalysator auf einmal hinzugeben (durch seitlichen Schliff), dabei sofort Rotfärbung, aber keine Erwärmung !
- Apparatur nochmals 2 x mit Argon fluten (Luftballon)
- Lösung des Alkens in 1,2-Dichlorpropan bei mittlerer Geschwindigkeit zutropfen
- Nach beendeter Zugabe Tropftrichter abnehmen (schnell) und Apparatur verschließen

- Ballon gegen Trockenrohr austauschen
- Apparatur nochmals mit Argon aus Ballon spülen (Stopfen leicht anheben)
- Mittels Thermostat Reaktionstemperatur einregeln (50 °C)
- Reaktionszeit: 48 h

Abbruch und Aufarbeitung der Alkylierung:

- Mittels Thermostat Kühlen der Reaktionsmischung auf etwa 0 °C
- Trockenrohr abnehmen
- Reaktionsmischung absaugen (Glasfaserfilter MN 85/90, 0,45 µm, Macherey & Nagel)
- Rückstand mit ca. 250 mL Dioxan waschen
- Rückstand mit 200 bis 400 mL THF waschen, bis Filtrat farblos ist
- Polymer mit jeweils 300 mL 2 Mol/L HCl und Wasser waschen
- Danach waschen mit jeweils 150 mL Isopropanol, Methanol und Aceton

11.3.5 Nitrierung

Durchführung:

- Nitriersäure herstellen: zur Nitrierung von 1 bis 3 g Polymer 15 mL konz. HNO₃ und 5 mL konz. H₂SO₄ vorsichtig mischen
- Nitriersäure im Eisbad auf 0 °C abkühlen
- Polymer hinzugeben und schnell unter Rühren suspendieren
- Im Ultraschallbad unter Eiskühlung 10 min reagieren lassen (Mischung färbt sich rotbraun)

Aufarbeitung der Nitrierung:

- Reaktionsgemisch vorsichtig in 200 mL Eiswasser einlaufen lassen
- Nitriertes Polymer (hell- bis dunkelgelb) unter Rühren suspendieren
- Gemisch absaugen (Glasfaserfilter MN 85/90, 0,45 µm, Macherey & Nagel)
- Rückstand mit jeweils 300 mL Wasser waschen
- Danach waschen mit jeweils 200 mL Isopropanol, Methanol und Aceton
- Nitriertes Polymer im Trockenschrank bei 50 °C für ca. 12 h trocknen

11.3.6 Aminierung

Durchführung:

- Reaktionsgefäß und Thermostat in Abbildung 14-1 gegen Ölbad und einfachen Rundkolben ersetzen
- Polymer im Rundkolben vorlegen
- Entsprechendes Amin mit Lösemittel mischen (Verhältnis Amin: Lösemittel = 1:1)
- Gesamtmenge an Aminierungsgemisch: 80 mL (ausreichend für bis zu 5 g Polymer)
- Polymer mit Reaktionsmischung versetzen
- Ölbad so einregeln, daß Reaktionsmischung unter Rühren rückfließt
- Reaktionszeit: 24 h

Aufarbeitung der Aminierung:

- Ölbad entfernen und Reaktionsgemisch ca. 30 min abkühlen lassen
- Reaktionsmischung absaugen (Glasfaserfilter MN 85/90, 0,45 µm, Macherey & Nagel)
- Rückstand mit jeweils 300 mL 2 Mol/L HCl und Wasser waschen
- Danach waschen mit jeweils 200 mL Isopropanol, Methanol und Aceton
- Polymer im Trockenschrank bei 50 °C für ca. 12 h trocknen lassen

11.3.7 Sedimentation der Packungsmaterialien

Die Sedimentation der Polymerharze nach der Synthese wird mit den in Abbildung 14-2 dargestellten Sedimentationsrohren durchgeführt.

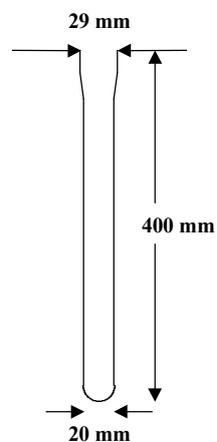


Abbildung 14-2.

Die für die Sedimentationen verwendete Glasapparatur [88].

Zur Sedimentation werden Mischungen von Cyclohexanol und Methanol verwendet. Die geeigneten Mischungsverhältnisse können nachfolgender Aufstellung entnommen werden. Sie beziehen sich pro Sedimentationsrohr auf 3 g Polymer und 100 mL Lösung.

Polymer-Typ (3 g)	Anteil Cyclohexanol / mL	Anteil Methanol / mL
Anionenaustauscher (PS-DVB, $Q > 200 \mu\text{mol/g}$)	30	70
Anionenaustauscher (PS-DVB, $Q < 200 \mu\text{mol/g}$)	50	50
Anionenaustauscher (DVB-MA)	50 – 70	30 - 50
Rohpolymere (PS-DVB)	50	50
Nitrierte und funktionalisierte Polymere, nicht aminiert	30 – 50	50 – 70

Durchführung der Sedimentationen:

- Polymer mit geeigneter Sedimentationsmischung versetzen
- Gemisch im Ultraschallbad 15 min suspendieren
- Gemisch in Sedimentationsrohr überführen und Rohr mit Stopfen NS 29 verschließen
- 24 h sedimentieren lassen
- Die Sedimentation ist erfolgreich, wenn sich im Rohr drei Zonen ausgebildet haben: Bodensatz, stark und wenig getrübt Überstand
- Die Überstände werden verworfen
- Bodensatz in Methanol aufschlämmen, absaugen und mit 200 mL Methanol waschen
- Das trockene Polymer kann direkt zum Packen der Trennsäulen verwendet werden

11.3.8 Das Packen der Trennsäulen

Das Packen der Trennsäule erfolgt in der vorliegenden Arbeit ausschließlich nach der Down-Fill-Technik [21] mit der in Abbildung 14-3 gezeigten Apparatur.

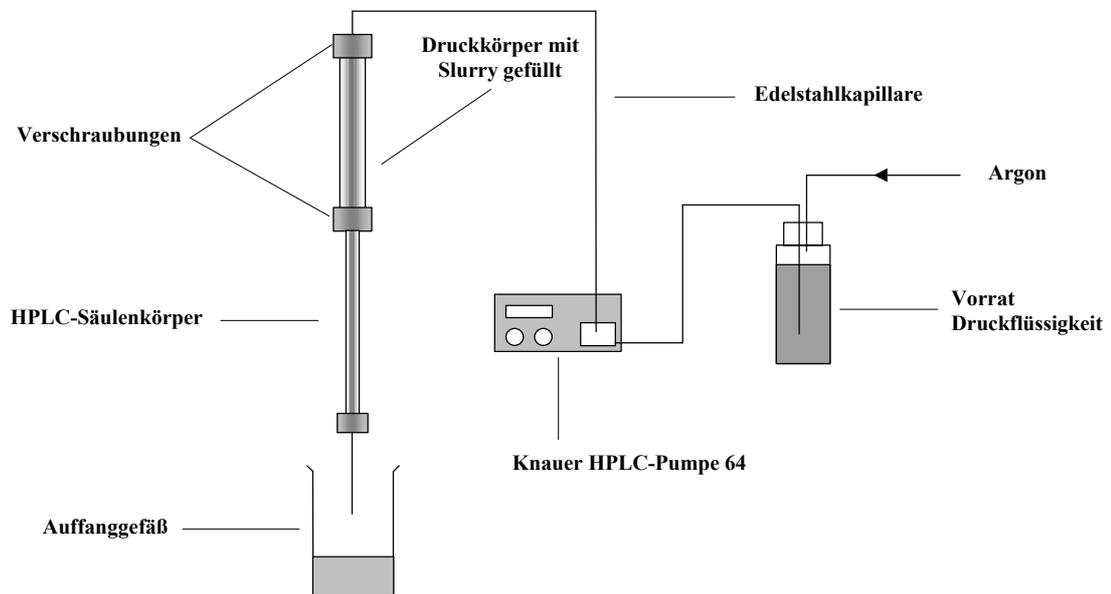


Abbildung 14-3.

Die verwendete Packapparatur [88].

Packvorgang:

- Für 125 x 4 mm ID-Säulen: 1,5 g Polymer in entsprechender Menge Suspendierlösung (s.u.) aufschlänmen (abhängig von Größe des Druckbehälters) und im Ultraschallbad 10 – 15 Minuten homogenisieren
- Alle nachfolgenden Schritte müssen zügig ausgeführt werden
- Zu packende Säule mit Slurry füllen (Spritze)
- Säule unter Druckbehälter schrauben und diesen mit der Slurry füllen
- Druckbehälter schließen und Packvorgang beginnen
- Packen bei konstantem Druck:
Druck von 25 – 30 MPa einregeln und die Flußrate von anfangs 9,0 ml/min entsprechend senken
- Packen bei konstanter Flußrate:
Flußrate von 2-3 mL/min einstellen und nur dann senken, wenn der Staudruck über 25 – 30 MPa steigt
- Ca. 200 – 250 mL Druckflüssigkeit (s.u.) durch die Säule pressen
- Pumpe ausstellen, Säule abschrauben und verschließen

Suspendierlösung A für Anionenaustauscher mit $Q > 300 \mu\text{eq/g}$

- 100 mL Glycerin
- 42,5 g NaNO_3
- 1 g NaN_3 (zur Bekämpfung von Bakterien)
- Mit entionisiertem Wasser auf 1 L auffüllen und entgasen

Suspendierlösung B für Anionenaustauscher mit $Q < 300 \mu\text{eq/g}$:

- Suspendierlösung A 1:1 (v/v) mit Aceton verdünnen

Druckflüssigkeit:

- 100 mL Methanol
- 68 g KH_2PO_4
- 1 g NaN_3 (zur Bekämpfung von Bakterien)
- Mit entionisiertem Wasser auf 2 L auffüllen und entgasen

11.3.9 Bestimmung der Austauschkapazitäten

Die Austauschkapazität der hergestellten Anionenaustauscher wird unter Gleichgewichtsbedingungen bestimmt (kontinuierliches Verfahren). Dabei wird die Kapazität der meßfertigen Trennsäulen bestimmt. Folgende Arbeitsschritte werden durchgeführt:

- Beladen der Trennsäule mit 60 mL einer 0,2 Mol/kg HCl- oder KCl-Lösung
- Spülen mit 60 mL entionisiertem Wasser
- Elution des Chlorids mit 60 mL einer 0,2 Mol/kg NaNO_3 -Lösung
- Versetzen des Eluats mit 1 mL 6 Mol/kg HNO_3
- Potentiometrische Titration des Cl^- mit 0,05 Mol/kg AgNO_3 gegen Ag- und Ag/AgCl-Elektroden
- Jede Kapazität wird dreifach bestimmt
- Angabe der Kapazität in $\mu\text{Mol/Trennsäule}$ oder in $\mu\text{Mol/mL Säulenvolumen}$

Zur Bestimmung der spezifischen Austauschkapazität ($\mu\text{Mol/g}$) werden die Trennsäulen entleert und die enthaltene Menge an Harz bestimmt. Die auf die Füllmenge bezogene Kapazität wird dann auf ein Gramm umgerechnet.

11.3.10 Herstellung von Eluenten und Standard-Lösungen

Alle Eluenten werden durch Verdünnen von entsprechend eingestellten Stammlösungen (Perchlorat, Hydroxid) bzw. durch Auflösen der Feststoffe (Natriumcarbonat, Benzoesäure) hergestellt.

Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt gegebenenfalls mit NaOH-Standard-Lösungen unterschiedlicher Konzentration.

Alle Eluenten werden mit deionisiertem Wasser hergestellt, membranfiltriert (Glasfaserfilter MN 85/90, $0,45 \mu\text{m}$, Macherey & Nagel) und im Ultraschallbad entgast.

Alle Anionen-Standards werden aus den betreffenden Salzen mit p.A.-Qualität bereitet. Es werden zunächst Stammlösungen der Konzentration 1 g/kg hergestellt, die in PE-Flaschen bei $+4 \text{ }^\circ\text{C}$ ca. 6 Monate haltbar sind. Die Arbeits-Standards unterschiedlichen Inhalts und Konzentration werden durch entsprechende Verdünnung der Stammlösungen hergestellt. Sie sind bei Raumtemperatur ca. 1 Monat haltbar.

11.4 Programmlisting zur automatisierten Chloromethylierung

Auf den nachfolgenden Seiten befindet sich das komplette Programm-Listing zur automatisierten Chloromethylierung von organischen Polymer-Harzen mit Hilfe des Liquino 711 [Metrohm, Herisau].

Die Programmsequenz **SYNTH** steuert die Synthese, während die automatische Reinigung der Dosinos 2 und 3 durch die Sequenz **CLEAN UP** erfolgt.

Die Parameter, die mit **[ANPASSEN]** kommentiert sind, müssen an die jeweilige Ansatzgröße angeglichen werden. Die im Listing aufgeführten Werte sind als Beispiele aufzufassen.

Programm-Sequenz SYNTH (Synthese)

1. DOS DMM

Einfüllen des Lösemittels Dimethoxymethan (DMM) mit Dosino 1 bis auf ein Restvolumen von 1 mL

2. COOLDOWN

Einfüllen des Lösemittel-Restvolumens (1 mL) mit Dosino 1 unter Kühlung

3. DOS SC

Temperaturkontrolliertes Dosieren von Sulfurylchlorid mit Dosino 2

4. RINS SC

Ausstoßen der verbleibenden Menge an Sulfurylchlorid in den Vorratsbehälter von Dosino 2

5. DOS CSS

Temperaturkontrolliertes Dosieren von Chlorsulfonsäure mit Dosino 3

6. RINS CSS

Ausstoßen der verbleibenden Menge an Chlorsulfonsäure in den Vorratsbehälter von Dosino 3

7. WATER

Quenchen der Chloromethylierung nach 24-stündiger Reaktionszeit durch temperaturkontrollierte Hydrolyse mit Wasser aus Dosino 4

8. END

Programm-Sequenz CLEAN UP (Reinigung der Dosinos 2 und 3)

1. CLEAN CS

Spülen von Dosino 2 mit inertem Lösemittel (Dichlormethan, Dichlorpropan, Hexan)

2. CLEANCSS

Spülen von Dosino 3 mit inertem Lösemittel (Dichlormethan, Dichlorpropan, Hexan)

3. END

SEQ **User-Methode: SYNTH**

```

SEQ SYN TEST
Autostart 1
  Befehl: METHOD
  Methode: DOS DMM
  Befehl: METHOD
  Methode: COOLDOWN
  Befehl: METHOD
  Methode: DOS SC
  Befehl: METHOD
  Methode: RINS SC
  Befehl: METHOD
  Methode: DOS CSA
  Befehl: METHOD
  Methode: RINS CSA
  Befehl: METHOD
  Methode: WATER
  Befehl: METHOD
  Methode: ENDSEQ
  Befehl: METHOD
  Methode: NO OPERATION
SEQ Vorwahl
  Id-Abfrage: aus
  >>SEQ Abfragetexte
    Id1
    Id2
    Id3
SEQ Reports
  Report1: aus
  Report2: aus

```

XDOS	User-Methode: COOLDOWN	XDOS	User-Methode: DOS SC
XDOS Parameter		XDOS Parameter	
XDOS-Typ:	Volumen&Rate	XDOS-Typ:	Volumen&Rate
Volumen	1.0 mL	Volumen	6.0 mL [ANPASSEN]
Dos.-Rate	1.0 mL/min	Dos.-Rate	0.5 mL/min [ANPASSEN]
Temperaturmessung	ein	Temperaturmessung	ein
Aufz.intervall	00:01:00	Aufz.intervall	00:00:30
Füll-Rate	max mL/min	Füll-Rate	max mL/min
Autom. Füllen:	aus	Autom. Füllen:	aus
XDOS Dosiereinheit		XDOS Dosiereinheit	
Verwendung:	einfach	Verwendung:	einfach
Dosierer:	DOS1	Dosierer:	DOS2
Dos.-Einheit	DMM	Dos.-Einheit	SO2CL2
Port-Verwendung:	standard	Port-Verwendung:	standard
XDOS Ueberwachung:		XDOS Ueberwachung:	
Temperatur:	ein	Temperatur:	ein
Untergrenze	- 5 °C [ANPASSEN]	Untergrenze	-5 °C [ANPASSEN]
Obergrenze	+ 5 °C [ANPASSEN]	Obergrenze	+5 °C [ANPASSEN]
Aktion:	warten	Aktion:	warten
Alarm-Pins:	keine	Alarm-Pins:	keine
Volumen:	aus	Volumen:	aus
XDOS Vorwahl		XDOS Vorwahl	
Id-Abfrage:	aus	Id-Abfrage:	aus
>>DOS Abfragetexte:		>>DOS Abfragetexte:	
Id1	Id1	Id1	Id1
Id2	Id2	Id2	Id2
Id3	Id3	Id3	Id3
Startverzög.	00:00:10	Startverzög.	00:00:10
XDOS Reports		XDOS Reports	
Temp.Autoskalierung:	ein	Temp.Autoskalierung:	ein
Temp.Skala unten	-70 °C	Temp.Skala unten	-70 °C
Temp.Skala oben	200 °C	Temp.Skala oben	200 °C

Schritt 5

XDOS	User-Methode: RINS SC	User-Methode: DOS CSS
XDOS Parameter		
XDOS-Typ:	Volumen&Rate	Volumen&Rate
Volumen	4.0 mL	5.1 mL [ANPASSEN]
Dos.-Rate	max mL/min	0.5 mL/min [ANPASSEN]
Temperaturmessung	aus	ein
Füll-Rate	max mL/min	00:00:30
Autom. Füllen:	aus	max mL/min
XDOS Dosiereinheit		aus
Verwendung:	einfach	einfach
Dosierer:	DOS2	DOS3
Dos.-Einheit	SO2CL2	HCLS03
Port-Verwendung:	spezial	standard
Dosier-Port	2	
Füll-Port	2	
Abfall-Port	4	
XDOS Ueberwachung:		
Temperatur:	aus	ein
Volumen:	aus	-5 °C [ANPASSEN]
XDOS Vorwahl		+5 °C [ANPASSEN]
Id-Abfrage:	aus	warten
>>DOS Abfragetexte:		keine
Id1	Id1	aus
Id2	Id2	aus
Id3	Id3	Id1
Startverzög.	00:00:10	Id2
XDOS Reports		Id3
Temp.Autoskalierung:	ein	01:00:00 [Wartezeit]
Temp.Skala unten	-70 °C	ein
Temp.Skala oben	200 °C	-70 °C
		200 °C

Schritt 7

<p>XDOS</p> <p>XDOS Parameter</p> <p>XDOS-Typ: Volumen Dos.-Rate Temperaturmessung Füll-Rate Autom. Füllen:</p> <p>XDOS Dosiereinheit</p> <p>Verwendung: Dosierer: Dos.-Einheit Port-Verwendung: Dosier-Port Füll-Port Abfall-Port</p> <p>XDOS Ueberwachung:</p> <p>Temperatur: Volumen: XDOS Vorwahl Id-Abfrage: >>DOS Abfragetexte: Id1 Id2 Id3 Startverzög.</p> <p>XDOS Reports</p> <p>Temp.Autoskalierung: Temp.Skala unten Temp.Skala oben</p>	<p>User-Methode: RINS CSS</p> <p>Volumen&Rate 4.9 mL max mL/min aus max mL/min aus</p> <p>einfach DOS3 HCLS03 spezial 2 2 4</p> <p>aus aus aus</p> <p>Id1 Id2 Id3 00:00:10</p> <p>ein -70 °C 200 °C</p>	<p>Mode: XDOS Parameter</p> <p>>XDOS Parameter</p> <p>XDOS-Typ: Volumen Dos.-Rate Temperaturmessung Aufz.intervall Füll-Rate Autom. Füllen:</p> <p>>XDOS Dosiereinheit</p> <p>Verwendung: Dosierer: Dos.-Einheit Port-Verwendung: >XDOS Ueberwachung:</p> <p>Temperatur: Untergrenze Obergrenze Aktion: Alarm-Pins: Volumen: >XDOS Vorwahl Id-Abfrage: >>DOS Abfragetexte: Id1 Id2 Id3 Startverzög.</p> <p>>XDOS Reports</p> <p>Temp.Autoskalierung: Temp.Skala unten Temp.Skala oben Report1: Report2: Report3: Report4: Report5:</p>	<p>User-Methode: WATER</p> <p>Volumen&Rate 100.0 mL 5.0 mL/min ein 00:01:00 max mL/min ein</p> <p>einfach DOS4 Water standard</p> <p>ein -5 °C 35 °C warten keine aus</p> <p>aus Id1 Id2 Id3 24:00:00</p> <p>ein -70 °C 200 °C aus aus aus aus aus</p>
---	--	---	---

Schritt 2

```

Mode: XDOS
Parameter
>XDOS Parameter
  XDOS-Typ:
  Volumen
  Dos.-Rate
  Temperaturmessung
  Füll-Rate
  Autom. Füllen:
>XDOS Dosiereinheit
  Verwendung:
  Dosierer:
  Dos.-Einheit
  Port-Verwendung:
  Dosier-Port
  Füll-Port
  Abfall-Port
>XDOS Ueberwachung:
  Temperatur:
  Volumen:
>XDOS Vorwahl
  Id-Abfrage:
  >>DOS Abfragetexte:
    Id1
    Id2
    Id3
  Startverzög.
>XDOS Reports
  Temp.Autoskalierung:
  Temp.Skala unten
  Temp.Skala oben
  -----
User-Methode: CLEANCSA
Volumen&Rate
9.99 mL
max mL/min
aus
max mL/min
aus
einfach
DOS3
HCLSO3
spezial
1
3
1
aus
aus
aus
Id1
Id2
Id3
00:00:10
ein
-70 °C
200 °C

```

12 Literaturverzeichnis

- [1] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), *Pure & Appl. Chem.* **65** (1993), 819
- [2] H. Engelhardt, L. Rohrschneider „Deutsche chromatographische Grundbegriffe zur IUPAC-Nomenklatur“ (1998), Universität Saarbrücken
- [3] G. Schwedt „Chromatographische Trennmethode“, 3. Aufl. (1994), Thieme Verlag, Stuttgart
- [4] G. Schwedt „Taschenatlas der Analytik“, 2. Aufl. (1995), Thieme Verlag, Stuttgart
- [5] V.R. Meyer „Praxis der Hochleistungsflüssigchromatographie“, 5. Aufl. 1988, Diesterweg Verlag, Frankfurt/Main
- [6] J. Weiß „Ionenchromatographie“, 2. Aufl. (1991), Verlag Chemie, Weinheim
- [7] A. Seubert, Vorlesung „Chromatographische Methoden“ (1996), Universität Hannover
- [8] A.J.P. Martin, R.L.M. Synge, *Biochem. J.* **35** (1941) 1358
- [9] B.A. Bindlingmeyer, F.V. Warren, *Anal. Chem.* **56** (1984) 1583
- [10] H. Naumer, W. Heller „Untersuchungsmethoden in der Chemie“, 2. Aufl. (1990), Thieme Verlag, Stuttgart
- [11] J.P. Foley, J.G. Dorsey, *Anal. Chem.* **55** (1983) 730
- [12] E. Grushka, L.R. Snyder, J.H. Knox, *J. Chrom. Sci.* **13** (1975) 25
- [13] E. Katz, K.L. Ogan, R.P.W. Scott, *J. Chromatogr. A* **270** (1983) 51
- [14] J.J. Van Deemter, F.J. Zuiderweg, A.J. Klinkenberg, *Chem. Eng. Sci.* **5** (1956) 271
- [15] J.H. Knox, H.P. Scott, *J. Chromatogr. A* **282** (1983) 297
- [16] A. Berthold, F. Chartier, J.L. Rocca, *J. Chromatogr. A* **469** (1989) 53
- [17] J.M. Mermet, M. Otto, H.M. Widmer „Analytical Chemistry“, 1. Aufl. (1998), Wiley-VCH Verlag, Weinheim-New York
- [18] M.S. Tswett, „Chromatographic Adsorption Analysis“, 1. Aufl. (1946), Izd. Akad. Nauk SSSR, Moskau
- [19] G. Wedler „Lehrbuch der physikalischen Chemie“, 3. Aufl. (1987), Verlag Chemie, Weinheim
- [20] R. Brdička „Grundlagen der Physikalischen Chemie“, 15. Aufl. (1990), Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin
- [21] P.R. Haddad, P.E. Jackson, „Ion Chromatography: Principles and Applications“, 1. Aufl. (1990), *J. Chromatogr. Library* Vol. **46**, Elsevier Verlag, Amsterdam
- [22] J.S. Fritz, J.N. Story, *Anal. Chem.* **46** (1974) 825
- [23] A. Klingenberg, Dissertation (1993), Universität Hannover
- [24] G. Borrmann, Dissertation (1997), Universität Hannover
- [25] G. Schminke, Diplomarbeit (1997), Universität-Gesamthochschule Kassel
- [26] B.D. Karcher, I.S. Krull, *J. Chrom. Sci.* **25** (1987) 472
- [27] D.J. Pietrzyk, P.G. Rigas, *Anal. Chem.* **58** (1986) 2226
- [28] G. Borrmann, Diplomarbeit (1994), Universität Hannover
- [29] T. Vortmüller, Dissertation (1993), Universität Hannover
- [30] B. Rössner, G. Schwedt, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **320** (1985) 566
- [31] A. Schweizer, G. Schwedt, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **320** (1985) 480
- [32] G. Schwedt, B. Rössner, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **327** (1987) 499
- [33] G.A. Sherwood, D.C. Johnson, *Anal. Chim. Acta* **129** (1981) 101
- [34] R.J. Davenport, D.C. Johnson, *Anal. Chim. Acta* **46** (1974) 197
- [35] R.D. Rocklin, C.A. Pohl, *J. Liquid Chromatogr.* **6** (1983) 1577
- [36] J.E. Girard, *Anal. Chem.* **51** (1979) 836
- [37] A. Jyo, K. Mori, N. Ishibashi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **56** (1983) 3507
- [38] A. Seubert, Habilitationsschrift (1995), Universität Hannover
- [39] A. Seubert, *Fresenius J. Anal. Chem.* **350** (1994) 210
- [40] M. Nowak, A. Seubert, *Anal. Chim. Acta* **359** (1998) 193

- [41] G. Borrmann, A. Seubert, *Anal. Chim. Acta* **332** (1997) 233
- [42] N. Ulrich, *Fresenius J. Anal. Chem.* **360** (1998) 797
- [43] K. Sutton, R.M.C. Sutton, J.A. Caruso, *J. Chromatogr. A* **789** (1997) 85
- [44] W. W. Buchberger, P.R. Haddad, *J. Chromatogr. A* **789** (1997) 67
- [45] G. Schwedt, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **320** (1985) 423
- [46] G. Schwedt, *Labor Praxis*, **8** (1984) 30
- [47] B.A. Adams, E.L. Holmes, *J. Soc. Chem. Ind.* **54** (1935) 15
- [48] H. Small, T.S. Stevens, W.C. Bauman, *Anal. Chem.* **47** (1975) 1801
- [49] J.S. Fritz, D.T. Gjerde, C. Pohlandt, „Ion Chromatographie“, 1. Aufl. (1982), Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg
- [50] G. Schwedt, „Chromatographische Methoden in der Anorganischen Analytik“, 1. Aufl. (1980), Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg
- [51] K. Funazo, M. Tanaka, T. Shono, *J. Chromatogr. A* **211** (1981) 361
- [52] J. Weiß, „Ionenchromatographie“, 2. Aufl. (1991), Verlag Chemie, Weinheim
- [53] R.M. Cassidy, S. Elchuk, *Anal. Chem.* **54** (1982) 1558
- [54] W. Xiaren, W. Baeyens, *J. Chromatogr. A* **456** (1988) 267
- [55] J. Haginaka, J. Wakei, H. Yasuda, T. Nomura, *J. Chromatogr. A* **447** (1988) 373
- [56] J.S. Fritz, K. Tanaka, *J. Chromatogr. A* **409** (1987) 271
- [57] S. Afrashthefra, F.F. Cantwell, *Anal. Chem.* **54** (1982) 2422
- [58] W. Slough, *Trans. Faraday Soc.* **55** (1959) 1030
- [59] F.F. Cantwell, S. Puon, *Anal. Chem.* **51** (1979) 623
- [60] H.J. Möckel, *J. Chromatogr. A* **317** (1984) 589
- [61] K. Köhler, M. Nowak, A. Seubert, *Fresenius J. Anal. Chem.* **358** (4) (1997)
- [62] D.R. Jenke, G.K. Pagenkopf, *Anal. Chem.* **56** (1984) 85 und 88
- [63] T.B. Hoover, *Sep. Sci. Tech.* **17** (1982) 295
- [64] F. Vlácil, I. Vins, *J. Chromatogr. A* **391** (1987) 133
- [65] I. Vins, R. Saari-Nordhaus, *J. Chromatogr. A* **640** (1993) 49
- [66] D.T. Gjerde, J.S. Fritz, *J. Chromatogr. A* **176** (1979) 199
- [67] A. Klingenberg, A. Seubert, *J. Chromatogr. A* **804** (1/2) (1998) 63
- [68] P. Janoš, *J. Chromatogr. A* **789** (1/2) (1997) 3
- [69] M.J. van Os, J. Slania, C.L. de Ligny, W.E. Hammers, *J. Agterdendos, Anal. Chim. Acta* **144** (1982) 73
- [70] P.R. Haddad, C.E. Cowie, *J. Chromatogr. A* **303** (1984) 321
- [71] A. Diop, A. Jardy, M. Caude, R. Roset, *Analisis* **14** (1986) 67
- [72] A. Jardy, M. Caude, A. Diop, C. Curvale, R. Roset, *J. Chromatogr. A* **439** (1988) 137
- [73] C. Mongay, C. Olmos, A. Pastor, *J. Chromatogr. A* **683** (1994) 355
- [74] P. Janoš, P. Aczel, *J. Chromatogr. A* **749** (1996) 115
- [75] K. Köhler, Dissertation (1998), Universität Hannover
- [76] J.D. Lamb, R.G. Smith, J. Jagodzinski, *J. Chromatogr. A* **640** (1993) 33
- [77] D.T. Gjerde, J.S. Fritz, G. Schmuckler, *J. Chromatogr. A* **186** (1979) 509
- [78] D.T. Gjerde, G. Schmuckler, J.S. Fritz, *J. Chromatogr. A* **187** (1979) 35
- [79] P.R. Haddad, P.E. Jackson, A.L. Heckenberg, *J. Chromatogr. A* **346** (1985) 139
- [80] Römpp Chemie Lexikon, CD-ROM-Version 1.0 (1995), Thieme Verlag, Stuttgart
- [81] P. Rempp, E.W. Merrill, „Polymer Synthesis“, 2. Aufl. (1991), Hüthig & Wepf Verlag, Basel
- [82] J. Ugelstadt, Norwegisches Patent 139410 (1976), SINTEF, Trondheim, Norwegen
- [83] J. Ugelstadt, Norwegisches Patent 141367 (1976), SINTEF, Trondheim, Norwegen
- [84] J. Ugelstadt, *Makromol. Chem.* **179** (1978) 815
- [85] J. Ugelstadt, K.H. Kaggerud, F.K. Hansen, A. Berge, *Chem.* **180** (1979) 737
- [86] J.W. Vanderhoff, *J. Opt. Soc. Chem.* **44** (1954) 603
- [87] J. Seidl, J. Malinsky, K. Dusek, W. Heitz, *Adv. Polym. Sci.* **5** (1967) 113
- [88] M. Nowak, Diplomarbeit (1996), Universität Hannover
- [89] C.A. Pohl, J.R. Stillian, P.E. Jackson, *J. Chromatogr. A* **789** (1997) 29

- [90] Autorenkollektiv, „Organikum“, 18. Auflage (1990), Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin
- [91] P. Sykes, „Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie“, 9. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim (1988)
- [92] K. Dorfner (Hrsg.), „Ion Exchangers“, 4. Aufl. (1991), Walter de Gruyter Verlag, Berlin
- [93] K.W. Pepper, H.M. Paisley, M.A. Young, *J. Chem. Soc.* **38** (1953) 4097
- [94] Gefahrstoffverordnung (1998), „Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen“, ecomed Verlag, Landsberg am Lech
- [95] Giftliste (1996), „Giftige, krebserzeugende, reizende und gesundheitsschädliche Stoffe“, 67. laufende Ergänzung, ecomed Verlag, Landsberg am Lech
- [96] A. Warshawsky, A. Deshe, R. Gutman, *Brit. Polym. J.* **166** (1984) 234
- [97] G. Petzold, Dissertation (1995), Universität Hannover
- [98] J. March, „Advanced Organic Chemistry - Reactions, Mechanisms and Structure“, 4. Aufl. (1992), Wiley & Sons Publishers, New York
- [99] R. Hauptmann, G. Schwachula, *Z. Chem.* **8** (6) (1968) 227
- [100] L. Galeazzi, A. Bursano-Busto, *Gerichtliche Offenlegung* 2 455 946 (1975)
- [101] R. W. Siergiej, N.D. Danielson, *J. Chrom. Sci.* **21** (1983) 362
- [102] M. Tomoi, N. Kori, H. Kakiuchi, *Reactive Polymers* **3** (1985) 341
- [103] P.L. Anelli, F. Motarani, S. Quici, P. Tundo, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1983) 1827
- [104] F. Motarani, P. Tundo, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 2125
- [105] G.A. Olah, „Friedel-Crafts Chemistry“, 1. Aufl. (1973), Wiley & Sons, Inc., New York
- [106] R. Taylor, „Electrophilic Aromatic Substitution“ 1. Aufl. (1990), Wiley & Sons, Inc., New York
- [107] L.M. Warth, J.S. Fritz, *J. Chrom. Sci.* **26** (1988) 630
- [108] L.M. Warth, PhD Dissertation (1988), Iowa State University, Iowa, USA
- [109] A. Sugii, N. Ogawa, Y. Nozaki, M. Haratake, *Reactive Polymers* **8** (1988) 3
- [110] C. Caze, P. Hodge, *Makromol. Chem.* **191** (1990) 1663
- [111] G.A. Olah, A. Molnar, „Hydrocarbon Chemistry“ 1. Aufl. (1995) Wiley & Sons, Inc., New York
- [112] F. Döscher, J. Klein, F. Pohl, H. Widdecke, *Makromol. Chem.* **184** (1983) 1585
- [113] C. Seidel, Dissertation (1996), Universität Hannover
- [114] G. Petzold, Diplomarbeit (1992), Universität Hannover
- [115] F. Vlácil, I. Vins, J. Coupek, *J. Chromatogr. A* **391** (1987) 119
- [116] R.E. Barron, J.S. Fritz, *J. Chromatogr. A* **316** (1984) 201
- [117] R.E. Barron, PhD Dissertation (1983), Iowa State University, Iowa, USA
- [118] R.E. Barron, J.S. Fritz, *J. Chromatogr. A* **284** (1984) 13
- [119] D.M. Dion, K. O'Connor, D. Phillips, G.J. Vella, W. Warren, *J. Chromatogr. A* **535** (1/2) (1990) 127
- [120] R.M. Diamond, *J. Phys. Chem.* **67** (1963) 2513
- [121] R.M. Diamond, D.C. Whitney, in J. Marinsky (Edit.) „Ion Exchange – A Series of Advances“ Vol. I (1966), Marcel Dekker, New York
- [122] R.W. Slingsby, C.A. Pohl, *J. Chromatogr. A* **458** (1988) 241
- [123] J. Li, J.S. Fritz, *J. Chromatogr. A* **793** (1998) 231
- [124] A. Cherestes, R. Engel, *Polymer* **35** (15) (1994) 3343
- [125] K. Rengan, R. Engel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 757
- [126] L.M. Warth, R.S. Cooper, J.S. Fritz, *J. Chromatogr. A* **479** (1/2) (1989) 401
- [127] Dionex Produkt Information Bulletin (1998), CD-ROM-Version, Dionex Corp., Sunnyvale, CA, USA
- [128] Metrohm IC Application Notes (1998), Metrohm AG, Herisau, Schweiz
- [129] L.M. Nair, R. Saari-Nordhaus, R.M. Montgomery, *J. Chromatogr. A* **789** (1997) 127
- [130] M. Denkert, L. Hackzell, G. Schmuckler, *J. Chromatogr. A* **218** (1981) 31
- [131] H. Small, T.E. Miller, *Anal. Chem.* **54** (1982) 462

- [132] M. Nowak, A. Seubert, Fresenius J. Anal. Chem. **360** (7/8) (1998) 777
- [133] Y. Yokoyama, M. Kondo, M. Sato, J. Chromatogr. A **643** (1993) 169
- [134] K. Köhler, Diplomarbeit (1996), Universität Hannover
- [135] G. Schminke, laufende Dissertation (1999), Universität Hannover
- [136] M. Otto, „Chemometrie – Statistik und Computereinsatz in der Analytik“, 1. Aufl. (1997), Verlag Chemie, Weinheim
- [137] K. Doerffel, „Statistik in der analytischen Chemie“, 5. Aufl. (1990), Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig
- [138] K. Doerffel, K. Eckschlager, „Optimale Strategien in der Analytik“, 1. Aufl. (1981), Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig
- [139] G. Wunsch, Vorlesung „Chemometrik – Mathematische Methoden in der Analytik“ (1998), Universität Hannover
- [140] S.J. Haswell, „Practical Guide to Chemometrics“, 1. Aufl. (1992), Marcel Dekker, Inc. New York
- [141] M.S. Bartlett, Proc. Roy. Soc. A **160** (1937) 168
- [142] B.L. Welch, Biometrika **34** (1943) 28/35
- [143] B. Krause, P. Metzler, „Angewandte Statistik“, 1. Aufl. (1989), Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin
- [144] S. Müller, persönliche Mitteilung (1998)
- [145] W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert, „Qualitätssicherung in der analytischen Chemie“, 1. Aufl. (1992), Verlag Chemie, Weinheim
- [146] G. Rust, G. Retzlaff, J. Waibel, „Statistische Versuchsplanung“, 1. Aufl. 1975, Verlag Chemie, Weinheim
- [147] T.J. Lorenzen, V.L. Anderson, „Design of Experiments – A No Name Approach“, 1. Aufl. (1993), Marcel Dekker Inc, New York
- [148] O.L. Davies, „The Design and Analysis of Industrial Experiments“ 1. Aufl.(1978), Longman Group Ltd., New York
- [149] G. Contarini, R. Leardi, HRC **17** (1994) 17
- [150] S. Müller, Diplomarbeit (1997), Universität Hannover
- [151] G.E.P. Box, D.W. Behnken, Technometrics **2** (4) (1960) 455
- [152] R. Füssler, laufende Dissertation (1999), Universität-Gesamthochschule Kassel
- [153] BioRad, Firmenschrift „Liquid Chromatography“ (1991), München
- [154] H. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“ 4. Aufl. (1991), Thieme Verlag, Stuttgart
- [155] E.G. Brame (Editor), „Applications of Polymer Spectroscopy“, 1. Aufl. (1978), Academic Press, New York
- [156] W. Klöpffer, „Introduction to Polymer Spectroscopy“, 1. Aufl. (1984), Springer Verlag, Heidelberg
- [157] D.O. Hummel (Editor), „Polymer Spectroscopy“, 1. Aufl. (1974), Verlag Chemie, Weinheim
- [158] A.H. Fawcett (Editor), „Polymer Spectroscopy“, 1. Aufl. (1996), Wiley & Sons LTD, New York
- [159] R.N. Ibbet (Editor), „NMR Spectroscopy of Polymers“ 1. Aufl. (1993), Blackie Academic & Professional, London
- [160] F.A. Bovey, P.A. Mirau, „NMR of Polymers, 1. Aufl. (1996), Academic Press, San Diego, CA
- [161] FLUKA, Chemikalienkatalog (1998), Buchs, Schweiz
- [162] D. Reichenberg (Editor), „Advances in Ion-Exchange“ Vol. I (1966), Marcel Dekker Inc., New York
- [163] K.P.C Vollhardt, „Organische Chemie“, 1. Korr. Aufl. (1990), Verlag Chemie, Weinheim
- [164] H.M. Kingston, L.B. Jassie (Editoren), „Introduction to Microwave Sample Preparation“, 1. Aufl. (1988), American Chemical Society Reference Book, ACS, Washington
- [165] T. Fleßner, U. Scholz, persönliche Mitteilungen (1998), Universität Hannover
- [166] R.E. Barron, J.S. Fritz, Reactive Polymers **1** (1983) 215

- [167] S. Grünke, persönliche Mitteilung (1998), Universität Hannover
- [168] T. Ebert, Diplomarbeit (1999), Universität-Gesamthochschule Kassel
- [169] Bedienungsanleitung Liquino 711 (1998), Metrohm AG, Herisau, Schweiz
- [170] H. Schäfer, persönliche Mitteilung (1998)
- [171] F. Helfferich, *Angew. Chemie* **68** (1956) 693
- [172] A.F. Holleman, N. Wiberg, „Lehrbuch der anorganischen Chemie“, 101. Aufl. (1995), Walter de Gruyter Verlag, Berlin
- [173] Minitab User's Guide Pt. 1+2, Minitab. Inc., State College, PA, USA
- [174] J.E. Huheey, „Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität“ 1. Aufl. (1988), Walter de Gruyter Verlag, Berlin
- [175] *Handbook of Chemistry and Physics*, 73 ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1992-93
- [176] H.D.B. Jenkins, K.P. Thakur, *J. Chem. Educ.* **56** (9) (1979) 576
- [177] R.G. Pearson (ed.), "Hard and Soft Acids and Bases", Dowden, Hutchinson & Ross, Inc., Stroudsburg, PA (1973).
- [178] J. Gregory, R.V. Dhond, *Water Research* **6** (1972) 695
- [179] C. Fernandez, A. Jardy, *Analisis* **22** (1994) 430
- [180] E. Kaiser, J. Riviello, M. Rey, J. Statler, S. Herberling, *J. Chromatogr. A* **739** (1996) 71

Michael Nowak
Glockseestraße 3c
30169 Hannover
Fon 0511 / 14387

Curriculum Vitae

	Personalien
Name	Michael Nowak
Geburtstag	geboren am 24.10.1970 in Hildesheim
Familienstand	ledig
	Schule
08/1977 – 07/1981	Grundschule St. Nikolaus in Hildesheim-Drispstedt
09/1981 – 07/1983	Orientierungsstufe St. Augustinus in Hildesheim
08/1983 – 05/1990	Bischöfliches Gymnasium Josephinum in Hildesheim Allgemeine Hochschulreife
	Zivildienst
07/1990 – 06/1991	Lebenshilfe für Geistig Behinderte e.V. in Hildesheim
	Studium
10/1991 – 11/1996	Studium der Chemie an der Universität Hannover
09/1993	Vordiplom
05/1996 – 11/1996	Diplomarbeit in Analytischer Chemie mit dem Thema „Herstellung und Einsatz hochquervernetzter Anionenaustauscher für die Spurenanalyse“
11/1996	Abschluß als Diplom-Chemiker
	Dissertation
01/1997 – 06/1999	Promotion in Analytischer Chemie am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover mit dem Thema „Stationäre Phasen für die Anionenchromatographie – Neue Strategien zur Herstellung und Charakterisierung“
	Stipendium
04/1997 – 03/1999	Inhaber eines Chemiefonds-Stipendiums des Verbandes der Chemischen Industrie
	Beschäftigung
01/1997 – 03/1997	Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Hannover
seit 04/1999	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover

Hannover, den 10. Juni 1999

Michael Nowak
Glockseestraße 3c
30169 Hannover
Fon 0511 / 14387

Publikationsliste

„Determination of bromate in disinfected water samples at the low µg/L level by means of a high-capacity anion-exchanger“

Knut Köhler, Michael Nowak, Andreas Seubert

Fresenius Journal of Analytical Chemistry **358** (4) (1997) 551 – 553

„Optimization of functionality and capacity of anion-exchangers for the separation of nitrite and bromate in water samples“

Knut Köhler, Michael Nowak, Andreas Seubert

In A. Kettrup, J. Weiß, D. Jensen (Hrsg.):

„Spurenanalytische Bestimmung von Ionen“, Ecomed Verlag, Landsberg am Lech (1997) 74 – 86

„Trace analysis of bromate in drinking waters by means of on-line-coupling IC-ICP-MS“

Michael Nowak, Andreas Seubert

Fresenius Journal of Analytical Chemistry **360** (7/8) (1998) 551 – 553

„Ultra trace determination of bromate in drinking waters by means of microbore column ion chromatography and on-line coupling with inductively coupled plasma mass spectrometry“

Michael Nowak, Andreas Seubert

Analytica Chimica Acta **359** (1-2) (1998) 193 – 204

„Ultraspurenanalyse von Bromat in Trink- und Mineralwässern mit Hilfe der On-Line-Kopplung IC-ICP-MS“

Andreas Seubert, Michael Nowak

GIT Labor-Fachzeitschrift **3** (1998) 193 – 199

„Chloromethylierung von Polymer-Harzen mit Hilfe des Liquino 711“

Michael Nowak

CHemie-Plus **1-2** (1999) 14 – 19

„Application of experimental design for the characterisation of a novel elution system for high-capacity anion-chromatography with suppressed conductivity detection“

Michael Nowak, Andreas Seubert

J. Chromatogr. A (1999), zur Publikation akzeptiert

„Spacer-modified stationary phases for anion chromatography: Alkyl- and Carbonyl-alkylspacers – A comparison“

Michael Nowak, Andreas Seubert

Fresenius Journal of Analytical Chemistry, zur Publikation eingereicht

Michael Nowak
Glockseestraße 3c
30169 Hannover
Fon 0511 / 14387

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich,

Michael Nowak, geboren am 24. Oktober 1970 in Hildesheim

an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt,
alle Hilfsmittel angegeben und nur diese verwendet habe.

Hannover, den 10. Juni 1999