

5. Nachweismethoden

5.6 Ionenchromatographie

Dana Zimmer, Evelyn Bolzmann, Rhena Schumann

5.6.1 Was ist Ionenchromatographie

Verkürzt entnommen Schneider et al. (2016)

Chromatographie ist die allgemeine Bezeichnung für physikalisch-chemische Trennverfahren, die auf der Verteilung eines Stoffes zwischen einer mobilen und einer stationären Phase beruhen. Bei der Ionenchromatographie werden geladene Teilchen getrennt. Sie beruht auf drei verschiedenen Trennmechanismen: der Ionenaustausch, die Ionenpaarbildung und der Ionenausschluss. Die Ionenaustauschchromatographie wird vereinfacht als Ionenchromatographie (IC) bezeichnet; als speziellere Anwendungen gelten die Ionenpaarchromatographie (IPC) und die Ionenausschlusschromatographie (IEC, Ion Exclusion Chromatography). In der IC können je nach Säule Anionen oder Kationen getrennt werden.

Eine IC besteht aus dem Vorratsbehälter mit dem Eluenten, einer Pumpe, dem Injektor für die Proben, der Trennsäule, dem Suppressorsystem, dem Detektor, dem Computer zur Datenverarbeitung und einem Abfallbehälter (Abb. 5.6-1)

Aufbau

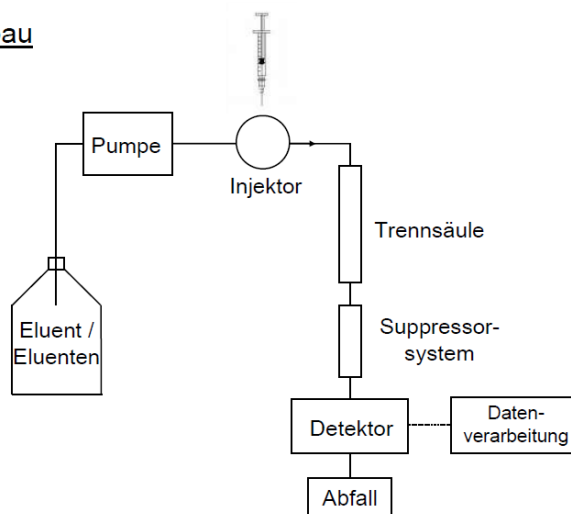


Abb. 5.6-1 Genereller Aufbau einer IC, entnommen Warnke (2006), S. 2

Verkürzt entnommen Schneider et al. (2016)

Die feste Phase in der Trennsäule besteht in der Regel aus einem Polymerharz. Zur Trennung von Anionen haben sich quartäre Ammoniumsalzverbindungen etabliert, welche mit dem Eluenten (z. B. NaHCO₃ in der mobilen Phase) beladen werden. Die Beladung der Trennsäule vor Injektion der Probe ist entscheidend, da der Austausch der Ionen aus der Probe durch stöchiometrische Mengen der entsprechenden Ionen verläuft. Im Laufe des Chromatographievorgangs verdrängen die Ionen der Probe (z. B. Br⁻, Cl⁻) das Gegenion des Elutionsmittels (z. B. HCO₃⁻). Durch weitere Zuführung des Elutionsmittels werden die Ionen der Probe wiederum verdrängt, bis diese den Detektor erreichen und detektiert werden. Es handelt sich dabei um einen reversiblen Gleichgewichtsprozess. Durch die unterschiedliche Affinität der Ionen zur stationären Phase kommt eine Trennung zustande. Die den Gleichgewichtsprozess charakterisierende Konstante wird als Verteilungskoeffizient *K* bezeichnet und ist definiert als das Verhältnis der Konzentration eines Stoffes *A* in der stationären und der mobilen Phase.

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

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

Aufgrund der unterschiedlichen Retentionszeit der Anionen an der Säule werden die Anionen mit Zeitverschiebung freigesetzt und so detektiert (Abb. 5.6-2).

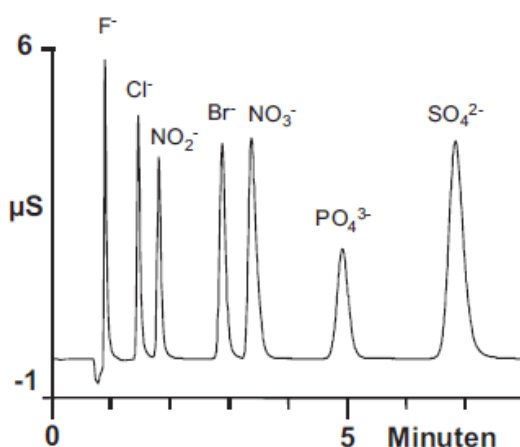


Abb. 5.6-2 Beispiel-Chromatogramm eines Latex-Anionenaustauschers vom Typ Dionex IonPac AS4A-SC, entnommen Jensen (2013), S. 13

Mit der entsprechenden Probenvorbehandlung, den Säulen und Geräteeinstellungen können auch unterschiedliche Phosphate detektiert werden. In Käse wurde z. B. zwischen offenkettigen kondensierten Phosphaten (P1 bis P7) und cyclischen Phosphaten (z. B. Trimetaphosphat; P3m) differenziert (Jensen 2013, Abb. 5.6-3).

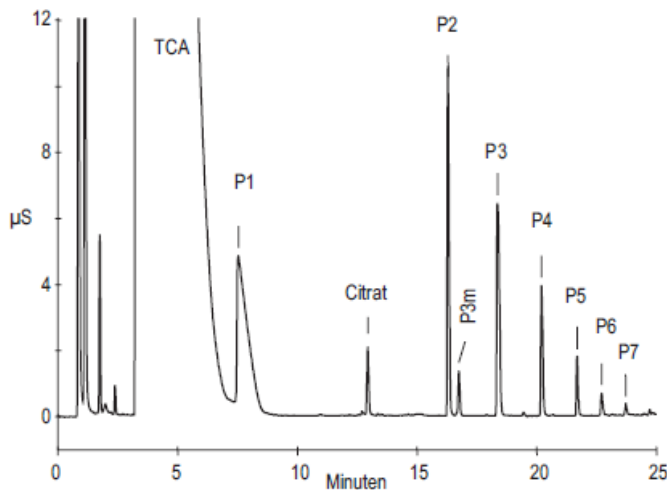


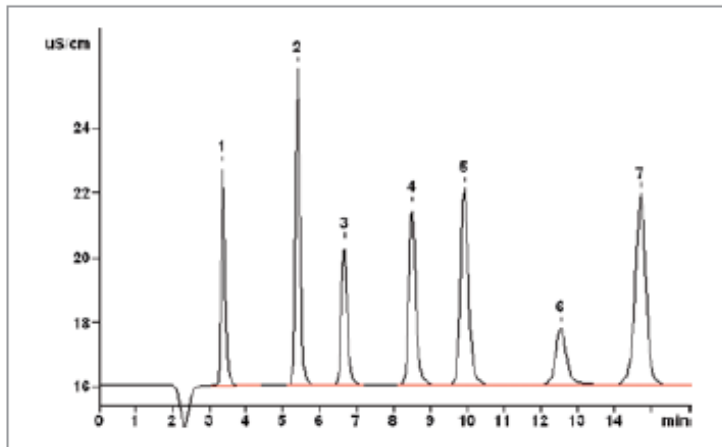
Abb. 5.6-3 Detektion unterschiedlicher Phosphate, entnommen Jensen (2013), S. 124

5.6.2 Ionenchromatographie in der Professur Bodenphysik

In der Professur Bodenphysik (AUF, Universität Rostock) befindet sich seit Sommer 2018 eine neue IC, die 930 Compact IC Flex von Metrohm. Es handelt sich um zwei Compact IC Flex mit Säulenofen und Degasser (je für Anionen und Kationen), die jeweils auch einem eigenen Autosampler besitzen. Damit können Anionen, Kationen oder polare Substanzen mit und ohne sequentielle Suppression bestimmt werden. Durch die sequenzielle Suppression (chemische Suppression und CO₂-Suppressor) wird die Hintergrundleitfähigkeit auf ein Minimum reduziert, sodass insbesondere Anionen besser detektiert werden können. Das Gerät enthält derzeit zwei Säulen: Metrosep C4 - 150 (Metrohm 2015, S. 154) und Metrosep A Supp 5 - 150 (Metrohm 2015, S. 64), beide inkl. der Vorsäulen. Die Metrosep C4 - 150 ist eine universelle Standardsäule zur Analyse von Kationen von Alkali- und Erdalkalimetallen (Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, NH⁴⁺) in wässrigen Medien. Die Metrosep A Supp 5 - 150 ist eine Anionen-Trennsäule, welche neben F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₂⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻, BrO₃⁻, und CrO₄²⁻ auch Phosphationen (PO₄³⁻) detektieren kann (Abb. 5.6-4). Das Gerät enthält Leitfähigkeitsdetektoren für Anionen und Kationen sowie einen UV/VIS - Detektor für Anionen (zum Umgehen hoher Cl Konzentrationen. Außerdem ist bei hohen Konzentrationen automatisch eine Inline-Verdünnung und Inline-Dialyse für Anionen möglich.

Handbuch zur Auswahl der Aufschluss- und Bestimmungsverfahren für Gesamtphosphor in Umweltproben

Chromatogramme



Carbonat-Eluent, Standard			Konz. (mg/L)		
1	Fluorid	2.00	5	Nitrat	10.00
2	Chlorid	5.00	6	Phosphat	10.00
3	Nitrit	5.00	7	Sulfat	10.00
4	Bromid	10.00			

Abb. 5.6-4 Detektion von Anionen mit der Säule Metrosep A Supp 5 – 150, entnommen Metrohm (2015), S. 65

5.6.3 Phosphat-Bestimmung mittels Ionenchromatographie – Probenvorbereitung und Messung in der Professur Bodenphysik

In der Bodenphysik werden derzeit vor allem die Ionenkonzentrationen von Wasserproben aus dem Drainabfluss einer Ackerfläche untersucht. An der IC kann Phosphat generell in folgenden Probenmatrices bestimmt werden: Süßwasser, Salzwasser, wässrige Lösungen wie wässrige Extrakte von Feststoffen (etc., allerdings noch nicht wirklich ausgetestet). Derzeit werden Moorwasserproben zunehmend aus den Projekten WETSCAPES und BALTIC TRANSCOAST untersucht.

Probenvorbereitung:

- ▶ Filtration der Wasserprobe mit Faltenfiltern nur wenn generell zu viel Feststoff enthalten ist oder größeren Partikeln, sonst ohne Filtration
- ▶ Das Einstellen des pH-Wertes ist nur bei Abweichungen vom pH-Bereich der Säule (A Supp 5-150: 3 bis 12) nötig, als bei dieser vorhandenen Säule bei pH-Werten < 3
- ▶ vorab Messung der Leitfähigkeit der Probe, dies gibt einen Anhaltspunkt über die zu erwartenden Konzentrationen der Anionen

- ▶ Wenn genug Probe vorhanden ist, werden min. 8mL Probe in IC-Vials abgefüllt und (wenn nötig) bis zur Messung im Kühlschrank aufbewahrt.
- ▶ ist zu wenig Probenmaterial vorhanden, dann wird entsprechend so weit verdünnt, dass 8 ml Probenvolumen vorhanden sind; diese Verdünnung läuft dann automatisch im Gerät ab

Messung:

- ▶ Es wird einmalig für viele Messungen kalibriert, die Kalibration gilt bis max. festgelegte Abweichungen im Kontrollstandard auftreten, dann wird neu kalibriert
- ▶ Der Kalibrierbereich liegt momentan zwischen 0,2 bis 200 mg Phosphat L⁻¹ in 2 Messbereichen, in die die Komponenten automatisch einsortiert werden (0,2-20 mg L⁻¹ bzw. 20-200 mg L⁻¹)

5.6.4 Nachweis- und Bestimmungsgrenze für Phosphat in der Ionenchromatographie

Die Nachweisgrenzen liegen im µg pro Liter Bereich und können bei vorgeschalteten Anreicherungsverfahren bis in den ng pro Liter Bereich gedrückt werden (Jensen 2013, S. 113). Bisher wird in der Bodenphysik bis 0,2 mg Phosphat L⁻¹ kalibriert. Da das Gerät neu ist, sind die Berechnungen für die Nachweis- und Bestimmungsgrenze für spezifische Matrices sind noch in Arbeit. Die Nachweisgrenze scheint nach vorläufigen Ergebnissen im Bereich von 5 µg Phosphat L⁻¹ zu liegen.

Literatur

- Jensen, D (2013) [Grundlagen der Ionenchromatographie – modernste Trenntechnik](#). Thermo Fisher Scientific Inc. ISBN 978-3-00-044477-7, letzter Zugriff 28.05.2018
- Metrohm (2015) [Das Säulenprogramm – Die ganze Welt der Ionenchromatographie](#).
- Schneider, S, Füßer, M, Preuss, F (2016) [Ionenchromatographie – Versuchsanleitung](#). Goethe-Universität Frankfurt am Main, Fachbereich 14 – Biochemie, Chemie und Pharmazie, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, letzter Zugriff 29.05.2018
- Warnke, J (2006) [Seminar zum Praktikum Analytische Chemie – Teil 2 Ionenchromatographie](#), AAS, Coulometrie, Aufschlussverfahren. Universität Mainz, Institut für anorganische und analytische Chemie, letzter Zugriff 29.05.2018

For citation: Zimmer D, Bolzmann E, Schumann R (*year of download*) Kapitel 5.6 Ionenchromatographie (Version 1.0) in Zimmer D, Baumann K, Berthold M, Schumann R: Handbuch zur Auswahl der Aufschluss- und Bestimmungsverfahren für Gesamtphosphor in Umweltproben. DOI: 10.12754/misc-2018-0001