Untersuchungen zum Retentionsmechanismus von Anionen in der zwitterionischen Ionenchromatographie

Dissertation

zur Erlangung des Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften
(Dr. *rerum naturalium*)
des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von
M. Sc. Kathrin Jähme
aus Worms

Marburg, 2023

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von März 2018 bis Dezember 2022 unter der Leitung von Professor Dr. Andreas Seubert am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer 1180) angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation angenommen am:

Erstgutachter: Prof. Dr. Andreas Seubert
Zweitgutachterin: Prof. Dr. Stefanie Dehnen

Tag der Disputation:

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. ANDREAS SEUBERT am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt. Für die Bereitstellung des Forschungsthemas, eines Labor- und Arbeitsplatzes und selbstverständlich für seine Betreuung und Unterstützung möchte ich mich herzlich bedanken.

Frau Prof. Dr. STEFANIE DEHNEN danke ich vielmals für ihre bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens.

Ich danke meinen Kollegen und Mitarbeitern aus dem Arbeitskreis für die gute Zusammenarbeit sowie für ihre technische und wissenschaftliche Unterstützung. Für die hilfreiche Zuarbeit während ihrer Forschungspraktika möchte ich den von mir betreuten Studierenden meinen Dank aussprechen, ebenso den Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der zentralen Serviceabteilungen am Fachbereich für die zuverlässige Durchführung von Auftragsanalytik.

In einen besonderen Dank einschließen möchte ich all meine Freunde und Unterstützer. Sie haben mir in allen Phasen meiner Arbeit auf vielfältige Weise den Rücken gestärkt und die besonderen Ereignisse der letzten Jahre abgefedert. Ihr Blick von außen und die Berichte aus eigener Erfahrung, zuletzt auch der einfache Wettstreit um's „Erste sein“ sorgten für frischen Mut und Durchhaltevermögen bis zum Ende. Sie sind akribisch auf die Jagd nach Tippfehlern gegangen, und ich konnte bei ihnen „den Akku aufladen“.

Zu guter Letzt danke ich meinen Eltern und meinem Freund, die mir stets zur Seite standen und ohne die diese Arbeit so nicht zustande gekommen wäre.

Kurzzusammenfassung

Kathrin Jähme

Untersuchungen zum Retentionsmechanismus von Anionen in der zwitterionischen Ionenchromatographie

Schlüsselworte: Zwitterionische Ionenchromatographie, Retentionsmechanismus, Hydratisierung, Ionen-Verteilungschromatographie

Im Zentrum der vorliegenden Arbeit steht als Untersuchungsobjekt die Ionenchromatographie mit zwitterionisch funktionalisierten stationären Phasen. Die Methode wird als zwitterionische Ionenchromatographie (ZIC) bezeichnet. Sie wird zunächst erstmalig definiert. Verwendet wird ein eigens synthetisiertes Material auf Polystyrol-Basis, welches nach einer Funktionalisierung Sulfobetain-Strukturmotive an der Oberfläche trägt. Durch die Variation der Parameter Eluentspezies und Eluentkonzentration entsteht dann für eine Auswahl anionischer Analyten ein umfangreicher Satz an Retentionsdaten, der für die anschließende Modellentwicklung genutzt wird.

Die Retentionszeiten aller Analyten steigen mit steigender Eluentkonzentration, unabhängig von der verwendeten Eluentspezies. Der Großteil der Analyten zeigt nach Normierung einen nahezu identischen Verlauf der Retentionsveränderung mit der Eluentkonzentration. Die Selektivität des Systems unterliegt nur leichten Veränderungen innerhalb der Parametervariation. Insgesamt zeigt das System eine hohe Konstanz in der Elutionsreihenfolge. Diese weist eine deutliche Korrelation mit der HOFMEISTER-Reihe und den Hydratisierungseigenschaften der Analyten auf.

Aufgrund der Ergebnisse wird bezüglich des Mechanismus der ZIC von bereits postulierten Modellen Abstand genommen. Ein alternativer Vorschlag zu einem neuartigen Retentionsmechanismus für die chromatographische Trennung ionischer Analyten mit einem ZIC-System wird ausgearbeitet. Die beste Beschreibung des

Retentionsverhaltens von Anionen in der ZIC gelingt über die Annahme eines Verteilungsmechanismus, bei dem das Wasser eine Schlüsselrolle einnimmt, da die Verteilungskoeffizienten der Analyten überwiegend von ihrer Hydratisierung abhängig sind. Im Folgenden wird für diese Mechanismus-Variante der Begriff „Ionen-Verteilungschromatographie“ verwendet.

Abstract

Kathrin Jähme

Investigations on the retention mechanism of anions in zwitterionic ion chromatography

Keywords: zwitterionic ion chromatography, retention mechanism, ion hydration, ion partitioning chromatography

The subject of this work is ion chromatography with zwitterionic functionalization of the stationary phase, called zwitterionic ion chromatography (ZIC). After giving a first and clear definition of the method, a certain choice of analytes, eluent species and eluent concentration range is made. A high capacity, sulfobetaine functionalized material is synthesized and used as a stationary phase for zwitterionic ion chromatography. Systematic variation of these parameters succeeds in an extensive collection of retention data, which is used for the subsequent development of a retention model.

The retention times of all analytes increase with increasing eluent concentration, regardless of the eluent species used. After standardization, the majority of the analytes show an almost identical dependence of the retention on the eluent concentration. The selectivity of the system is subject to only slight changes within the parameter variation. Overall, the system exhibits a high constancy in the elution order, while also showing a clear correlation to the HOFMEISTER series and the hydration properties of the analytes.

Based on the results, previously postulated models describing the mechanism of zwitterionic ion chromatography are abandoned. An alternative proposal for a novel retention mechanism for the separation of ionic analytes using a ZIC system is elaborated. The retention behaviour of anions in ZIC systems is described best by assumption of a partitioning mechanism, where water plays a crucial role due to the

dependence of the partitioning coefficients of the analytes on their hydration. In the following, this special mechanism will be called "ion partitioning chromatography".

Untersuchungen zum Retentionsmechanismus von Anionen in der zwitterionischen Ionenchromatographie

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung 1

2 Theoretische Grundlagen 4

2.1 Chromatographie 4

2.1.1 Chromatographische Kenngrößen und Nomenklatur 5

2.1.2 Retentionsmechanismen 10

2.1.2.1 Adsorption 11

2.1.2.2 Verteilung 13

2.1.2.3 Ionenaustausch 15

2.1.2.4 Größenausschluss 17

2.1.2.5 Weitere Mechanismen 18

2.2 Techniken der Ionenchromatographie 19

2.2.1 Ionenaustausch-Chromatographie 19

2.2.2 Ionenausschluss-Chromatographie 24

2.2.3 Ionenpaar-Chromatographie 25

2.2.4 Zwitterionische Ionenchromatographie (ZIC) 26

2.2.5 Hydrophile Interaktions-Flüssigchromatographie (HILIC) 26

2.3 Aufbau eines Messsystems für die Ionenchromatographie 30

3 Hintergrund und Historie der ZIC 33

3.1 Retentionsmodell der binären elektrischen Doppelschicht 35

3.2 Retentionsmodell der Donnan-Membran 39

3.3 Diskussion der vorgestellten Modelle 44

3.4 Forschung zur ZIC in der Arbeitsgruppe Seubert 47

4 Motivation und Zielsetzung.....53

5 Auswertung und Diskussion der Ergebnisse.....55

5.1 Beurteilung der synthetisierten Materialien und vorbereitende Experimente..55

5.2 ZIC mit anionischen Analyten an einer Sulfobetain-3-Phase.....59

5.2.1 Vorstellung des Messsystems.....59

5.2.2 Vergleichbarkeit der Ergebnisse.....64

5.2.3 Diskussion der Retention in Abhängigkeit von der Eluentkonzentration..68

5.2.3.1 Verhalten des Retentionsfaktors k.....68

5.2.3.2 Diskussion der Selektivität und Veränderlichkeit der Elutionsreihenfolge mit der Eluentkonzentration.....80

5.2.4 Diskussion der Retention in Abhängigkeit von der Eluentspezies.....96

5.2.4.1 Elutionsreihenfolgen.....96

5.2.4.2 Relative Elutionskraft der Eluentspezies.....99

5.2.4.3 Ergebnisse aus einem vorherigen Forschungspraktikum zur Variation des Eluent-Kations.....103

5.2.5 Auswertung der Retentionsdaten nach den Rechenmodellen der Ionenaustausch-, Adsorptions- und Verteilungschromatographie.....106

5.2.5.1 Ionenaustausch.....106

5.2.5.2 Adsorption.....109

5.2.5.3 Verteilung.....111

5.2.6 Vergleich der Ergebnisse und Einordnung bezüglich der ZIC-Retentionsmodelle.....113

5.2.7 Interpretation der Befunde im Sinne eines neuartigen Retentionsmechanismus.....116

5.3 Materialstudien.....128

5.3.1 Kernresonanzspektroskopie zur Konformation der Sulfobetain-Einheiten von SB3-Monomeren in wässriger Lösung.....128

5.3.2 Versuch zur Anreicherung von Ionen an der zwitterionischen Oberfläche.....135

5.4 Abschließende Diskussion.....142

6 Zusammenfassung.....145

7 Experimente und Methoden.....147

7.1 Synthesen und Analytik zur Darstellung der zwitterionischen stationären Phasen.....147

7.1.1 Synthese und Charakterisierung des Grundpolymers.....147

7.1.2 Darstellung des zwitterionischen Monomers für die Funktionalisierung 151

7.1.3 Funktionalisierung des Grundpolymers.....154

7.2 ZIC mit Leitfähigkeits-Detektion.....155

7.2.1 Analyten und Proben (Leitfähigkeits-Detektion).....155

7.2.2 Eluenten (Leitfähigkeits-Detektion).....156

7.2.3 Geräteaufbau und Parameter (Leitfähigkeits-Detektion).....158

7.2.4 Einfluss der chemischen Suppression auf die chromatographischen Ergebnisse.....158

7.3 ZIC mit ESI-MS-Detektion.....160

7.3.1 Analyten und Proben (ESI-MS-Detektion).....160

7.3.2 Eluenten (ESI-MS-Detektion).....161

7.3.3 Geräteaufbau und Parameter (ESI-MS-Detektion).....163

7.4 Materialstudien.....164

7.4.1 NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Konformation der SB3-Einheiten in wässrigen Lösungen unterschiedlicher Ionenstärke.....164

7.4.2 Versuch zur Anreicherung von Ionen an der Materialoberfläche.....165

7.5 Allgemeine Methoden.....170

7.5.1 Elementanalytik.....170

7.5.2 Allgemeine Packvorschrift für Säulen.....171

7.6 Chemikalien und Materialien.....173

7.7 Verwendete Geräte und Software.....176

8 Literatur.....179

Anhang.....193

Abkürzungsverzeichnis und Nomenklatur

Abb.	Abbildung(en)
Äq.	Äquivalent(e)
bi-EDL	binäre EDL (siehe dort)
bzw.	beziehungsweise
CE	Kapillarelektrophorese, von en.: *capillary electrophoresis*
dt.	deutsch
EDL	elektrische Doppelschicht, von en.: *electrical double layer*
EIC	Elektrostatische Interaktions-Chromatographie, von en.: *electrostatic interaction chromatography*
en.	englisch
ESI-MS	Massenspektrometrie mit Elektrospray-Ionisation
et al.	*et alteri* (lat.: und andere)
HILIC	Hydrophile Interaktions-Flüssigchromatographie, von en.: *hydrophilic interaction liquid chromatography*
HPLC	Hochleistungs-Flüssigchromatographie, von en.: *high performance liquid chromatography*
IC	Ionenchromatographie
IEC	Ionenaustausch-Chromatographie, von en.: *ion exchange chromatography*
iSEC	inverse SEC (siehe dort)
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie, von en.: *International Union of Pure and Applied Chemistry*
Kap.	Kapitel
Leitf.	Leitfähigkeit, stellvertretend auch für die Anlage mit Leitfähigkeitsdetektion
Lsg.	Lösung
NMR	Kernmagnetresonanz, von en.: *nuclear magnetic resonance*
NPC	Normalphasen-Chromatographie
ODS	Octadecyl-Silica

PEEK	Polyetheretherketon
PS/DVB/VBC	Copolymer aus Polystyrol, Divinylbenzol und Vinylbenzylchlorid
RPLC	Umkehrphasen-Flüssigchromatographie, von en.: *reversed phase liquid chromatography*
SB3	Sulfobetain-Motiv mit drei Methyleneinheiten zwischen den Ladung tragenden Gruppen (Ammoniopropansulfonat)
SB3-Monomer	4-Vinylbenzyldimethylammoniopropansulfonat
SEC	Größenausschluss-Chromatographie, von en.: *size exclusion chromatography*
Std.	Standard
tats.	tatsächlich
TCA	Trichloracetat
tech.	technisch
TFA	Trifluoracetat
UV	Ultraviolett-Strahlung
vgl.	vergleiche
Wdh.	Wiederholung
ZIC	Zwitterionische Ionenchromatographie

1 Einführung

Geht es nach ALBERT EINSTEIN, so ist es nicht abwegig, Wissenschaft und Kunst zu verbinden und das künstlerische in der Wissenschaft zu sehen: „*Die größten Wissenschaftler sind immer auch Künstler*.“. Umgekehrt wird auch die Wissenschaft in der Kunst verarbeitet, so darf in keinem Lehrplan JOHANN WOLFGANG VON GOETHES „*Faust – Der Tragödie erster Teil*“ fehlen, die als literarisches Meisterwerk formulierte Darstellung des Schicksals eines frühen Wissenschaftlers, der um der Erkenntnis willen bereit ist, mit dem Teufel zu paktieren.
HERBERT LAITINEN sah in dem Monolog „*All the world's a stage*“ aus SHAKESPEARES Komödie *As you like it* die passende Vorlage, um analog zu den „*seven ages of man*“ (Die sieben Lebensabschnitte eines Mannes) die „*Seven Ages of an Analytical Method*“ zu formulieren, die sieben Zeitalter oder Entwicklungsstadien einer analytischen Anwendung:[1]

- erstes Stadium: aus der Idee, sich ein physikalisches Prinzip für die Analytik zunutze zu machen, wird, nicht notwendigerweise in einem chemischen Laboratorium, ein Konzept entwickelt;
- zweites Stadium: im Forschungslabor wird das Funktionsprinzip der Methode geprüft und als verlässlich befunden;
- drittes Stadium: durch die Entwicklung anwenderfreundlicher Geräte kann die Analytik auch durch Laien durchgeführt werden;
- viertes Stadium: mit Hilfe angepasster und verbesserter Technik kann die Aufklärung des Mechanismus vorangetrieben werden, was den Höhepunkt der Forschung darstellt, während die Methode bereits anerkannt wird;
- fünftes Stadium: den Anwendungsgebieten der ersten Stunde werden viele weitere hinzugefügt, und Fortschritte bei einer speziellen Fragestellung auch für andere durch entsprechende Anpassungen nutzbar gemacht;

- sechstes Stadium: gut etablierte Messprotokolle werden ebenso auf alte wie neue Probleme übertragen, was jetzt häufig nur noch im Experimentalteil entsprechender Veröffentlichungen Erwähnung findet;
- siebtes Stadium: durch die Entwicklung neuer Methoden als schnellere, sensitivere oder einfachere Alternativen verliert die betrachtete zunehmend an Bedeutung.

Die Analyse ionischer Spezies in wässrigen Proben durch die Ionenchromatographie (IC) hat insbesondere durch die Arbeiten von SMALL *et al.* und FRITZ *et al.* das erste Stadium der Idee und Konzeption verlassen und sich als belastbares und vielfältig anwendbares Verfahren herausgestellt.[2,3] Seitdem hat sie den Großteil der von LAITINEN postulierten Entwicklungsschritte durchlaufen. Zuletzt schätzte LUCY den derzeitigen Status der IC als im sechsten Stadium, dem der anerkannten Standardmethode, ein und hob dabei hervor, dass unter den letzten Weiterentwicklungen viele vor allem der Anwenderfreundlichkeit und Vereinfachung zugutegekommen seien.[4] Die Anwendung anderer Methoden wie der Kapillarelektrophorese (CE, von en.: *capillary electrophoresis*) auf die selben Fragestellungen könnte ein erster Hinweis auf den Übertritt in das letzte Zeitalter der IC sein, doch hat sich dies gemäß der Einschätzung durch HADDAD nicht bewahrheitet; er kommt im Gegenteil zu dem Schluss, dass die CE und die IC doch eher komplementäre als konkurrierende Analysenmethoden seien.[5] Durch die Entwicklung neuer Anwendungen, Materialien und Messsysteme ist es zudem möglich, die IC nicht als eine umfassende Methode zu betrachten, sondern Teilgebiete zu bestimmen und diese jeweils eigenständig zu beurteilen, was ihren Entwicklungsstand betrifft. So verorten CHAMBERS *et al.* die IC unter der Verwendung neuartiger, monolithischer stationärer Phasen erst im dritten der sieben Zeitalter.[6]

Ein anderes Teilgebiet der IC mit eigener Entwicklungsgeschichte ist die Zwitterionische Ionenchromatographie (ZIC), die zunächst unter der Bezeichnung Elektrostatische Ionenchromatographie vorgestellt worden war.[7–9] Folgt man

LAITINENs Charakterisierung, wird deutlich, dass sich diese spezielle Form der IC noch nicht weiter als in der zweiten Phase der Entwicklung befindet. Die ersten Versuche zur chromatographischen Trennung von Ionen an zwitterionischer Funktionalisierung liegen zwar bereits mehr als drei Jahrzehnte zurück,[10] und es fehlt nicht an Ideen und Lösungsansätzen für so grundsätzliche Fragen wie die nach dem Mechanismus, was zentraler Bestandteil des vierten Stadiums nach LAITINEN wäre.[11–13] Um aber eine Methode zugänglich zu machen als Option zur Lösung spezieller Fragestellungen, sollten die für die erfolgreiche Anwendung entscheidenden Parameter bekannt sein. Kann diese Bedingung nicht erfüllt werden, wird sich die Nutzung beschränken auf Versuch und Irrtum einzelner, und im Bild der Evolution der Analysenmethode wird ihr Übertritt in die dritte Phase und ihre Anwendbarkeit für "Nicht-Experten" verhindert.

Die vorliegende Arbeit zur ZIC befasst sich mit systematischen Untersuchungen zum Mechanismus der Retention und Trennung anionischer Analyten auf einem selbst hergestellten, zwitterionisch funktionalisierten Material. In den folgenden Kapiteln werden die Grundlagen und Hintergründe dazu vorgestellt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Chromatographie

Zentrales Thema dieser Arbeit ist die ZIC, die chromatographische Untersuchung von Ionen unter Verwendung eines zwitterionisch modifizierten Materials. Chromatographie im Allgemeinen ist in erster Linie eine Trennmethode, die sehr erfolgreich in Kombination mit der qualitativen und quantitativen Bestimmung einer oder mehrerer Komponenten in Stoffgemischen eingesetzt wird. Anhand der folgenden Merkmale kann eine chromatographische Methode einfach erkannt werden:[14]

- Es handelt sich um eine Trennung allein durch physikalische Vorgänge.
- Dafür werden zwei Phasen benötigt, die sich relativ zueinander betrachtet unterschiedlich schnell oder in unterschiedliche Richtungen bewegen; dies wird in den meisten Fällen durch eine ortsfeste, stationäre Phase und eine fließende, mobile Phase realisiert.
- Das Stoffgemisch muss in der mobilen Phase unverändert löslich sein. Die Auftrennung in seine Bestandteile gelingt durch die unterschiedliche Affinität dieser Bestandteile zu den beiden Phasen, was durch die wiederholte Einstellung von Verteilungsgleichgewichten zu unterschiedlichen Aufenthaltsdauern der Substanzen in der stationären Phase führt. Durch die Bewegung der Phasen gegeneinander kommt es zu einer räumlichen Trennung.

Das umfangreiche Feld chromatographischer Methoden wird häufig anhand der Aggregatzustände der beiden Phasen in diskrete Techniken aufgeteilt. Als stationäre Phasen kommen Materialien im festen oder flüssigen Aggregatzustand in Frage, während als mobile Phase flüssige und gasförmige Substanzen sowie überkritische Gase verwendet werden können.[15] Auch die Form der Durchführung kann als

Kriterium dienen, als einfachste Beispiele seien die Papier- oder die Dünnschichtchromatographie genannt, während die moderne Form der Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC, von en.: *high performance liquid chromatography*) apparativ wesentlich aufwändiger ist.

Eine weitere Unterscheidung kann anhand des vorherrschenden Trennmechanismus getroffen werden. Die wichtigsten werden in Kapitel 2.1.2 vorgestellt.

Durch die Kopplung der gewählten Methode mit einem passenden Detektor wird aus der reinen Trenntechnik ein Instrument, das sowohl für die qualitative als auch die quantitative, also die identifizierende und die messende Analytik eingesetzt werden kann. Dafür werden die Ergebnisse der Analyse mit Hilfe einheitlicher Größen ausgewertet, was den Vorteil der Vergleichbarkeit unterschiedlicher Messsysteme mit sich bringt. Die wesentlichen Kenngrößen werden im folgenden Kapitel eingeführt.

2.1.1 Chromatographische Kenngrößen und Nomenklatur

Wie in jedem Fachgebiet ist es für das gegenseitige Verständnis notwendig, sich der korrekten Ausdrücke zu bedienen und möglichst eindeutige Definitionen für diese zugrunde zu legen. Die deutschen Grundbegriffe wurden entsprechend der Empfehlungen der IUPAC (en.: *International Union of Pure and Applied Chemistry*) von der Gesellschaft Deutscher Chemiker zusammengestellt.[16,17]

Im Folgenden soll davon ausgegangen werden, dass es sich um die apparative Säulenchromatographie, eine der häufigsten Formen der Chromatographie, handelt, bei der eine flüssige mobile und eine feste stationäre Phase zum Einsatz kommen. Die Säule ist dabei ein zylindrischer Hohlkörper, der unter erhöhtem Druck mit der partikulären stationären Phase gefüllt wurde. Die mobile Phase, als Eluent bezeichnet, wird durch die Säule und anschließend einen Detektor gepumpt. Über ein

Injektionsventil kann eine Unterbrechung oder Störung des Gleichgewichtszustands bei der Probenaufgabe weitestgehend vermieden werden.[14,17,18]

Abbildung 1 zeigt ein mögliches Ergebnis einer chromatographischen Trennung. Erhalten wird ein Chromatogramm, welches das Signal des verwendeten Detektors in Abhängigkeit von der Dauer der Analyse oder der Durchflussmenge der mobilen Phase enthält.

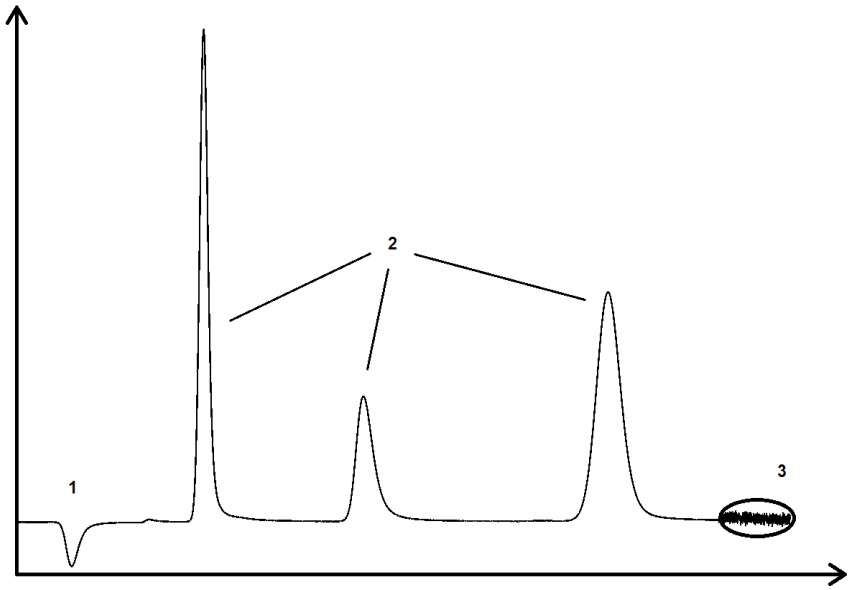


Abbildung 1: Beispielhaftes Chromatogramm mit Totzeitsignal (1), weiteren Signalen (2) und Basislinienrauschen (3, vergrößert).

Bevor eine Probe injiziert und die Analyse gestartet wird, befindet sich das Messsystem idealerweise im Gleichgewicht, was sich in einem konstanten Signal des Detektors (konstante Basislinie) äußert. Durch eine Probeninjektion wird das System gestört, was sich oft am Auftreten eines sogenannten Totzeitsignals ablesen lässt. Abhängig von den relativen Aufenthaltsdauern der Probenbestandteile in der mobilen und stationären Phase verlassen diese voneinander getrennt die Säule, was als Elution bezeichnet wird, und verursachen eine Signalveränderung, die meist als positiver Ausschlag dargestellt und häufig auch in deutschsprachiger Literatur als Peak bezeichnet wird.[17,18]

Die Totzeit t_0, auch als Durchflusszeit bezeichnet, markiert die geringstmögliche Zeitspanne, die sich ein Probenbestandteil zwischen Injektion und Detektion im Messsystem aufhält. Sie ist abhängig von der Fließgeschwindigkeit der mobilen Phase sowie dem zur Verfügung stehenden Volumen, welches diese einnimmt. Dieses sogenannte Totvolumen setzt sich zusammen aus den Volumina der Gerätebauteile wie Kapillaren, Ventile oder Verbindungsteile, sowie dem Säulen-Totvolumen. Letzteres meint das mit mobiler Phase gefüllte Volumen in der Säule, in dem Fluss herrscht. Man spricht hier auch von der Säulentotzeit t_{mob} und der Systemtotzeit $t_{0,sys}$.[14,17]

$$t_0 = t_{mob} + t_{0,sys} \qquad 1$$

Die Zeit, bei der das Signal eines Analyten im Chromatogramm auftritt, ist seine Retentionszeit (Bruttoretentionszeit t_R). In dieser ist die Totzeit noch enthalten. Um ein unabhängiges und vergleichbares Maß für die Retention eines Analyten zu generieren, wird zunächst die Systemtotzeit von der Bruttoretentionszeit abgezogen; man erhält die Zeit $t_{R'}$, während der sich der Analyt in der Säule aufgehalten hat und gegebenenfalls einem Trennvorgang unterlag. Der Quotient aus dem erhaltenen Wert geteilt durch die Säulentotzeit wird um 1 verringert. Dadurch erhält man den Retentionsfaktor k, der angibt, um wie viel länger sich der Analyt in der Säule aufgehalten hat, als für das reine Passieren der Säule ohne Wechselwirkungen mit der stationären Phase benötigt worden wäre. Anders ausgedrückt handelt es sich um den Quotienten aus der Verweilzeit in oder an der stationären und der Verweilzeit in der mobilen Phase (t_{stat} und t_{mob}). Retentionsfaktoren charakterisieren unabhängig von Gerätebauteilen und physikalischen Messparametern die spezielle Wechselwirkung zwischen stationärer Phase, mobiler Phase und Analyt. Sie stellen damit eine nützliche Vergleichsgröße dar. Außerdem lassen sich Substanzen anhand ihrer Retentionsfaktoren identifizieren.[14,17,18]

$$t_R = t_{0,sys} + t_{R'} \quad , \quad t_{R'} = t_{mob} + t_{stat} \qquad 2, 3$$

$$k = \frac{t_{stat}}{t_{mob}} = \frac{t_{R'}}{t_{mob}} - 1 \qquad 4$$

Verursacht eine Probeninjektion keine messbare Systemstörung, kann als sogenannter Totzeitmarker eine Substanz verwendet werden, die keine oder nur vernachlässigbar wenig Wechselwirkung mit der stationären Phase zeigt und gemäß Gleichung 4 einen Retentionsfaktor von 0 hat.

Unter idealen Bedingungen haben die Signale die Form einer GAUSS'schen Verteilungskurve. Dies ist jedoch selten der Fall, häufiger erhält man asymmetrische Signale, deren Anstieg im Fall von *Tailing* steiler, im Fall von *Fronting* flacher ist als der Abfall. Der Asymmetrie-Faktor *A* berechnet sich dann als Quotient der anteiligen Signalbreiten vor und nach dem Lot vom Signalmaximum auf die Basislinie. Je nach Vorschrift werden die Signalbreiten auf einer bestimmten Höhe abgelesen.[17]

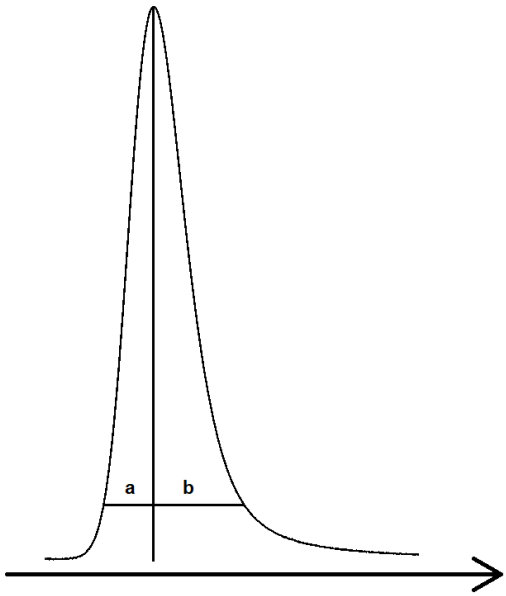


Abbildung 2: Signal mit ausgeprägtem Tailing.

$$A = \frac{a}{b} \qquad 5$$

Chromatogramme liefern über den Retentionsfaktor qualitative Informationen zu einem Analyten (Identität). Über eine Kalibrierung können auch quantitative Informationen erhalten werden. Dies ist möglich, da bei den meisten Detektoren eine bekannte, oft proportionale Abhängigkeit zwischen der Menge beziehungsweise der Konzentration des Analyten im Eluat und dem Ausmaß der Signalveränderung besteht. Bei idealen, symmetrischen Signalen könnte zur quantitativen Bestimmung schon die Signalhöhe als Messgröße herangezogen werden, tatsächlich wird dafür die Signalfläche verwendet.[17]

Um eine solche Auswertung erfolgreich durchführen zu können, ist neben einer stabilen Basislinie eine ausreichende Trennung der Analyten notwendig. Eine Überlagerung von Signalen (Koelution) ist für die Analyse von Nachteil. Zur Einschätzung der relativen Retention zweier Analyten und damit ihrer Auflösung wird der Trennfaktor α herangezogen, der sich aus den Retentionsfaktoren berechnen lässt. Definitionsgemäß ist der Trennfaktor stets größer als oder bei übereinstimmenden Retentionszeiten gleich 1. Da zur Bestimmung nur die Retentionszeit der betrachteten Analyten herangezogen wird und keine Aussage zur Signalform und zu den Signalbreiten enthalten ist, kann α nur eine Abschätzung der Auflösung liefern; meist wird α = 1,5 als Richtwert für eine ausreichende Trennung angestrebt.[14,17,18]

$$\alpha = \frac{k_2}{k_1} \qquad \text{mit} \quad k_2 > k_1 \qquad 6$$

Der Trennfaktor wird auch als Selektivität bezeichnet. Dieser Begriff ist sinnvollerweise einzusetzen, wenn die Trenneigenschaften eines Systems bezogen auf ein definiertes Paar von Analyten beschrieben oder verändert werden sollen, etwa durch die Modifikation der mobilen Phase.

2.1.2 Retentionsmechanismen

Die Eignung der Chromatographie zur Auftrennung von Substanzgemischen in ihre einzelnen Komponenten beruht auf deren unterschiedlichen Affinitäten zu den eingesetzten mobilen und stationären Phasen. Eine Trennung wird durch jeden Unterschied der Komponenten in einer Eigenschaft, die auf deren Verweilzeit in einer oder beiden der Phasen Einfluss nimmt, ermöglicht. Bei multimodalen Systemen, in denen mehrere Trennmechanismen wirken, können sich entgegengesetzt wirkende Effekte auch gegenseitig aufheben.

Das Ergebnis einer chromatographischen Analyse spiegelt die Mittelung über alle vorhandenen Wechselwirkungen wider. Dies führt dazu, dass gegebenenfalls ein überwiegender Hauptmechanismus erkannt werden kann, die Trennung mehrerer Dutzend Substanzen aus einer einzigen Probe jedoch nur dadurch möglich ist, dass auch Unterschiede in untergeordneten Eigenschaften während des Trennvorgangs eine ausschlaggebende Rolle spielen.

Eine Zuordnung chromatographischer Techniken in Gruppen nach dem Aggregatzustand der verwendeten Phasen, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, sagt noch nichts über den Trennmechanismus aus, da in Techniken der gleichen Gruppe unterschiedliche Mechanismen auftreten beziehungsweise vorherrschen können. Die meisten chromatographischen Trennungen beruhen auf einem von vier Hauptmodi: Adsorption, Verteilung, Ionenaustausch oder Größenausschluss, wobei letzterer nicht auf eine Wechselwirkung, sondern eine Filtration zurückzuführen ist. In den folgenden Abschnitten soll auf jeden dieser Modi kurz eingegangen werden. Dabei werden häufig empirische Modelle betrachtet, die die Retentionsveränderung als Funktion der Eluentstärke beschreiben. Der Vorteil solcher Modelle ist ihre Einfachheit, mit der dennoch nützliche Vorhersagen zur Retention von Analyten getroffen oder auftretende Phänomene zugeordnet werden können. Einschränkungen sind hier häufig eine unzureichende Beschreibung der Trennmechanismen sowie die

begrenzte Einsetzbarkeit und Übertragbarkeit. Als Alternative existieren auch wesentlich komplexere Ansätze auf der Basis thermodynamischer Konzepte, die sich an größerer Exaktheit versuchen. Sie sind dabei jedoch praktisch kaum anwendbar durch die Komplexität ihrer Berechnungen, oder weil zu viele vor allem molekulare Parameter des betrachteten Systems beziehungsweise ihr relativer Einfluss unbekannt bleiben. Da diese umfassenden Ansätze den Rahmen dieser Arbeit sprengen würden, werden zur Auswertung die einfachen herangezogen und in den folgenden Absätzen kurz vorgestellt.[14,18]

2.1.2.1 Adsorption

In der Adsorptionschromatographie basiert der Trennmechanismus auf dem unterschiedlichen Bestreben der Analyten zur Lösung in der mobilen und ihrer Adsorption an der stationären Phase. Die Adsorption von Analyten steht hierbei teilweise in Konkurrenz zur Adsorption von anderen Bestandteilen der mobilen Phase. Die Normalphasen-Chromatographie (NPC) ist ein Beispiel für eine Technik, in der die Adsorption polarer Analyten an einer ebenfalls polaren stationären Phase für Retention sorgt, während über Zusätze im eher unpolaren Eluenten dessen Elutionskraft gesteuert werden kann.[19]

Die Wechselwirkung einzelner Analytmoleküle kann unspezifisch oder an diskreten Strukturmerkmalen der stationären Phase stattfinden. Für letzteren Fall lassen sich Adsorptionsisothermen konstruieren, die die Konzentration einer adsorbierten Spezies gegenüber ihrer Konzentration in Lösung zeigen.

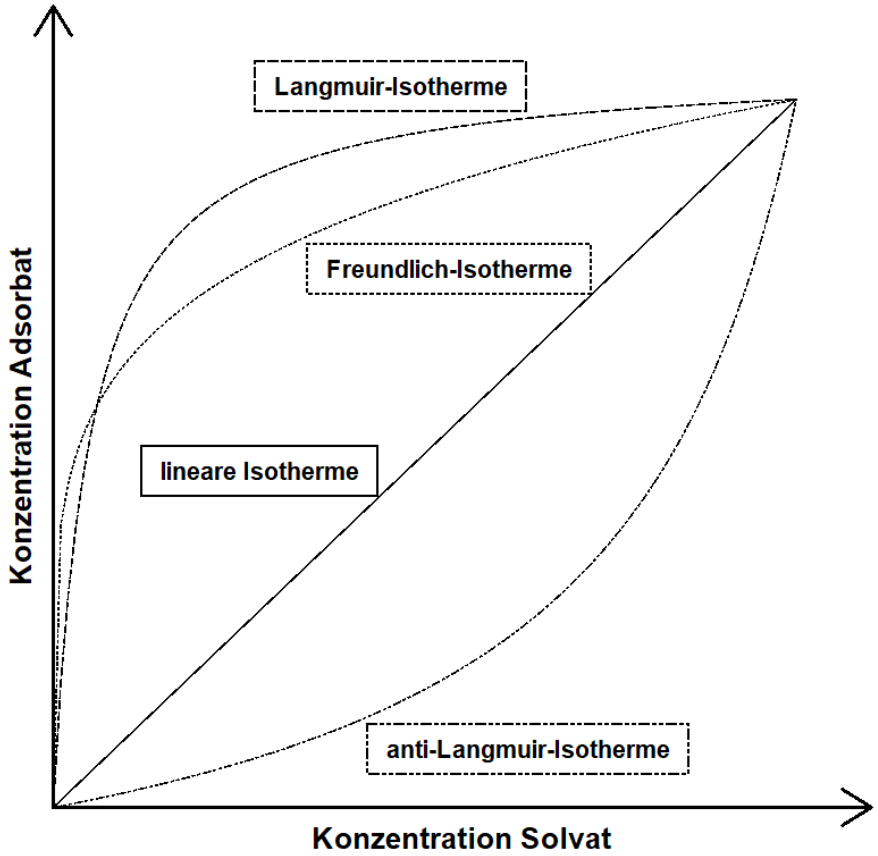


Abbildung 3: Verlaufsformen unterschiedlicher Adsorptionsisothermen.

Der Arbeitsbereich einer chromatographischen Analyse sollte, unabhängig vom globalen Verlauf der Isotherme, in ihrem linearen Bereich liegen,. Dies bedeutet, dass das Verhältnis der Konzentrationen von gelösten und adsorbierten Analytteilchen konstant ist. Anderenfalls können Überladungseffekte auftreten, die zu Signalverbreiterung und -asymmetrie führen. Der Bedeckungsgrad der stationären Phase ist dabei stets sehr gering, der von einem Analyten genutzte Anteil der Kapazität einer Säule liegt weit unter 1%.[20]

Für die Adsorptionschromatographie erhält man stark vereinfachend nach folgender Gleichung eine lineare Abhängigkeit zwischen der Retention und der Eluent-zusammensetzung, wenn sie jeweils logarithmiert und gegeneinander aufgetragen werden:

$$\log k_i = p - q \cdot \log \varphi_B \qquad 7$$

mit k_i: Retentionsfaktor des Analyten i, p und q: konstante Regressionsparameter, φ_B: Volumenanteil der polaren, stärker eluierenden Komponente eines binären Eluenten.[21]

2.1.2.2 Verteilung

Bestehen sowohl die mobile als auch die stationäre Phase eines chromatographischen Messsystems aus einem Medium, in dem sich die Analytmoleküle lösen, werden sich diese gemäß ihrer Verteilungskoeffizienten unterschiedlich lang in den beiden Phasen aufhalten und dadurch getrennt. Entsprechend wird dies als Verteilungschromatographie bezeichnet, wie es schon bei ihrer ersten Beschreibung durch MARTIN und SYNGE vorgeschlagen wurde.[22] Die Phasen sind entweder nicht mischbar oder auf andere Weise stabil, so dass die stationäre Phase mit der mobilen in Kontakt stehen kann ohne zerstört zu werden. Ein einfaches Beispiel ist die Gaschromatographie, bei der eine hohle, an der Innenwand mit einer zähflüssigen stationären Phase beschichtete Kapillare als Säule verwendet wird. Während der Trennung verteilen sich die Analytmoleküle zwischen der stationären Phase und dem Trägergas, welches vor allem dem Transport durch die Säule dient und in seiner Zusammensetzung unverändert bleibt. Die Elutionsgeschwindigkeit eines Systems kann hier durch die Messtemperatur gesteuert werden, da diese die Viskosität der Beschichtung, die Diffusion der Analyten darin und ihre Löslichkeit in den beiden Phasen beeinflusst.

Die Verteilungschromatographie mit flüssiger mobiler Phase kann in zwei Untergruppen unterteilt werden: die Flüssig-Flüssig-Chromatographie (I) und die Chromatographie an chemisch gebundenen Phasen (II). Eine Technik, die zumindest anhand ihres vorherrschenden Retentionsmechanismus der Untergruppe I zugeordnet werden kann, ist die sogenannte Hydrophile Interaktionschromatographie (HILIC,

von en.: *hydrophilic interaction liquid chromatography*; siehe auch Kap. 2.2.5). Unter HILIC versteht man eine Form der HPLC, bei der hydrophile stationäre Phasen kombiniert werden mit einer eher hydrophoben, organischen mobilen Phase.[21,23] Als polarer Zusatz im Eluenten wird oft Wasser verwendet. Dieses kann sich an der Oberfläche der verwendeten festen Phase als Schicht anreichern und dadurch die flüssige stationäre Phase bilden, in der polare Analyten gemäß ihrer Verteilungskoeffizienten einem Lösungsgleichgewicht in Konkurrenz zum Eluenten unterliegen. Allerdings tritt dieser reine Verteilungsmechanismus nur selten auf, da auch verschiedene andere Wechselwirkungen wie COULOMB-Anziehung, Adsorption oder Wasserstoff-Brückenbindungen möglich sind und die Retention durch Verteilung überlagern können.

In zweierlei Hinsicht kann auch die Umkehrphasen-Chromatographie, kurz RPLC (von en.: *reversed phase liquid chromatography*) als Verteilungschromatographie angesehen werden. Ähnlich der Normalphasen-Chromatographie werden Eluenten aus mehreren, polaren und unpolaren Komponenten verwendet. Den Hauptanteil bildet dabei jedoch Wasser, während organische Lösungsmittel wie Acetonitril oder Methanol in geringer Konzentration zur Modifikation der Polarität beigemischt werden. Die stationäre Phase oder zumindest ihre Oberfläche ist unpolar, sie besteht häufig aus partikulärem Siliziumdioxid-Material mit kovalent gebundenen Alkylketten, standardmäßig mit einer Länge von 8 oder 18 Kohlenstoff-Atomen. Diese Form der Oberflächenmodifikation entspricht der chemisch gebundenen Phase (Untergruppe II). Sie kann jedoch auch als flüssige stationäre Phase angesehen werden, die von der mobilen Phase benetzt und in gewissem Maß durchdrungen wird, sich durch die Fixierung an dem Trägermaterial jedoch nicht homogen mit dem Eluenten mischen kann. Unpolare Analytmoleküle können sowohl an wie auch zwischen die Alkylreste gelangen und durch unpolare Wechselwirkung dort retardiert werden, der Verteilungsmechanismus steht hier also in Konkurrenz zur Adsorption. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Anreicherung der unpolaren Eluentkomponente in und an der Funktionalisierung, wodurch diese selbst eher als

Trägermaterial fungiert, während die angereicherte unpolare Schicht ähnlich wie bei der HILIC als zweites Lösungsmittel für den Verteilungsmechanismus dient.[24]

Stark vereinfacht folgt die Verteilungschromatographie der folgenden Abhängigkeit:

$$\log k_i = \log k_{wi} + S\varphi \qquad 8$$

mit k_i: Retentionsfaktor des Analyten i, $k_{w\ i}$: Retentionsfaktor des Analyten i mit Wasser als Eluent, S: Steigung (äquivalent zur Freien Energie des Analyt-Transfers aus Wasser in die organische Phase), φ: Volumenanteil der organischen, stärker eluierenden Komponente.[21]

Man erhält also unter den vereinfachenden Bedingungen bei Auftragung des logarithmierten Retentionsfaktors einer Spezies in Abhängigkeit von der Konzentration der stärker eluierenden Komponente einen linearen Verlauf. Eine selten zu haltende Voraussetzung ist dabei beispielsweise die völlige Unabhängigkeit des Zustands der stationären Phase vom Mischungsverhältnis des Eluenten, also von φ. Da sich mit der Zusammensetzung auch Konzentrationsgradienten ändern, wird sich die Schichtdicke einer adsorbierten Flüssigkeit oder die Menge der in einer chemisch gebundenen Phase absorbierten Moleküle diesen entsprechend anpassen und nach dem Prinzip vom kleinsten Zwang von LE CHATELIER neue Kräftegleichgewichte herstellen. Daher weichen reale Ergebnisse häufig von der idealen Linearität ab.[14]

2.1.2.3 Ionenaustausch

Chromatographische Techniken, die auf einem Ionenaustauschmechanismus beruhen, beschränken sich im Wesentlichen auf die Analyse wässriger Proben und darin gelöste, ionische Spezies. Unter Kapitel 2.2.1 wird auf die Ionenaustausch-

Chromatographie (IEC, von en: *ion exchange chromatography*) genauer eingegangen. An dieser Stelle wird ein kurzer Überblick zu diesem Retentionsmechanismus gegeben.

Methoden mit Austauschmechanismus sind in der Theorie vergleichsweise leicht zu beschreibende Techniken mit einfach vorherzusagenden Ergebnissen, da die Wechselwirkung zwischen Analyt und stationärer Phase als stöchiometrische Reaktion beschreibbar ist. Im Fall der IEC handelt es sich um Wechselwirkung durch COULOMB-Anziehung, die durch elektrische Ladungen hervorgerufen wird und durch ihre relative Stärke gegenüber anderen Kräften deren mögliche Einflüsse in den Hintergrund drängt, wodurch die Ergebnisse eindeutiger zugeordnet werden können.

Eine für die Austauschchromatographie genutzte stationäre Phase besitzt diskrete Strukturmerkmale an ihrer durch die mobile Phase und damit durch Analyten zugänglichen Oberfläche, wie funktionelle, Ladung tragende Gruppen. Im Gleichgewichtszustand des chromatographischen Systems wird die Ladung durch Gegenionen aus dem Eluenten ausgeglichen, die Wechselwirkung ist jedoch vergleichsweise schwach. Durch die Injektion einer Probe gelangen andere Ionen auf die Säule, die eine stärkere Wechselwirkung mit den funktionellen Gruppen eingehen als die Eluentionen, und diese dadurch austauschen. Durch die im Überschuss vorhandenen Eluentionen ist dies jedoch nur ein vorübergehender Zustand und die Analytionen werden abhängig von ihrer jeweiligen Wechselwirkungsstärke wieder von der stationären Phase verdrängt.[14]

Eine stark verkürzte Form der zugrundeliegenden mathematischen Abhängigkeit für einen Ionenaustausch-Mechanismus lautet:

$$\log k_{A^x} = C - \frac{x}{y} \cdot \log [E_M^y] \qquad 9$$

mit k_{A^x} : Retentionsfaktor des Analyten A mit der Ladung x, C: systemabhängige Konstante, $[E_M^y]$: Konzentration der Eluentionen E mit der Ladung y in der mobilen Phase.

Für die ungekürzte Form von Gleichung 9 siehe Kapitel 2.2.1. Die Ladungen von A und E haben das gleiche Vorzeichen, damit erhält man eine Gerade bei der Auftragung der Retentionsfaktoren eines Analyten in Abhängigkeit von der Eluentkonzentration. Die Steigung dieser Geraden entspricht dem negativen Verhältnis der Ladungen der konkurrierenden Ionen.[14]

2.1.2.4 Größenausschluss

Bei der Größenausschluss-Chromatographie, kurz SEC (von en.: *size exclusion chromatography*), werden Analyten innerhalb eines bestimmten Bereiches der Größe nach getrennt. Damit entspricht diese Technik eher einer Filtration mit unterschiedlichen Siebgrößen gleichzeitig, da keine Retention aufgrund einer Wechselwirkung auftritt.
Der trennbare Größenbereich wird durch die Porosität der stationären Phase festgelegt. Sehr kleine Analyten erfahren die größte Retention, da sie in der stationären Phase mehr Raum zur Verfügung haben. Passen sie auch in die kleinsten vorhandenen Poren, eluieren sie unabhängig von ihrer Größe alle zur gleichen Zeit. Werden die Analyten größer, können sie in kleinere Poren nicht mehr eindringen und ihre Retention verkürzt sich, bis sie komplett aus dem Porenraum ausgeschlossen werden und nur noch im zwischenpartikulären Volumen die Trennsäule passieren können. Zu große Analyten werden folglich ebenfalls nicht mehr getrennt und eluieren

im Totvolumen. Dadurch ergibt sich ein charakteristisches Bild bei der Auftragung der Retention gegen die Analytgröße.[14]

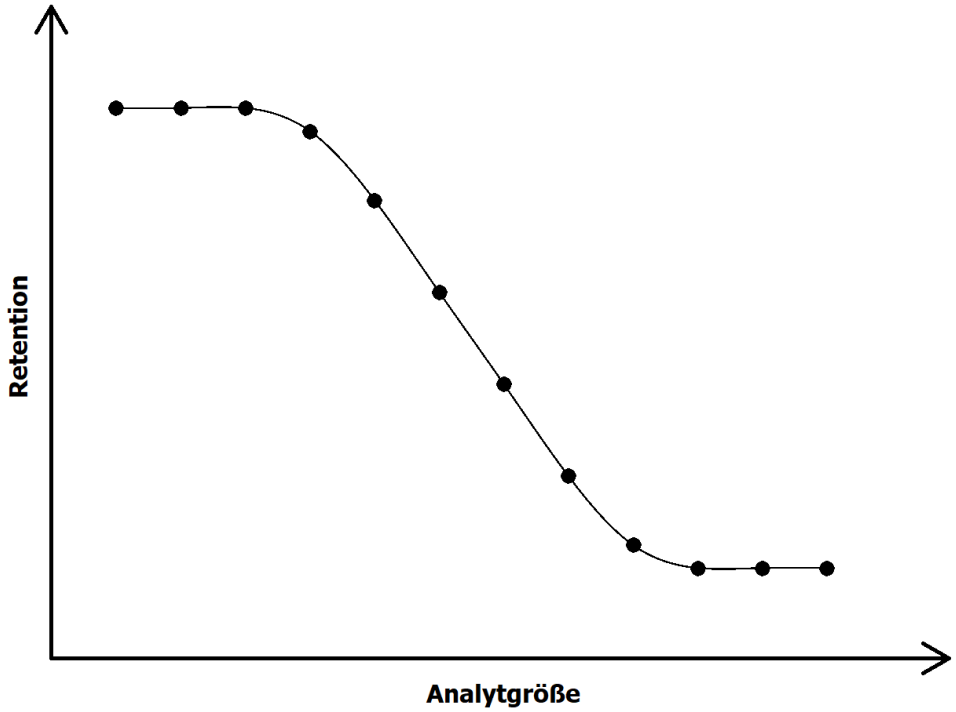


Abbildung 4: Typisches, vereinfachtes Retentionsverhalten von Analyten in der SEC.

2.1.2.5 Weitere Mechanismen

Innerhalb der chemischen und physikalischen Grenzen ist es theoretisch möglich, auf der Grundlage von jeglicher Wechselwirkung ein chromatographisches Trennsystem zu kreieren. Die vorgestellten vier Hauptmodi decken den größten Teil der existierenden Trenntechniken ab und sind bereits sehr flexibel einsetzbar. Andere Methoden sind auf spezielle Trennprobleme zugeschnitten, beispielsweise wenn sich in der Affinitätschromatographie das Schlüssel-Schloss-Prinzip eines Antigen-Antikörper-Paares zunutze gemacht wird, bei der Trennung von Enantiomeren Chiralität eine Rolle spielt oder Retention durch Chelatisierung verursacht wird.

Daraus ergibt sich entsprechend nur eine mäßige Nutzbarkeit für andere Trennprobleme, daher sollen diese Techniken hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden.[19]

2.2 Techniken der Ionenchromatographie

Mit Ionenchromatographie (IC) werden im Allgemeinen alle chromatographischen Techniken bezeichnet, bei denen es sich um die Trennung und Bestimmung geladener Analyten handelt. Die Bandbreite der Anwendungen reicht hier von der Routinekontrolle von Trink- oder Abwässern mit dem Fokus auf kleinen, anorganischen Ionen, über die Spurenanalytik bis zur analytischen oder präparativen Anwendung auch für große, organische Moleküle wie Peptide.[25]

Die folgenden Unterkapitel stellen die wichtigsten Methoden, die sich unter Ionenchromatographie zusammenfassen lassen, in aller Kürze vor.

2.2.1 Ionenaustausch-Chromatographie

Die wohl am häufigsten gewählte und am besten etablierte Methode der chromatographischen Analyse ionischer Analyten ist die Ionenaustausch-Chromatographie, IEC. Im Alltagsgebrauch wird die IEC oftmals auch mit IC abgekürzt, obwohl darunter ebenso andere Techniken fallen. So ist auch in dem Übersichtsartikel von LUCY nicht eindeutig,[4] ob sich seine Einschätzung auf die IC im Allgemeinen oder Ionenaustausch-Chromatographie im Besonderen bezieht. In dieser Arbeit soll IEC verwendet werden, von en.: *ion exchange chromatography*, wenn es sich um diese Form der IC handelt.

In der IEC werden stationäre Phasen verwendet, die durch chemische Modifikation und unter den Bedingungen der mobilen Phase geladene Gruppen (im Englischen *fixed* oder *solid ions*, fixierte Ionen, genannt) an der Oberfläche tragen. Je mehr davon vorhanden sind, umso größer ist die Austauschkapazität des Materials. Für die Analyse von Kationen sind negativ geladene Gruppen notwendig, wie Sulfonat- oder Carboxylat-Gruppen, entsprechend positiv geladene für die Anionenanalytik, in der Regel protonierte Amine oder quartäre Ammonium-Gruppen. Der Eluent enthält ebenfalls Ionen, die für den Ladungsausgleich an der stationären Phase sorgen (*counter ions*, dt.: Gegenionen). Außerdem ist beim Einsatz einer schwachen Base oder Säure durch den pH-Wert der mobilen Phase der Ladungszustand aller vorhandenen Ionen kontrollierbar, falls ihr pk_s-Wert im Bereich des pH-Wertes liegt, was Auswirkungen auf die Retention und Selektivität hat.
Nach der Probeninjektion treten die Analytionen in Konkurrenz zu den gleichsinnig geladenen Ionen des Eluenten, welche an den funktionellen Gruppen durch COULOMB-Anziehung festgehalten werden. Ein neuer Gleichgewichtszustand stellt sich ein durch Austauschreaktionen von Eluent- gegen Analytionen und umgekehrt. Durch den Überschuss der Erstgenannten werden die Analyten letztendlich eluiert. Die Reihenfolge der Elution ist von der unterschiedlichen Wechselwirkungsstärke der Analyten mit der stationären Phase abhängig. Beispielsweise wird ein höher geladenes Ion stärkere Anziehungskräfte erfahren und spät eluieren, dagegen schirmt etwa eine ausgeprägtere Hydrathülle Ladung ab, wodurch im Vergleich Wechselwirkungsstärke und Retention sinken.[14,26]

Für die Herleitung einer mathematischen Beschreibung der Retention in der IEC wird im Folgenden ein stöchiometrisches Modell vorgestellt, welches zur Interpretation erhaltener Ergebnisse und in begrenztem Rahmen auch zur Vorhersage von Effekten und Einflüssen herangezogen werden kann.[27–29]
Im einfachsten Fall werden die Austauschergruppen der stationären Phase während der Konditionierung der Säule mit Eluent vor einer Analyse in einer Gleichgewichts-

reaktion mit Eluentionen belegt, was durch die folgende Gleichung beschrieben werden kann:

$$y\,A_m^x + x\,E_s^y \leftrightarrow y\,A_s^x + x\,E_m^y \qquad 10$$

Dabei tragen das Analytion A und das Eluention E eine gleichsinnige Ladung des Betrages y beziehungsweise x. Der Index steht für den Aufenthalt des Ions gelöst in der mobilen (m) oder gebunden an der stationären (s) Phase.

Für diese Austauschreaktion kann die Gleichgewichtskonstante K wie folgt aufgestellt werden:

$$K = \frac{[A_s^x]^y \cdot [E_m^y]^x}{[A_m^x]^y \cdot [E_s^y]^x} \qquad 11$$

In dieser Darstellung sind durch eckige Klammern die Konzentrationen der Spezies repräsentiert. Korrekterweise sollten hier Aktivitäten eingesetzt werden, jedoch können weder die Konzentration einer Spezies an der stationären Phase noch ihre Aktivität bestimmt werden. In der mobilen Phase sind die Konzentrationen der Ionen in der IEC für gewöhnlich so gering, dass sie näherungsweise mit der Aktivität gleichgesetzt werden können.
Der Verteilungskoeffizient D_A eines Analyten A ist gegeben durch den Quotienten seiner Konzentrationen an beziehungsweise in der stationären und mobilen Phase. Dieser ist, sofern konzentrationsunabhängig, direkt verknüpft mit dem Retentionsfaktor k, der Masse w der stationären Phase und dem Volumen der mobilen Phase in der Säule V_m.

$$D_A = \frac{[A_s^x]}{[A_m^x]} \qquad 12$$

$$k_A = D_A \cdot \frac{w}{V_m} \quad . \qquad 13$$

Mit den Gleichungen 12 und 13 kann der Ausdruck 11 für die Gleichgewichtskonstante umformuliert werden.

$$K = \left(k \frac{V_m}{w}\right)^y \left(\frac{[E_m^y]}{[E_s^y]}\right)^x \qquad 14$$

Unter der Annahme, dass die Konzentration der Analyten wesentlich geringer ist als die der konkurrierenden Eluentionen, und dass ein Eluention seiner Ladung entsprechend viele Austauschergruppen belegt, lässt sich Gleichung 14 unter

Einbeziehung der Kapazität Q der stationären Phase nach dem Retentionsfaktor k auflösen:

$$K = \left(k \frac{V_m}{w}\right)^y \left(\frac{Q}{y}\right)^{-x} [E_m^y]^x \quad \text{mit} \quad [E_s^y] = \frac{Q}{y} \qquad 15,\ 16$$

$$k = \frac{w}{V_m} K^{\frac{1}{y}} \left(\frac{Q}{y}\right)^{\frac{x}{y}} [E_m^y]^{-\frac{x}{y}} \qquad 17$$

Durch Logarithmieren kann Gleichung 17 linearisiert werden. Dadurch bietet sich eine einfache Möglichkeit, anhand der Veränderung der Retention eines Analyten bei der Variation eines Systemparameters einen Austauschmechanismus zu identifizieren.[27–29]

$$\log k = \frac{1}{y} \log K + \frac{x}{y} \log \frac{Q}{y} + \log \frac{w}{V_m} - \frac{x}{y} \log [E_m^y] \qquad 18$$

Wie an Gleichung 17 und 18 erkennbar ist, sollte sich die Retention von Analyten im Allgemeinen erhöhen, wenn:

- der Verteilungskoeffizient K größer wird, Analytionen also verstärkt an der stationären Phase gebunden werden;

- die Austauschkapazität der stationären Phase steigt, etwa weil mehr funktionielle Gruppen vorhanden sind oder zur Verfügung stehen;
- das Phasenverhältnis von stationärer zu mobiler Phase erhöht wird;
- die Ladung des Analyten steigt.

Dagegen sinkt die Retention, wenn im Vergleich

- die Ladung des konkurrierenden Eluentions erhöht wird;
- die Konzentration der Eluentionen erhöht wird.

Die Eluentkonzentration ist hierbei der am einfachsten zu verändernde Parameter eines chromatographischen Systems, wenn das Vorliegen eines Austauschmechanismus untersucht werden soll. Bleibt die Kombination von Austauschermaterial, Analyten und Eluentspezies erhalten, können die entsprechenden Terme der Gleichung 18 zu einer experimentellen Konstanten C zusammengefasst und Gleichung 18 zu Gleichung 19 verkürzt werden.

$$\log k = C - \frac{x}{y} \log[E_m^y] \qquad 19$$

Liegt der untersuchten Methode ein Austauschmechanismus zugrunde, wird bei doppelt-logarithmischer Auftragung des Retentionsfaktors gegen die Eluentkonzentration eine Gerade erhalten, deren (negative) Steigung dem Quotienten aus den Ladungen des Analyt- und des Eluentions entspricht.

2.2.2 Ionenausschluss-Chromatographie

Für die Ionenausschluss-Chromatographie werden ähnliche stationäre Phasen wie für die Ionenaustausch-Chromatographie verwendet, ein hochkapazitives, partikuläres und poröses Material mit einer Funktionalisierung durch Ladung tragende Gruppen. In diesem Fall tragen jedoch die Analyten und die funktionellen Gruppen das gleiche Ladungsvorzeichen.

Durch den pH-Wert der mobilen Phase kann der Ladungszustand der funktionellen Gruppen beeinflusst werden, ebenso wie derjenige der am häufigsten durch diese Methode untersuchten Analyten, nämlich schwacher organischer und anorganischer Säuren. Die Ladungen der Funktionalisierung bilden auf der Oberfläche der festen Phase eine geladene Schicht, eine sogenannte DONNAN-Membran. Durch diese werden Analyten durch ihre gleichsinnige Ladung aus den Porenräumen ausgeschlossen, nur ungeladene Moleküle können in die Poren eindringen. Vollständig dissoziierte Analyten eluieren daher mit dem Totzeit-Signal. Analyten mit geringer Säure- oder Basenstärke, die im zeitlichen Mittel nicht oder nicht durchgängig geladen sind, werden länger retardiert. Zusätzliche Merkmale der stationären Phase können für eine Kombination mit weiteren Retentionsmechanismen genutzt werden, um eine Trennung von Analyten etwa durch sterische Einflüsse oder Adsorption zu erreichen, wenn diese den gleichen pK_s-Wert besitzen oder keine Ladung tragen. Für die Trennung ausschließlich schwacher Säuren oder Basen kann Wasser als Eluent eingesetzt werden. Eine bessere Trennung von stärker dissoziierten Spezies wird erreicht durch den Einsatz einer Säure oder Base, dies führt oft auch zu weniger stark ausgeprägtem *Tailing* der Signale. Auch organische Zusätze zur Unterdrückung oder Verstärkung von hydrophoben Wechselwirkungen kommen zum Einsatz.[14,25,29,30]

2.2.3 Ionenpaar-Chromatographie

In der Ionenpaar-Chromatographie werden Säulen verwendet wie in der RPLC, mit einer Alkylsiloxan-Funktionalisierung. Dem Eluent wird für die Analytik von Ionen ein sogenanntes Ionenpaar-Reagenz zugesetzt, welches im Aufbau einem typischen Tensid mit einer geladenen Kopfgruppe und einem hydrophoben Rest entspricht. Dieses bildet mit den Analytionen Ionenpaare, welche dann entsprechend ungeladen sind. Durch Wechselwirkung der hydrophoben Gruppe mit der Funktionalisierung erfahren diese Ionenpaare Retention. Damit entspricht die Methode einer Form der Verteilungschromatographie. Durch die Verwendung des Ionenpaar-Reagenzes können ungeladene und geladene Analyten gleichzeitig untersucht werden. Außerdem ist es möglich, wenn mobile Phase und Ionenpaar-Reagenz entsprechend gewählt werden, geladene Analyten beider Ladungsvorzeichen in einer Analyse zu trennen. Dabei ist der Mechanismus der Ionenpaarbildung in Lösung mit anschließender Wechselwirkung und Retention durch die Funktionalisierung als theoretischer Extremfall anzusehen, da während einer chromatographischen Trennung alle Vorgänge Gleichgewichtsreaktionen unterliegen. Der andere Extremfall wäre entsprechend, dass das Ionenpaar-Reagenz überwiegend in der stationären Phase festgehalten wird und die Ionenpaare nur vorübergehend Bestand haben, da ein am Tensidmolekül gebundenes Analytion im Gleichgewicht gegen ein anderes ausgetauscht wird, ohne zuvor als Einheit in Lösung vorzuliegen. In diesem Fall würde die Technik einer Art dynamischem Austauschmechanismus folgen. Welcher der beiden Mechanismen überwiegt, ist hier sehr von den beteiligten Spezies, ihren Eigenschaften wie Ladungsstärke, Größe und Löslichkeit, sowie der Zusammensetzung und den äußeren Bedingungen der mobilen und stationären Phase abhängig. Beiträge aus beiden sind ebenso möglich wie zusätzliche weitere Einflüsse.[19,25]

2.2.4 Zwitterionische Ionenchromatographie (ZIC)

Die Zwitterionische Ionenchromatographie, kurz ZIC, ist eine relativ neue und wenig verstandene Form der IC. Sie ist zentrales Thema der vorliegenden Arbeit. Namengebender Aspekt dieser Technik ist die Funktionalisierung der stationären Phase, die mit geladenen Gruppen beider Ladungsvorzeichen versehen ist, wobei im Gegensatz beispielsweise zu einer *mixed-mode* Phase mit einer gemischten Packung aus einem Anionen- und einem Kationenaustauscher jeweils exakt gleich viele positiv wie negativ geladene Gruppen vorhanden sind und sich diese in unmittelbarer Nähe zueinander befinden, da sie dem gleichen Strukturmerkmal angehören. Im Sinne einer klaren Abgrenzung zur HILIC sollten keine organischen Zusätze im Eluent enthalten sein, stattdessen wird Wasser oder eine wässrige Lösung einer anorganischen Base, Säure oder eines Salzes für die Untersuchung ionischer Analyten verwendet. Eine enger gefasste Definition für die ZIC sollte zusätzlich die Bedingung enthalten, dass es sich um eine kovalent gebundene und dadurch langzeitstabile Funktionalisierung handelt. Wie in Kapitel 3 näher beleuchtet wird, würde die ursprüngliche Form der Methode durch ihre dynamische Funktionalisierung diese Bedingung jedoch nicht erfüllen.

2.2.5 Hydrophile Interaktions-Flüssigchromatographie (HILIC)

Die in Kapitel 2.1.2.2 bereits erwähnte Technik der HILIC ist nicht auf ionische Analyten beschränkt und somit keine Unterart der IC, sondern eine unabhängige und wichtige Form der HPLC. Die Ähnlichkeit der verwendeten Messsysteme zu denen der ZIC und die bei HILIC-Untersuchungen gefundene Multimodalität, also das gleichzeitige Auftreten mehrerer Retentionsmechanismen, begründen das Interesse an dieser Technik für die vorliegende Arbeit.

Ursprünglich wurde von ALPERT die Bezeichnung hydrophile Interaktionschromatographie vorgeschlagen für eine Technik, die ein hydrophiles Säulenmaterial mit hydrophoben, wasserhaltigen Eluenten kombiniert und bei der die Retention der Analyten mit ihrer Hydrophilie steigt.[23] Er erkannte sie als gleichwertige, komplementäre Methode zur RPLC ähnlich der NPLC, jedoch ohne die Notwendigkeit der unbedingten Vermeidung von Wasser im System. Stattdessen fand er bereits starke Hinweise auf einen Verteilungsmechanismus zwischen der mobilen Phase und einer durch Anreicherung entstehenden Wasserschicht auf der festen stationären Phase. In einem ersten umfassenderen Übersichtsartikel nach der Jahrtausendwende nennen die Autoren als Versuch einer Definition Wasser als stark eluierende Komponente und Verteilung als Retentionsmechanismus als mögliche Bedingungen, kommen jedoch nach der Evaluierung der vorliegenden Literatur zu dem Schluss, dass eine Beschränkung auf diesen keinesfalls haltbar ist, da er selten als reiner Trennmechanismus, sondern in Kombination etwa mit elektrostatischen oder Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen auftritt.[21]

Weitere Veröffentlichungen belegen das Interesse an der HILIC und die Weiterentwicklung im Verständnis dieser Technik und insbesondere ihrem Mechanismus, wobei hier häufig dem Wasseranteil der mobilen Phase eine tragende Rolle zugesprochen wird.[31–33]

Aktuell ist die HILIC eine Methode zur Untersuchung polarer und ionischer Verbindungen eines breiten Größenspektrums, bei der abhängig von Analyt, mobiler und stationärer Phase unterschiedliche Wechselwirkungen die Retention verursachen. Die polare stationäre Phasen kann sauer, neutral oder basisch reagieren und sowohl mit unmodifizierten wie auch funktionalisierten Oberflächen zur Anwendung kommen, während die flüssige Phase überwiegend aus einem organischen Lösungsmittel (beispielsweise 60 bis 95 % Acetonitril) und Wasser oder einem wässrigen Puffer besteht. Zur Feineinstellung von Retentionszeiten kann die Zugabe eines sehr geringen Anteils eines niedermolekularen Alkohols zweckdienlich sein.[34]

Der Übergang von Fest-Flüssig- zu Flüssig-Flüssig-Chromatographie mit Adsorption, Ionenaustausch oder Verteilung als vorherrschendem Retentionsmechanismus ist in

der HILIC häufig fließend.[35–37] Die Entwicklung einer modellartigen Beschreibung zur Methodenentwicklung und Vorhersage von Messergebnissen ist weiterhin von großem Interesse, hierfür werden bevorzugt einzelne, möglichst einfache Parameter wie die Wasseraufnahme und Polarität der stationären Phase oder die Größe der einzelnen Retentionsbeiträge herangezogen.[38–40]

Für eine Variante der HILIC werden wie für die vorliegende Arbeit stationäre Phasen mit zwitterionisch funktionalisierter Oberfläche verwendet.[32,41–43] Diese wird daher als ZIC-HILIC bezeichnet. Eine im Vergleich zu den meisten anderen HILIC-Materialien auffallende Eigenschaft der zwitterionischen Funktionalisierung ist ihr gesteigertes Vermögen zur Aufnahme und Bindung von Wasser an der Oberfläche,[39] was ihre Nützlichkeit auch in kommerziell erhältlichen Trennsäulen für bestimmte Anwendungen unterstützt. Die folgende Tabelle fasst eine Auswahl käuflicher Materialien zusammen.

Tabelle 1: Auswahl kommerziell erhältlicher Materialien für die ZIC-HILIC.

Bezeichnung	**Analyten**	**Trägermaterial**	**Funktionalisierung**
Knauer Eurospher II 100-3 HILIC	geladen oder neutral, hydrophil	Silica	Ammoniopropan-sulfonat (SB3)
Macherey-Nagel Nucleodur HILIC	hochpolar, hydrophil	Kieselgel	Ammoniopropan-sulfonat (SB3)
Merck SeQuant® ZIC-HILIC	polar, hydrophil	Silica	Ammoniopropan-sulfonat (SB3)
Merck SeQuant® ZIC-pHILIC	polar, hydrophil	Polymer	Ammoniopropan-sulfonat (SB3)
Waters Atlantis Premier BEH Z-HILIC	polar	hybrid	Sulfobetain
Thermo Scientific™ Syncronis™ HILIC	polar, hydrophil	Silica	zwitterionisch
Merck SeQuant® ZIC-cHILIC	polar, hydrophil	Silica	Phosphorylcholin
Daicel Chiralpak® ZWIX(+) / ZWIX(-)	Aminosäuren, Peptide (Enantiomeren-Trennung)	Silica	Chinin / Chinidin
Sielc Obelisc R / N			zwitterionisch

Das Sulfobetain-Motiv als Funktionalisierung ist auffällig häufig vertreten, und die zugänglichen Detailinformationen der Hersteller belegen, dass die Ammonio-propansulfonat-Gruppe mit drei verbrückenden Methylen-Einheiten zwischen den Ladungen überwiegt. In der Forschung ist die Länge dieser Kohlenstoff-Kette ein möglicher zu variierender Parameter für selbst hergestellte stationäre Phasen, und die Propyl-Brücke häufig bevorzugt, wenn Einflüsse anderer Größen untersucht werden sollen.[32,44–49]

2.3 Aufbau eines Messsystems für die Ionenchromatographie

Der apparative Aufbau für die IC wird dadurch erleichtert, dass viele Komponenten von der HPLC übernommen werden können. Da die Säulen ebenfalls mit einem partikulären Feststoff gepackt werden, durch die der Eluent fließen soll, benötigt man eine Hochdruckpumpe ebenso wie druckstabile Kapillaren und Verbindungen. Für die Thermostatisierung wird ein Säulenofen verwendet und der Detektor kann je nach Messsystem und Analyteigenschaften gewählt werden. Da die Analyten gleichzeitig Ladungsträger sind, funktioniert die einfachste unspezifische Nachweismethode über die Leitfähigkeit des Eluats, die sich gegenüber der Grundleitfähigkeit des reinen Eluenten ändert, sobald Analytionen präsent sind. Allerdings bietet diese Detektion nur wenig Spielraum bei der Wahl des Eluenten, da eine zu hohe Hintergrund-leitfähigkeit die Sensitivität beeinträchtigt und dadurch die Nachweisgrenzen steigen.[27] Eine einfache und elegante Möglichkeit zur Steigerung der Sensitivität bietet sich durch den Einsatz der Leitfähigkeitsdetektion nach Suppression des Eluenten.[3] Hierbei wird ein Suppressor als zusätzliches Bauteil zwischen Säule und Detektor eingefügt. Durch die Wahl einer geeigneten Eluentspezies kann diese im Suppressor unterdrückt oder neutralisiert werden, während gegebenenfalls gleichzeitig die Leitfähigkeit der detektierten Analytspezies erhöht wird, wodurch die Sensitivität in zweifacher Hinsicht gesteigert wird. In Abbildung 5 ist die

Funktionsweise eines Membransuppressors für die Anionenchromatographie schematisch dargestellt.

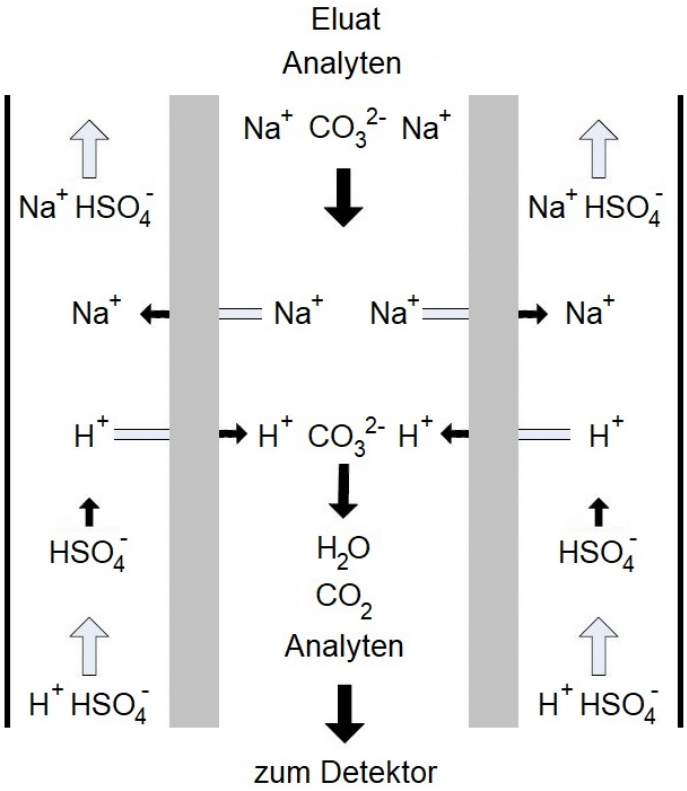


Abbildung 5: Schematischer Aufbau und Funktionsprinzip eines Membransuppressors in der Anionenchromatographie.

Das Eluat wird an einer semipermeablen Membran vorbeigeführt. Als Eluentspezies enthalten ist beispielhaft Natriumcarbonat. Gegenläufig fließt auf der anderen Seite der Membran der Regenerant, hier verdünnte Schwefelsäure. Während der Passage werden Natriumionen aus dem Eluat durch Protonen des Regeneranten ausgetauscht. Beschleunigt wird die Neutralisation zusätzlich durch den Entzug der entstehenden, wenig dissoziierten Kohlensäure, welche durch Zerfall in Wasser und ausgasendes Kohlenstoffdioxid aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Dadurch sinkt die Leitfähigkeit des Eluenten auf nahezu Null, während die anionischen Analyten Protonen als Gegenionen erhalten, was ihre Leitfähigkeit in Lösung verglichen mit ihren Natriumsalzen steigern, etwa im Fall von Natriumchlorid und gelöstem, stark

dissoziierten Chlorwasserstoff, aber auch senken kann, wie bei Natriumacetat und schwach dissoziierter Essigsäure.
Der größte Vorteil eines Membransuppressors ist die Möglichkeit seiner kontinuierlichen Verwendung, da er im Gegenstrom betrieben wird und sich nicht erschöpft, solange Regenerant nachgeliefert wird. Ein Nachteil kann seine begrenzte Kapazität sein, die durch die Austauschgeschwindigkeit von Ionen durch die Membran und durch die Aufenthaltsdauer des Eluats im Suppressor bestimmt wird. Letztere sollte möglichst kurz sein, um den Verlust an chromatographischer Auflösung durch die Suppression gering zu halten, dabei aber den vollständigen Austausch der Ionen ohne enge Beschränkung der Eluentkonzentration zulassen.

Eine alternative Bauart wird als Revolversuppressor bezeichnet. Er besteht aus insgesamt drei Ionenaustauscher-Säulen, von denen sich abwechselnd eine im Flussweg der Analyse befindet, die zweite nach der Verwendung durch Spülen mit Regenerant wieder mit Protonen beladen wird, und die dritte vor dem Einsatz durch Spülen mit Wasser von überschüssigem Regenerant befreit wird. Jede der drei Säulen sollte die gleiche Kapazität besitzen. Ist diese erschöpft, muss der Austauscher regeneriert und die regenerierte und gespülte Säule in den Flussweg geschaltet werden. Dies kann automatisiert zwischen einzelnen Messungen passieren, was störende Signale in den Chromatogrammen verhindert, dann jedoch die Dauer einer Messung auf die Nutzungsdauer einer der Suppressor-Säulen begrenzt.

3 Hintergrund und Historie der ZIC

Kurz nach der Jahrtausendwende, und damit etwa zehn Jahre nach den ersten Veröffentlichungen, die den Beginn intensiverer Forschung an einer neuartigen, ausschließlich wässrigen Form der Ionenchromatographie mit zwitterionischer Funktionalisierung markieren, wurde sie mit einem kurzen Absatz in einem Sammelwerk zur Chromatographie bedacht.[14] Hierin formuliert der Autor den Stand der Erkenntnisse eher ernüchternd mit den Worten: „*This novel form of IC has yet to yield any significant applications*.“, sinngemäß: „Eine bedeutsame Anwendung für diese neue Form der IC muss noch gefunden werden.“ Sucht man nach einer Entsprechung in LAITINENS „*seven ages*“, so erscheint eine Methode ohne Anwendung zunächst so nützlich zu sein wie eine Lösung ohne Problem, und ihr Entwicklungsstadium damit nicht fassbar. Jedoch gehen die Entwicklung einer analytischen Methode und ihre Zuhilfenahme zur Lösung einer analytischen Fragestellung häufig Hand in Hand und begründen gemeinsam die Motivation für die damit verbundene Forschungsarbeit. Möglicherweise führt erst das Verständnis ihrer Funktionsweise zum passenden Anwendungsgebiet. Mit der Suche nach einem grundlegenden Funktionsprinzip ist die ZIC unbestreitbar in der zweiten Entwicklungsphase angekommen.

Die Idee zu einem zwitterionischen Austauschersubstrat mit Sulfonsäuren und quartären Ammonium-Gruppen wurde bereits sehr früh in der Entwicklung von Ionentauschern zur Wasserenthärtung vorgestellt, jedoch eher als Gedankenexperiment und ohne das Ziel der globalen Elektroneutralität, also der exakt gleichen Anzahl beider Funktionalitäten.[50] Die endgültige Initiierung der Methode fand tatsächlich gezielt innerhalb eines analytisch-chemischen Laboratoriums statt. Erste chromatographische Untersuchungen mit ausdrücklich zwitterionischen Komponenten wurden zunächst als eine Art Ionenpaar-Chromatographie durchgeführt, mit langkettigen Aminosäuren als Ionenpaar-Reagenz sowie Analyten,

die beide unter den gewählten Bedingungen zwitterionischen Charakter aufwiesen. Die Autoren postulieren für diesen Fall eine „quadrupolare Wechselwirkung“, jeweils zwischen den vier Ladung tragenden Einheiten eines Analyten und der zugesetzten Aminosäure.[51] In einer folgenden Studie wurde eine stationäre Phase mit chemisch gebundener, zwitterionischer Funktionalisierung aus einem Glutaminsäure-Motiv gewählt, um den Mechanismus der „quadrupolaren Interaktionschromatographie“, so der Vorschlag der Autoren, weiter aufzuklären.[10,52] Auch für chirale Trennungen wurden die Systeme genutzt, jedoch sollten sie aufgrund der Anteile organischer Lösungsmittel im Eluenten konsequenterweise der HILIC zugeordnet werden.
Eine weitere Reihe von Studien konzentrierte sich auf die Verwendung von Silicat-basiertem Material mit einer chemisch gebundenen Funktionalisierung mit Aminosäure-Motiven. Zudem wurden rein wässrige Eluenten mit niedermolekularen organischen Säuren eingesetzt und unter anderem die Retention anorganischer Anionen in Abhängigkeit des pH-Wertes des Eluenten untersucht.[53–55] Insbesondere die Möglichkeit, sehr schwach konzentrierte Eluenten zu verwenden und die direkte Leitfähigkeitsmessung als Detektionsmethode einzusetzen, wurde als Vorteil der Methode herausgestellt. Eine besondere Selektivität dieser Phasen wurde ebenfalls hervorgehoben.

In ihrer ersten Form vereinte die ZIC, zu diesem Zeitpunkt noch EIC (von en.: *electrostatic ion chromatography*) genannt, Bausteine der RPLC und Ionenpaar-Chromatographie, der HILIC sowie der Ionenaustausch-Chromatographie.[56,57] Verwendet wurden Alkylsiloxan-funktionalisierte stationäre Phasen mit wässrigen Eluenten ohne Anteile organischer Lösungsmittel, außerdem kamen Tensid-artige Substanzen zum Einsatz, unter anderem mit Strukturmotiven von Carboxy-betainen,[58] Sulfobetainen[41,59,60] und Phosphocholinen.[41] Durch Einlagerung dieser Tenside in die Alkylreste der Oberfläche wurde eine augenscheinlich stabile Funktionalisierung mit permanenten Ladungen beider Vorzeichen erreicht, obwohl sie durch die rein physikalische Fixierung keinen permanenten Charakter besitzt. Die Kombination einer Octadecyl-funktionalisierten Säule mit einer solchen dynamischen

Beladung und reinem Wasser als Eluenten wurde als Methode zur Bestimmung anorganischer Ionen vorgestellt, bei der es möglich ist, Anionen und Kationen gleichzeitig zu trennen.[61–63] Die Elution der Ionen einer solchen gemischten Probe in einer ganzen Reihe von möglichen Anion-Kation-Kombinationen wurde jedoch rasch als nachteilig erkannt,[64] und durch den Einsatz verdünnter Elektrolytlösungen, etwa von Tetraborat-Salzen, als Eluenten wurde das Phänomen unterdrückt.[65–68] Mit der Variation von Eluent-Konzentration und -Spezies wurden erste mechanistische Untersuchungen durchgeführt.[69] In rascher Folge wurden zwei konkrete Vorschläge für den Trennmechanismus der EIC ausgearbeitet und veröffentlicht. Diese sollen in den folgenden Abschnitten kurz vorgestellt werden.

3.1 Retentionsmodell der binären elektrischen Doppelschicht

HU *et al.* postulieren als Schlussfolgerung aus ihren Ergebnissen einen Retentionsmechanismus für die EIC, der auf der Ausbildung einer doppelten, also binären elektrischen Doppelschicht (bi-EDL, von en.: *binary electrical double layer*) an den einzelnen funktionellen Gruppen der eingesetzten zwitterionischen Tenside beruht.[9,11,12] Abbildung 6 zeigt schematisch den Aufbau einer solchen bi-EDL.

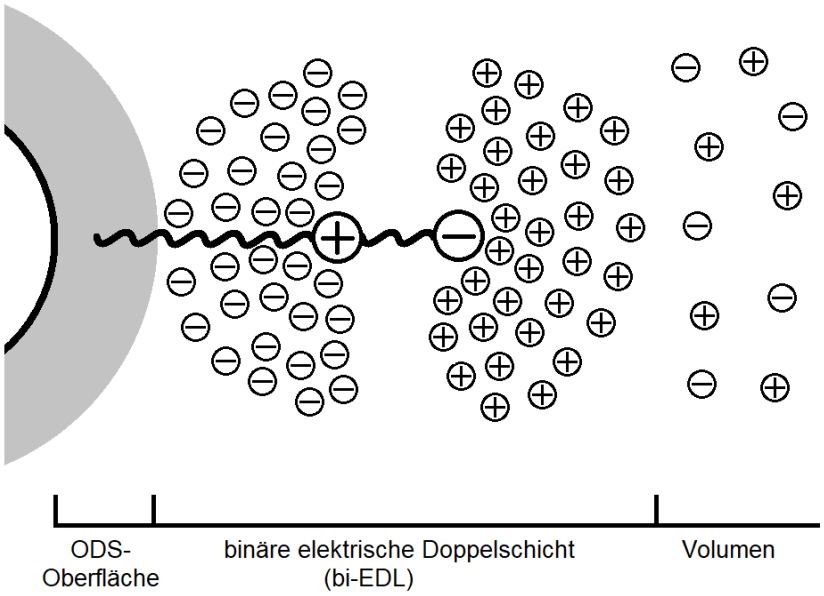


Abbildung 6: Schematische Darstellung der bi-EDL nach HU (nicht maßstabgerecht).

Mit der hydrophoben Kohlenwasserstoffkette ist das Tensidmolekül in der Octadecylsilica-Oberfläche eingelagert, während die hydrophile Seite mit den geladenen Gruppen in die wässrige mobile Phase ragt. Hier dargestellt ist die Variante mit der Verwendung eines Tensids mit beispielsweise einem Carboxybetain- oder Sulfobetain-Motiv, bei der ein vierfach substituiertes Stickstoffatom eine permanente positive Ladung und an einer der Seitenketten eine endständige Carbon- oder Sulfonsäure trägt, welche durch Deprotonierung die negative Ladung erhält. Ausgehend von der Oberfläche ist somit die positive Ladung die weiter innen, entfernt vom Volumen liegende, und die negative die weiter außen, näher am Volumen liegende. Die umgekehrte Architektur könnte durch die Verwendung eines Tensids mit Phosphocholin-Motiv erhalten werden, bei der sich die ebenso an einem quartären Stickstoffatom befindliche positive Ladung außen und die negative innen an einer durch zweifache Veresterung in der Kette liegenden Phosphorsäure befindet.

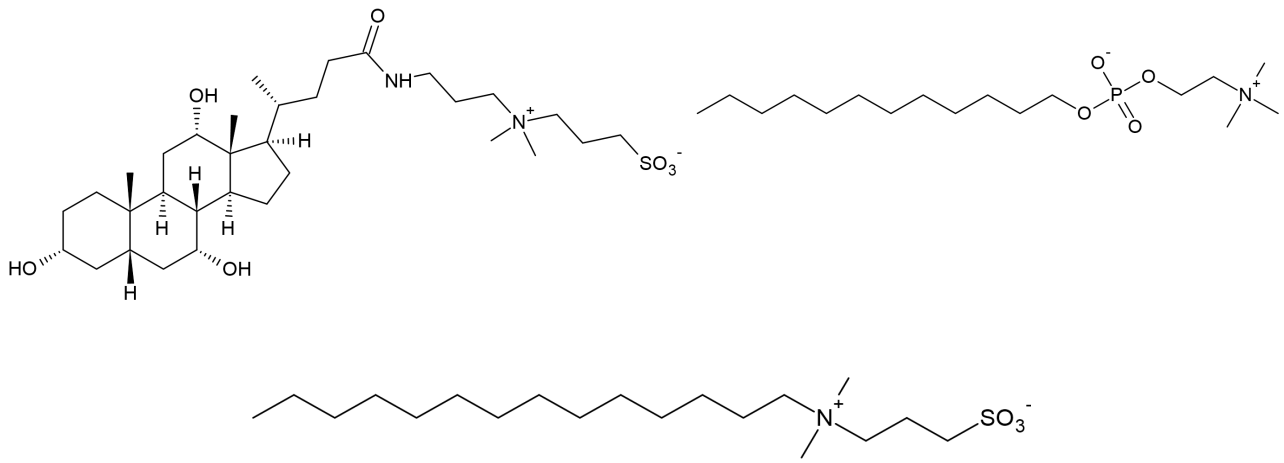


Abbildung 7: CHAPS, n-Dodecylphosphocholin und Zwittergent 3-14, Beispiele für verwendete Tenside.

Durch COULOMB-Wechselwirkung entstehen an den geladenen Gruppen Ionenwolken aus den Kationen und Anionen des Eluenten. Diese bilden die elektrische Doppelschicht, wodurch die Ladung mit dem der Funktionalisierung entgegengesetzten Vorzeichen jetzt nach außen ins Volumen der mobilen Phase gerichtet ist. In der Variante aus Abbildung 6 ist an der äußeren negativen Ladung ein Überschuss von Kationen entstanden, welcher andere Kationen etwa aus einer Probe daran hindert, näher an die stationäre Phase zu gelangen. Dadurch unterliegen sie keinen retardierenden Einflüssen und werden mit dem Totvolumen eluiert. Anionen dagegen können den Bereich erhöhter kationischer Ladungsdichte passieren und gemeinsam mit dem inneren Teil der bi-EDL in Wechselwirkung mit der stationären Phase treten, wodurch sie retardiert und getrennt werden. Eine Funktionalisierung mit der in Abbildung 6 gezeigten Ladungsarchitektur ist daher für die Chromatographie von Anionen gut geeignet, für Kationen wäre die umgekehrte Architektur beispielsweise mit einem Phosphocholin-Motiv geeignet.

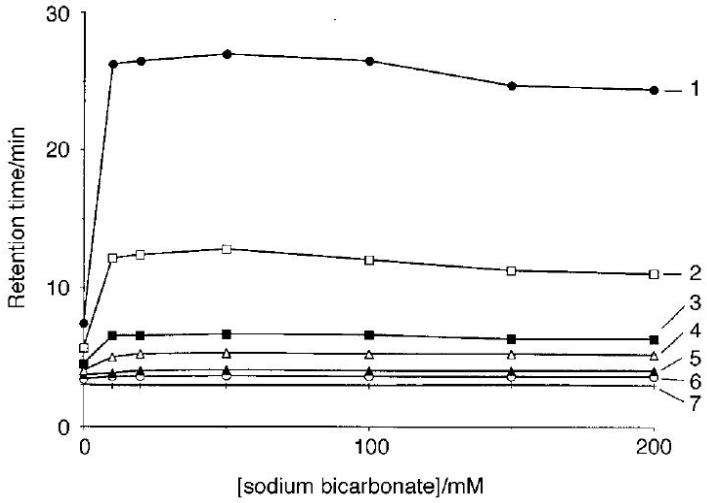


Abbildung 8: Retentionszeiten von Anionen gegen die Konzentration von $NaHCO_3$ in der mobilen Phase. 1: Iodid; 2: Chlorat; 3: Nitrat; 4: Bromid; 5: Nitrit; 6: Chlorid; 7: Sulfat.

Stationäre Phase: Octadecyl-Silica (ODS) beschichtet mit 3-[(3-Cholamidopropyl)-dimethyl-ammonio]-1-propansulfonat und N-*tetradecyl*-N,N-*dimethyl-3-ammonio-1-propansulfonat; Flussrate 1 ml min^{-1}; Probenkonzentration je 0,1 mM der Anionen (als Natriumsalze); Leitfähigkeits-Detektion nach Suppression. Aus [69].*

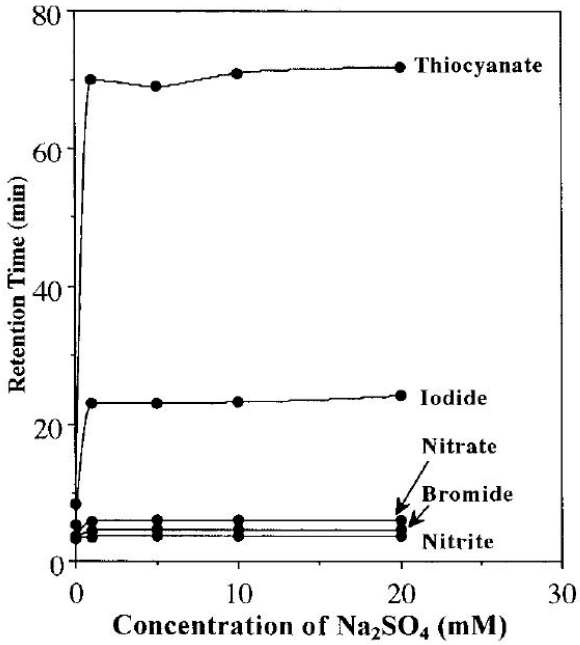


Abbildung 9: Retentionszeiten von Anionen gegen die Konzentration von Na_2SO_4 in der mobilen Phase.

Stationäre Phase: Octadecyl-Silica beschichtet mit N-*dodecyl*-N,N-*dimethyl-3-ammonio-1-propansulfonat; Flussrate 1 ml min^{-1}; Probenkonzentration je 0,01 mM der Anionen (als Natriumsalze); UV-Detektion. Aus [11].*

Da die bi-EDL bei einer vergleichsweise niedrigen Eluentkonzentration bereits voll ausgebildet ist, hat eine Erhöhung der Eluentkonzentration darüber hinaus keinen Einfluss mehr auf die Retention von Analyten. Dies erklärt die spezielle Abhängigkeit der Retentionszeit von der Eluentkonzentration, die sich zwischen reinem Wasser und der Grenzkonzentration extrem stark, bei weiterer Konzentrationserhöhung dann jedoch nicht mehr ändert. Eine Elution von Analyten mit Wasser als Eluent, also die bi-EDL-bildenden Ionen, ist dadurch möglich, dass die geladenen Analyten durch die räumliche Nähe der positiven und negativen Ladungen der stationären Phase gleichzeitig anziehende und abstoßende Kräfte erfahren und somit die Anziehung, falls sie überwiegt, nicht übermäßig stark ist. Dabei tritt jedoch das Phänomen auf, dass bei der Injektion einer Probe mit verschiedenen Anionen und Kationen diese auf mehrere Signale verteilt als Ionen-Paare unterschiedlicher Kombinationen eluiert werden,[8,70,71] was eine quantitative Analyse stark beeinträchtigt. In einer weiteren Arbeit der Gruppe wird auch auf die Reihenfolge der Elution von anorganischen Anionen hingewiesen, welche der HOFMEISTER-Reihe entspricht und als Hinweis auf einen deutlichen Einfluss der Hydratisierungsenergien der Anionen auf den Trennmechanismus interpretiert wird.[72]

3.2 Retentionsmodell der DONNAN-Membran

Kurz nach der Veröffentlichung des bi-EDL-Modells wurde ein zweites Modell für den Retentionsmechanismus der vorgestellten Systeme beschrieben. Für dessen Entwicklung war zunächst die Methode der CE verwendet worden, um zusätzliche Aussagen zu elektrischen Potentialen treffen zu können,[13] wenig später wurden auch ionenchromatographische Untersuchungen durchgeführt.[73]

In dem Modell werden zwei Hauptaspekte vereint: zum einen ein Ionenausschluss-Mechanismus durch die Ausbildung einer DONNAN-Membran, und zum anderen die

Wechselwirkung durch chaotrope Interaktion.

Die DONNAN-Membran wird durch die Gesamtheit der äußeren Ladungen der zwitterionischen Funktionalisierung aufgebaut, deren Einheiten also nicht mehr isoliert betrachtet werden. Die Ionen des Eluenten erfahren durch die jeweils gegensinnig geladenen Gruppen anziehende Wechselwirkung und modulieren dadurch die DONNAN-Membran (vgl. Abb. 10).

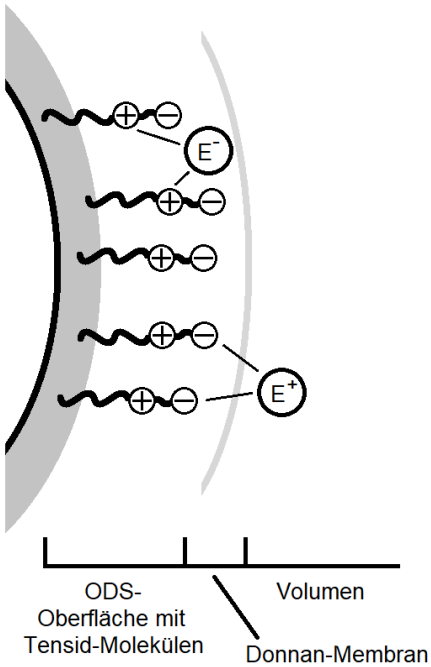


Abbildung 10: Modell der Donnan-Membran durch die Oberflächenladung und Wechselwirkung mit Eluentionen (nach [13]).

Eine endständige negative Ladung führt zunächst zu einer negativen DONNAN-Membran, die für Anionen eine Barriere darstellt, welche überwunden werden muss, um mit der innenliegenden positiven Ladung zu wechselwirken. Dabei besteht die Möglichkeit, dass die negative Barriere durch Kationen aus dem Eluenten erniedrigt werden kann. Ebenso kann eine Verstärkung der Barriere stattfinden, wenn die Wechselwirkung der Eluent-Anionen überwiegt. Die folgende Abbildung 11 stellt die zwei Extremsituationen dar:

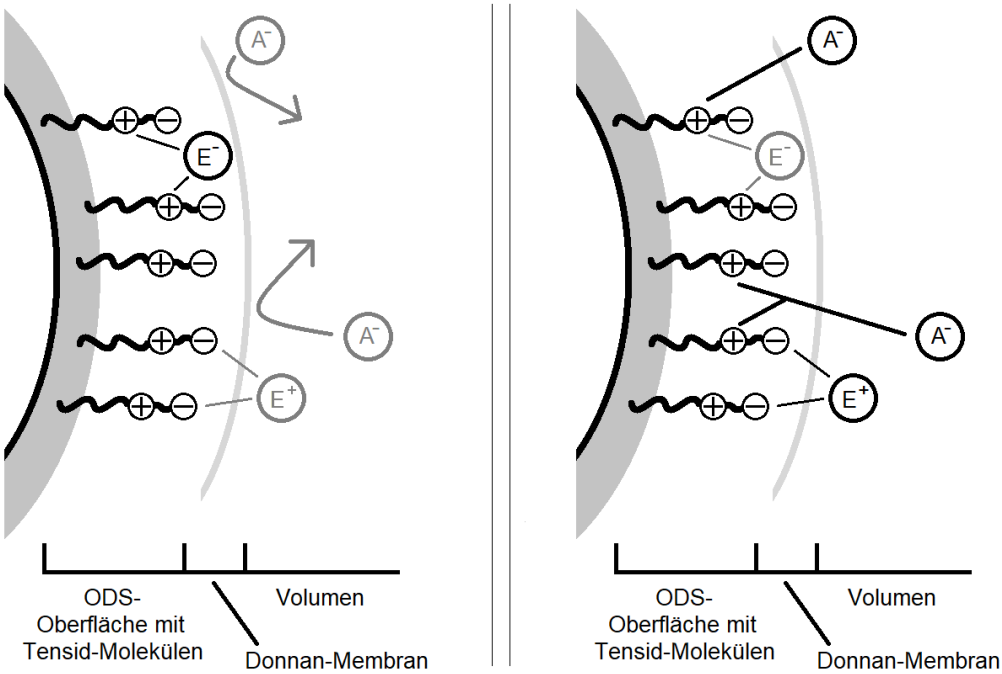


Abbildung 11: Auswirkung unterschiedlicher Wechselwirkungsstärke auf Analyt-Retention (nach [13]).

Auf der linken Seite ist die relative Wechselwirkungsstärke der Eluent-Kationen E^+ mit der endständigen negativen Ladung der Funktionalisierung eher schwach (in Abb, 11 links in grau dargestellt), während das Eluent-Anion E^- eine starke Wechselwirkung mit der positiven Ladung eingeht (schwarz dargestellt). Die DONNAN-Membran ist somit verstärkt negativ geladen, dadurch werden Analyt-Anionen A^- abgestoßen und nicht retardiert.

Auf der rechten Seite zeigen die Eluent-Kationen E^+ eine vergleichsweise starke Wechselwirkung mit der negativen (in Abb. 11 links in schwarz dargestellt) und die Anionen E^- eine nur schwache mit der positiven Ladung (grau dargestellt). Die ursprünglich negative Ladung der DONNAN-Membran wird dadurch abgeschwächt, im Extremfall kann sie zu einer positiven umgekehrt werden. Analyt-Anionen A^- können die Membran nun passieren und mit der positiven Ladung der Funktionalisierung interagieren, wodurch Retention zustande kommt.

An dieser Stelle wird deutlich, dass gemäß des vorgeschlagenen Modells mehr als bei anderen Methoden der Ionenchromatographie die verwendete Kombination aus Funktionalisierung, Eluentsalz und Analyt-Ionen einen ausschlaggebenden Einfluss auf das Ergebnis der chromatographischen Untersuchung hat. Außerdem ist wie schon im Modell der bi-EDL die Retention nur bei sehr geringen Eluent-konzentrationen von dieser abhängig, bis sich die Tenside aus einer möglichen Faltungsposition durch intra- oder intermolekulare Anziehung voll ausgebreitet haben und die DONNAN-Membran ausgebildet ist. Danach ändert sich die Retention nicht mehr bei weiterer Erhöhung der Eluentkonzentration.

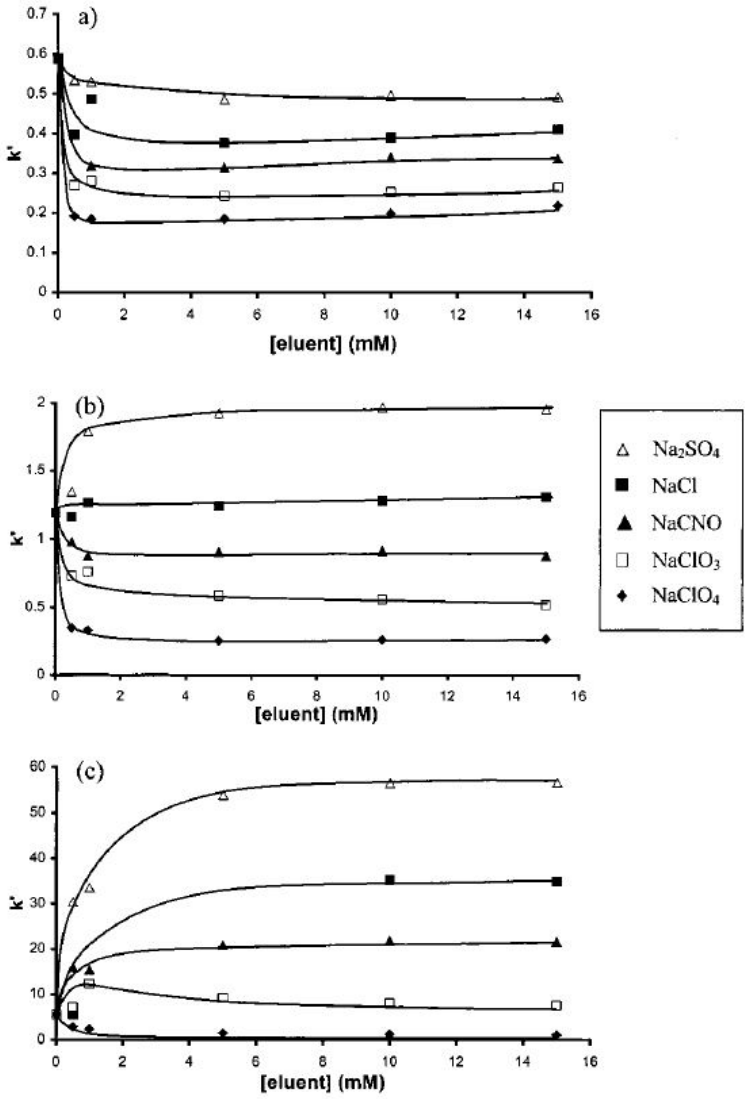


Abbildung 12: Retentionsfaktoren von a): Iodat, b): Nitrit und c): Iodid gegen die Konzentration verschiedener Salze in der mobilen Phase.

Stationäre Phase: Octadecyl-Silica beschichtet mit N-*dodecyl*-N,N-*dimethyl-3-ammonio-1-propansulfonat; Flussrate 1 ml min*$^{-1}$*; Probenkonzentration je 1 mM der Anionen (als Natriumsalze); UV-Detektion bei 214 nm. Aus [13].*

Nachdem die Analyt-Ionen die Ladungsbarriere überwunden haben, erhält der zweite Aspekt des Modells seinen maximalen Einfluss. Auch die in diesen Experimenten beobachtete Elutionsreihenfolge von Anionen folgt der HOFMEISTER-Reihe,[13] welche auch chaotrope Reihe genannt wird.[74] Als Schlussfolgerung wird hier die Polarisierbarkeit der Analyten als ausschlaggebende Eigenschaft für die Elutionsreihenfolge hervorgehoben, und für das untersuchte chromatographische System eine

„chaotrope Selektivität“ erkannt. Ebenfalls abgeleitet wird daraus die bessere Eignung der Ladungsarchitektur mit innerer Ammonium-Gruppe für die Trennung von Anionen aufgrund der dort vorhandenen großen hydrophoben Alkylgruppe am Stickstoffatom.

Als Konsequenz aus den erhaltenen Ergebnissen wurde der Vorschlag gemacht, die Methode nicht weiter als „elektrostatische Ionenchromatographie“ zu bezeichnen, da elektrostatische Effekte den Trennmechanismus nicht in dem Maß dominieren, wie diese Bezeichnung suggeriert. Als Gegenvorschlag wurde der Ausdruck „zwitterionische Ionenchromatographie“ angeführt, um mit diesem die nahe Verwandtschaft zur Methode der Ionenchromatographie und die Verwendung zwitterionisch funktionalisierter stationärer Phasen herauszustellen.[13] Mit dieser Umbenennung wurde also eine erste Festlegung auf einen Mechanismus zurückgenommen, ohne dabei den Fokus stattdessen zu sehr auf die in der selben Veröffentlichung entwickelten Vorschläge zu richten und weitere Forschung dadurch einzuschränken.

3.3 Diskussion der vorgestellten Modelle

Die vorgestellten Retentionsmodelle für die Ionenchromatographie mit zwitterionisch modifizierten stationären Phasen sind eine gute Grundlage und bieten erste Erklärungsansätze für die in solchen Systemen auftretenden Phänomene. In einigen Aspekten sind sie sich sehr ähnlich. Das Modell der DONNAN-Membran wurde später entwickelt als das der bi-EDL, daher entspricht es eher einer Weiterentwicklung und Erweiterung als einem eigenständigen Modell.
Beide Modelle basieren eher auf dem Konzept einer statischen stationären Phase und beinhalten keinen Ionenaustausch-Mechanismus. Der Eluentkonzentration als Parameter wird nur ein geringer Einfluss zugesprochen. Die spezielle Selektivität

wird erst in das spätere Modell einbezogen.

Die betrachteten Untersuchungen wurden durchgeführt unter der Verwendung von stationären Phasen aus der RPLC mit kovalenter Funktionalisierung aus Alkylsiloxanen, welche wiederum durch eine eher dynamische zweite Funktionalisierung aus eingelagerten Tensid-Molekülen modifiziert wurden. Somit sind die verwendeten Systeme denen der Ionenpaar-Chromatographie sehr viel ähnlicher als solchen der Ionenaustausch-Chromatographie, der bedeutendste Unterschied besteht in der doppelten Ladung der Tenside. Über Untersuchungen zur Langzeitstabilität wird nur wenig berichtet.[7] Dabei wäre ein Verlust an Funktionalisierung während der Elution durch einfaches Ausspülen der Tensid-Moleküle wahrscheinlich, da sie im Eluent nicht nachgeliefert werden, wie es bei der Ionenpaar-Chromatographie der Fall ist, und somit ein Konzentrationsgradient vorliegt.

Ein wichtiger Parameter gerade bei der Untersuchung einer neuen Methode ist zudem die Kapazität des verwendeten Materials, in diesem Fall also die Menge des in der C18-Funktionalisierung vorhandenen zwitterionischen Tensids. Mit ihrer Maximierung ließe sich sicherstellen, dass die beobachteten Effekte tatsächlich durch die gezielt eingeführte Funktionalisierung hervorgerufen werden. In den Veröffentlichungen zu den Modellen sind jedoch nur wenige Informationen diesbezüglich vorhanden, von Bemühungen zur Kapazitätssteigerung wird ebenso wenig berichtet. Dabei ist gerade im zweiten Modell das zentrale Motiv die Bildung einer DONNAN-Membran aus allen, über die Oberfläche verteilten geladenen Gruppen (vgl. Abb. 10). Dies setzt eine gewisse räumliche Nähe und Dichte der Tensid-Moleküle voraus, wenn die Membran sich über die gesamte oder zumindest den Großteil der stationären Phase erstrecken soll.

Das Modell der bi-EDL ist auf diese Form der Belegung der Oberfläche nicht so stark angewiesen, da es auf einer Betrachtung der einzelnen Moleküle beruht. Jedoch scheint die Bildung eines Zustands wie in Abbildung 6 gezeigt eher unplausibel: die Ladung beziehungsweise Ladungsdichte an der Säure- und der Ammonium-Gruppe ist durch die Verteilung auf mehrere Atome beziehungsweise durch Abschirmung als

eher gering einzuschätzen, außerdem wirkt sie ungerichtet in alle Raumrichtungen. Dennoch wird sie durch die angelagerten Ionen mehrfach überkompensiert, die lokale Ladungs- und Teilchendichte in den dargestellten Ionenwolken ist gegenüber der globalen stark erhöht, und Ionen gleichsinniger Ladung befinden sich in enger räumlicher Nähe zueinander. Zusätzlich wird die Einhaltung der Stöchiometrie in dem Sinne gefordert, dass sich in der bi-EDL jedes einzelnen Tensid-Moleküls genau gleich viele positive wie negative Ladungen aufhalten.

Auf diese Art wird ein in vieler Hinsicht ungünstiger und mit Energiebarrieren belasteter Zustand erreicht: die gleichsinnigen Ladungen in den beiden Teilen der bi-EDL stoßen sich gegenseitig ab, ein gleichzeitiger Aufenthalt mehrerer Ionen in der nahen Umgebung der funktionellen Gruppen ist daher unwahrscheinlich. Zudem wirken die niedrigen globalen Konzentrationen der Ionen im Eluent, welche sich im Bereich weniger Millimol pro Liter befinden, einer ausgeprägten Anreicherung entgegen. Zwar ist die Anziehung durch Ladung eine vergleichsweise starke Kraft, jedoch kann sie nur in einem Umfang wirken, welcher maximal den des entgegen gerichteten Konzentrationsgradienten erreicht. Sind alle Kräfte im Gleichgewicht, wird der entstandene Zustand nur noch durch minimale Fluktuation beispielsweise aufgrund thermischer Energie verlassen. Auch die genaue Stöchiometrie innerhalb der bi-EDL kann nur zufällig erreicht und nicht gefordert werden, da sie abhängig ist von der Stärke jeder einzelnen wirkenden Kraft.

3.4 Forschung zur ZIC in der Arbeitsgruppe Seubert

ZIC findet auch 30 Jahre nach den ersten systematischen Studien noch immer keine breite Anwendung, was vor allem darin begründet ist, dass es noch deutlich an Verständnis und anwendbaren Modellen für den oder die vorherrschenden Retentionsmechanismen dieser speziellen Form der IC fehlt.

In der Arbeitsgruppe SEUBERT, in der die vorliegende Arbeit angefertigt wurde, ist die Forschung an der zwitterionischen Ionenchromatographie ein zentrales Thema, welches von der Material- bis zur Methodenentwicklung ein umfassendes Aufgabenfeld beinhaltet.
Das Grundmaterial für eine stationäre Phase für die ZIC, in Form von Partikeln aus Polystyrol mit Divinylbenzol als Quervernetzer und einem geringen Anteil von Vinylbenzylchlorid (PS/DVB/VBC), wird in der Gruppe hergestellt. Die Funktionalisierung wird durch Kupfer-katalysierte Polymerisation an den reaktiven Chlor-Substituenten realisiert (Reaktionsschema siehe Abbildung 60, Seite 154). Die Monomere dafür werden ebenfalls eigens hergestellt in Form von Styrol-Derivaten, in dieser Arbeit beispielsweise 4-Vinylbenzyldimethylammoniopropansulfonat (siehe Abb. 13 mit n = 3), welches nach der in der Arbeitsgruppe verwendeten Nomenklatur zu einer SB3-Funktionalisierung führt, also mit drei verbrückenden Methylen-Einheiten in der Ladung tragenden Sulfobetain-Struktureinheit.

Die Variation der Kettenlänge zwischen den Ladungen von n = 1 bis n = 5 Methylengruppen wurde in der Arbeitsgruppe ebenfalls durchgeführt. Mit diesen Monomeren werden zur Funktionalisierung außer den zwitterionischen Einheiten keine weiteren Strukturmerkmale in das Material eingebracht.

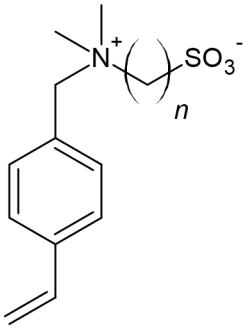


Abbildung 13: 4-Vinylbenzyldimethylammonioalkansulfonat.

Der Chlorgehalt des Grundmaterials kann vor der Funktionalisierung durch Elementanalytik bestimmt werden, um die Menge des eingesetzten Monomers entsprechend anzupassen. Eine umfassende Analytik zur Bestimmung der genauen Morphologie der Oberfläche nach der Funktionalisierung ist nur schwer zu realisieren, jedoch wird davon ausgegangen, dass die Sulfobetain-Monomere polymerisiert und in Form von kurzen Ketten an die Oberfläche des PS/DVB/VBC-Materials gebunden vorliegen.

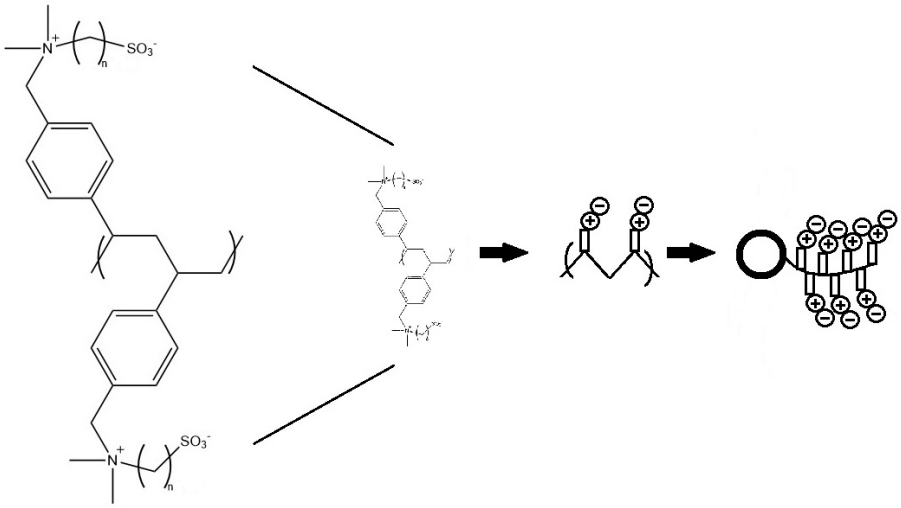


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Konstitution der Funktionalisierung auf der Oberfläche der Partikel.

Die Forschung der Arbeitsgruppe an zwitterionischen Austauschermaterialien hat im Wesentlichen die Aufklärung des Retentionsmechanismus unter den Bedingungen der ZIC im Fokus. Die Weiterentwicklung und Optimierung der Syntheserouten für die

benötigten Chemikalien und Materialien war dabei stets ebenfalls ein zentraler Aspekt. Die folgende Tabelle 2 soll eine Übersicht über die bisherigen Arbeiten bieten, dabei wurden vor allem Informationen mit Bezug zu den in dieser Arbeit enthaltenen Fragestellungen und Ergebnissen aufgenommen.

Tabelle 2: Arbeiten in der Arbeitsgruppe Seubert zur ZIC.

	Funktionalisierung, Kapazität	**Untersuchtes System**	**Ergebnisse**
2010 L. SONNENSCHEIN Dissertation[46,75, 76]	Sulfobetain-Motiv mit n = 1 bis n = 5; 125 bis 133 µmol g^{-1} (aus XRF-Bestimmung von S, veröffentlicht in [46]); Ergebnisse weiterer Methoden max. 900 µmol g^{-1} (EA)	Analyten: UV-aktive anorg. Anionen, α-Aminosäuren; Eluenten: Natriumacetat-Lsg. (Variation von Konzentration und pH-Wert), Wasser	Retention unter ZIC-Bedingungen nicht von c(Eluent) abhängig (im Bereich 10 bis 40 mmol l^{-1} in 10er Schritten, pH konstant)
2014 A. RASHEED Dissertation[47,77]	Sulfobetain-Motiv mit n = 1 bis n = 4; 260 bis 300 µmol g^{-1} (gemittelt aus EA und XRF-Bestimmung von S, veröffentlicht in [47])	Analyten: UV-aktive anorg. Anionen; Eluenten: Natriumacetat-Lsg. (Variation von Konzentration und pH-Wert)	Kapazität spielt wichtige Rolle; SB2-Funktionalisierung ist sehr unterschiedlich; k steigt annähernd linear mit c(Eluent) (im Bereich von 10 bis 40 mmol l^{-1} in 10er Schritten)
2015 D. SCHMIDT Masterarbeit[78]	Sulfobetain-Motiv mit n = 1 bis n = 4; 300 bis 1000 µmol g^{-1} (EA)	Analyten: Amine und anorg. Kationen; Eluenten: Natriumacetat-Lsg., Salpetersäure-Lsg. mit 10 % Acetonitril	Mechanismus uneinheitlich (SB1 und SB2 zeigen Austausch-, SB3 ZIC-, SB4 gemischtes Verhalten) (stets mit 10% ACN im Eluent)

	Funktionalisierung, Kapazität	Untersuchtes System	Ergebnisse
2017 K. JÄHME Masterarbeit[79]	Sulfobetain-Motiv mit n = 1 bis n = 4; 500 bis 900 µmol g^{-1} (EA)	Analyten: anorg. Anionen; Eluenten: Lsgn. der Carbonate von Li, Na, K	Mehrwertige Anionen wechseln in ElRf; SB1, SB3, SB4 zeigen ZIC- und Austausch-Retentionsverhalten, SB2 nur Austauschverhalten
2021 D. NEHLES (geb. SCHMIDT) Dissertation[80]	Sulfobetain-Motiv mit n = 3 und n = 4, inverses Sulfobetain-Motiv mit n = 3 und n = 4; 800 bis 1000 µmol g^{-1} (EA) für SB3, SB4; 300 bis 1000 µmol g^{-1} (EA) für iSB3, iSB4	Analyten: UV-aktive anorg. Anionen, anorg. Kationen; Eluenten: Natriumacetat-Lsg. (Variation von Konzentration und pH-Wert)	Höhere Kapazität führt zu mehr Retention (Reihe von SB3-Material); Ladungsanordnung beeinflusst nicht bevorzugtes Analyt-Ladungsvorzeichen; für SB3-Material leicht schwankende, konstante Retention mit c(Eluent) (2 bis 30 mmol l^{-1})

ACN: Acetonitril; anorg.: anorganisch; c(Eluent): Eluentkonzentration; EA: Elementanalytik; ElRf: Elutionsreihenfolge; geb.: geborene; iSB3, iSB4: Funktionalisierung mit inversem Sulfobetain-Motiv; Lsg., Lsgn.: Lösung(en); XRF: Röntgenfluoreszenzanalyse.

Die in der Arbeitsgruppe gewonnenen Erkenntnisse spiegeln die typische Entwicklung einer neuen Methode wider, und wie sie sich mit der Zeit und weiteren Ergebnissen verändern. Die hier wiedergegebenen Aussagen aus den Vorarbeiten ergänzen sich zum Teil, widersprechen sich aber auch, beispielsweise was die Abhängigkeit der Retention von der Eluentionenstärke betrifft. Zur Erklärung hierfür wurden die Anteile funktioneller Gruppen an den untersuchten Materialien mit in die Tabelle aufgenommen. An den Angaben ist gut erkennbar, dass mit der Zeit und vor allem durch die Verbesserung der Reaktionsvorschrift durch D. NEHLES die Kapazitäten sukzessiv gesteigert werden konnten. Dadurch wird der Einfluss der zwitterionischen Funktionalisierung stärker und die Interpretation der für die bekannten Mechanismen der Ionenaustausch-Chromatographie eher atypischen Ergebnisse, möglicherweise auch im Sinne eines neuartigen Trennprinzips, immer belastbarer. Die Suche nach einem gültigen Prinzip und verlässlichen Trends, abgeleitet aus wiederkehrenden, belastbaren Beobachtungen, markiert hier eindeutig das zweite Entwicklungsstadium der ZIC nach LAITINEN.

4 Motivation und Zielsetzung

Die Entwicklung neuer Verfahren ist eine große Triebkraft in der Forschung der zumeist anwendungsbezogenen analytischen Chemie. Im Unterschied zur eher ergebnisoffenen Grundlagenforschung der anorganischen Chemie gibt es hier meist bereits eine gewisse Erwartung bezüglich der Nützlichkeit und konkreten Anwendbarkeit einer neuen Methode.
Zunächst geht es dabei um die experimentelle Feststellung sich wiederholender Trends und Phänomene, die eine rein empirische Grundlage für neue Ideen und Experimente bilden. Gleichzeitig begünstigt das wachsende Verständnis molekularer Zusammenhänge die Entwicklung eines mechanistischen Modells, was einen bedeutenden Fortschritt für die Methode bedeutet. Bis zu diesem Punkt bestätigt sich der Nutzen einer Anwendung erst im Nachhinein, und sie gleicht auch bei gutem grundlegendem Verständnis einem Zyklus aus Versuch und Irrtum mit einem oft wenig zufriedenstellenden Quotienten aus den beiden. Durch ein Modell, das die zentralen Aspekte einer analytischen Methode abzudecken vermag, könnte die Quote zutreffender Vorhersagen deutlich erhöht werden, man ist dem System einen Schritt voraus und kann es zur Lösung weiterer Fragestellungen heranziehen.

Mit der vorliegenden Arbeit soll die Forschung an der zwitterionischen Ionenchromatographie durch gezielte, systematische Untersuchungen weiter vorangetrieben werden. Bereits bekannte Trends sollen möglichst umfassend verifiziert werden, um auf deren Grundlage ein bestehendes Modell des Retentionsmechanismus zu bestätigen und zu erweitern, oder einen Gegenvorschlag zu entwickeln, mit dem die auftretenden Phänomene besser beschrieben werden. Die Feststellung eines gültigen und auf weitere Systeme übertragbaren Messprinzips wird angestrebt und würde dem zentralen Aspekt des zweiten Zeitalters der ZIC nach H. LAITINEN entsprechen. Dieses könnte so verlassen werden und der nahtlose Übertritt in das vierte in greifbare Nähe rücken, da die Entwicklung einer einfachen

Instrumentierung durch die direkte Nutzbarkeit der etablierten Technik anderer chromatographischer Methoden nicht mehr vonnöten ist.

Zunächst wird für die chromatographische Methode eine Definition benötigt, um klare Vorgaben für essentielle Komponenten wie stationäre und mobile Phase und die Art der Analyten zu bestimmen, die für die ZIC notwendig und charakteristisch sind. Im Fokus der anschließenden Untersuchungen soll dann die Erhebung von Retentionsdaten stehen, die als Basis für die folgenden Schritte dienen können. Dafür sollen die Parameter Analytspezies, Eluentspezies und Eluentkonzentration unter Erfüllung der gestellten Vorgaben variiert werden.

Mit der dadurch geschaffenen Datenlage soll die mechanistische Betrachtung der Methode ermöglicht werden. Durch den Vergleich der Ergebnisse mit bereits beobachteten Trends und Phänomenen und den daraus abgeleiteten Theorien für die Funktionsweise der ZIC können diese auf Übereinstimmungen oder Abweichungen überprüft werden. Mögliche Zusammenhänge zu charakteristischen Eigenschaften der im System vorhandenen Spezies sollen erkannt werden. Mit Hilfe der so gewonnenen Erkenntnisse soll ein Modell für den Retentionsmechanismus der ZIC entwickelt werden, welches eine umfassendere Erklärung und Gültigkeit als die vorherigen Modellvorschläge bietet.

5 Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

5.1 Beurteilung der synthetisierten Materialien und vorbereitende Experimente

Nach den im Arbeitskreis SEUBERT etablierten Methoden[81] wurden zwei Chargen des benötigten PS/DVB/VBC hergestellt (KJP001 und KJP002) und eine davon (KJP001) zur Verwendung als stationäre Phase funktionalisiert.
Der verwendete Saatlatex (Charge LMSL_001) war von L. BOHRA nach der von GOODWIN vorgestellten und von SCHÜTZE weiterentwickelten Vorschrift hergestellt worden.[81–84] In einem ebenfalls von SCHÜTZE weiterentwickelten, ursprünglich von UGELSTAD vorgestellten Verfahren wurde daraus das Grundpolymer synthetisiert.[81,85] Dabei wird der Saatlatex aus Polystyrol-Partikeln zunächst in einer Emulsion aus Wasser, einem Initiator, einem Emulgator sowie einem wasserlöslichen, organischen Transportmittel wie Aceton vorgequollen, in einem zweiten Quellschritt die organischen Monomere hinzugefügt, und durch Temperaturerhöhung des Gemisches die Polymerisation zu porösen Partikeln gestartet.
Die durch Elementanalytik ermittelte Zusammensetzung des so erhaltenen Materials zeigt vergleichbare Werte zu anderen in der Arbeitsgruppe hergestellten, Vinylbenzylchlorid-haltigen Polystyrol-Materialien (siehe Kap. 7.1.1, Seite 147). Der Gehalt an Chlor von etwa 460 µmol und das Porenvolumen von etwa 1,44 ml pro Gramm Material bedeuten eine vergleichbare, gute Verwendbarkeit des Polymers zur Funktionalisierung als ZIC-Material.

Neben drei anderen Sulfobetain-Derivaten mit Styroleinheit konnte das für diese Arbeit verwendete Monomer 4-Vinylbenzyldimethylammoniopropansulfonat (kurz: SB3-Monomer) in sehr guter Reinheit dargestellt werden, was durch Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie, von en.: *nuclear magnetic resonance*) sowie

Elementanalytik bestätigt werden konnte. Die vergleichsweise geringe Ausbeute von unter 50 % ist vermutlich auf die Reaktionsführung und einen daraus resultierenden unvollständigen Umsatz zurückzuführen. Das Produkt sollte sich als Feststoff aus der Reaktionslösung niederschlagen, wobei durch die relative Stabilität des Sultons eine verzögerte Reaktion möglich ist. Der nach der Aufarbeitung im Filtrat des Reaktionsansatzes gebildete Feststoff konnte separat aufgearbeitet und untersucht werden, es handelte sich ebenfalls um das gewünschte SB3-Monomer. Dies lässt darauf schließen, dass sich durch eine längere Reaktionsdauer, kombiniert mit dem längeren Halten bei erhöhter Temperatur, die Ausbeute unkompliziert steigern lässt.

Für das Reaktionsschema zur Funktionalisierungsreaktion des Grundpolymers mit dem SB3-Monomer sei auf Abbildung 60 (Seite 154) im Experimentalteil verwiesen. Die Vorschrift wurde von D. NEHLES im Rahmen ihrer Dissertationsarbeit optimiert und bietet die einzige bekannte Möglichkeit, hochkapazitive zwitterionisch funktionalisierte stationäre Phasen ohne Nebenreaktionen zu Ionenaustausch-Funktionalitäten zu generieren, wodurch die Materialien einen sogenannten *mixed mode*, also einen gemischten Retentionsmechanismus zeigen würden.
Laut der Analyse des Materials nach der Funktionalisierung entspricht die Summe der Elementanteile aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff innerhalb der Fehlertoleranzen 99,8 % des Materials, in einer unabhängigen Analyse wurden außerdem 1,2 % Cl nachgewiesen, was 330 µmol g^{-1} entspricht. Die durch die Elementanalytik festgestellten Gehalte von Schwefel und Stickstoff belegen eine vergleichsweise hohe Kapazität mit 1642 µmol g^{-1} Stickstoff beziehungsweise 1403 µmol g^{-1} Schwefel. Dabei war aus Untersuchungen von D. NEHLES bekannt, dass es bei der Elementanalytik der Sulfobetain-Monomere häufig zu einer Unterbestimmung von Schwefel im Material kommt, daher wird im Folgenden für das funktionalisierte Material von einer Kapazität von mindestens 1600 µmol g^{-1} zwitterionischer Gruppen ausgegangen. Verglichen mit früheren Materialien aus der Arbeitsgruppe wurde somit eine sehr hohe Kapazität erreicht Dies ist insofern von Bedeutung, dass eine möglichst hohe Kapazität dafür sorgt, dass ein entsprechend

höherer, bestenfalls weit überwiegender Anteil der chromatographischen Retention aus der Beeinflussung durch die Sulfobetain-Funktionalisierung stammt und die beobachteten Effekte in erster Linie darauf zurückführbar sind. Die Austauschkapazitäten kommerzieller Materialien für die Ionenaustauschchromatographie, also mit nur einer Funktionalität und nur einem Ladungsvorzeichen, liegen im Vergleich überwiegend um eine bis zwei Größenordnungen unterhalb der hier erreichten Werte.[26] Die starken Wechselwirkungen zwischen Analyten und einer gegensinnig geladenen Funktionalisierung sind jedoch um ein Vielfaches stärker, als wenn funktionelle Gruppen mit gleichsinniger Ladung in direkter Nachbarschaft vorhanden sind. Die resultierende Abschwächung bis hin zur Neutralisation elektrostatischer Anziehungskräfte und die zunehmende Dominanz anderer Wechselwirkungen sind ebenfalls ein triftiger Grund für das Streben nach möglichst hoher Kapazität bei zwitterionischer Funktionalisierung.

Im Grundpolymer waren durch den Anteil von VBC 460 µmol g^{-1} Chlor in Form von funktionalisierbaren Chlorid-Substituenten enthalten. Nach der Funktionalisierung konnten noch 330 µmol g^{-1} Chlor nachgewiesen werden. Hierbei ist zu beachten, dass der Anteil im Grundpolymer nahezu ausschließlich aus der VBC-Copolymerisation stammen sollte, während nach der Funktionalisierung auch andere Quellen in Frage kommen.

Für die Ermittlung einer durchschnittlichen Kettenlänge der polymeren Funktionalisierung aus SB3-Einheiten kann als mögliche Näherung die Differenz der Chlorgehalte herangezogen werden, also 130 µmol g^{-1} als Initiator der Polymerisation abreagierten Chlorid-Substituenten. Dies bedeutet bei einer Kapazität von 1600 µmol g^{-1} eine durchschnittliche Kettenlänge von 12 Sulfobetain-Einheiten, welche sich möglicherweise überwiegend innerhalb von etwas größeren Poren sowie auf der äußeren Oberfläche der PS/DVB/VBC-Partikel befinden, da diese Bereiche durch den Platzbedarf des Metall-Komplexes für die Funktionalisierung leichter zugänglich sind. Die nicht abreagierten Chlorid-Substituenten wären dann eher

innerhalb der Poren des Materials lokalisiert, wo die Katalysator-Einheit und Monomer-Moleküle keinen oder nur eingeschränkten Zugang haben.
Eine weitere zu betrachtende Näherung wäre, dass das nach der Funktionalisierung nachgewiesene Chlor vollständig als Chlorid im Material vorliegt, welches während der Reaktion oder der darauf folgenden Spülschritte eingetragen und nicht vollständig wieder heraus gewaschen wurde. Da die letzten drei Spülungen des Polymers mit Salzsäure, Wasser und Ethanol in dieser Reihenfolge je einmal vorgenommen wurden, ist es nicht unwahrscheinlich, dass Chlorid-Ionen aus der Säure im Material zurückgeblieben sind. Der vor der Funktionalisierung nachgewiesene Chloranteil entspricht bei dieser Überlegung weiterhin den Substituenten aus dem Vinylbenzylchlorid-Anteil im Material, welche dann vollständig und gleichmäßig abreagiert haben sollten. Damit ergäbe sich eine durchschnittliche Kettenlänge von nur noch drei bis vier Einheiten.
Entsprechend dem angenommenen Reaktionsmechanismus für die Funktionalisierung wären als letzte Möglichkeit die danach noch vorhandenen Chloratome in Form von endständigen Substituenten am Material gebunden, jedes Chloratom würde dann bei vollständiger Abreaktion und Gleichverteilung einer SB3-Kette mit einer durchschnittlichen Länge von 4 bis 5 Einheiten entsprechen.
Einen zusätzlichen Unsicherheitsfaktor stellt hier die Reaktivität von an der Oberfläche des Materials zugänglichen Doppelbindungen dar, welche in der Funktionalisierungsreaktion ebenfalls als Initiatorstellen fungieren können.[80] In der durch D. NEHLES optimierten Reaktionsführung soll diese Nebenreaktion durch die Kühlung unterdrückt werden, kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Zu Vergleichszwecken mit den standardmäßig durchgeführten Experimenten wurde versucht, sowohl das funktionalisierte Material in einer Größenausschluss-Chromatographie einzusetzen, als auch das unfunktionalisierte Grundpolymer dem Messprotokoll der ZIC zu unterziehen. Beide Versuche waren nicht erfolgreich. Das Grundpolymer konnte durch seine hydrophoben Eigenschaften nicht in Wasser suspendiert werden, um es als ZIC-Säule zu packen; von der Verwendung eines

anderen Lösungsmittels oder Additivs wie Ethanol oder Tensiden wurde abgesehen, weil davon auszugehen ist, dass eine spätere vollständige Entfernung nicht möglich gewesen und dadurch das Material und sein chromatographisches Verhalten langfristig grundlegend verändert worden wären. Ebensowenig kompatibel war das funktionalisierte Material mit den Komponenten des SEC-Messprotokolls; Wasser sollte hier als Medium vermieden werden, und die Suspension in Ethanol als Alternative führte zu einer ungeeigneten und instabilen Packung des Materials.

5.2 ZIC mit anionischen Analyten an einer Sulfobetain-3-Phase

5.2.1 Vorstellung des Messsystems

Im Zentrum der in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen zum Retentionsmechanismus der ZIC an einer SB3-Phase standen die chromatographischen Messungen einer umfassenden Auswahl größtenteils anorganischer, anionischer Analyten unter Variation der Eluentkonzentration und -spezies.
Für die Nachvollziehbarkeit der Ergebnisse und der daraus gezogenen Schlüsse ist die Kenntnis über die eingesetzten Materialien und Systeme erforderlich. Daher sollen an dieser Stelle die verwendeten Messsysteme mit den wichtigsten Parametern vorgestellt werden, weitere Details sind in einem späteren Kapitel dokumentiert (Kap. 7 und Unterkapitel). Zusätzlich ist im Anhang eine tabellarische Übersicht mit einigen, für die Arbeit relevanten thermodynamischen und anderen Eigenschaften der in den Systemen auftretenden Spezies aufgenommen, von denen ausgewählte in der Diskussion der Ergebnisse Verwendung finden.

Nach der Herstellung des SB3-funktionalisierten Materials wurden mit diesem nach der unter Kapitel 7.5.2 (Seite 171) beschriebenen Vorschrift zwei Säulen gepackt, welche die gleiche Länge (100 mm), aber einen unterschiedlichen Innendurchmesser (ID; 2 mm und 4 mm) hatten.

Die größere Säule wurde an einer modularen Anlage für IC mit Leitfähigkeitsdetektion nach chemischer Suppression eingesetzt. Die Flussrate von 0,8 ml min^{-1} war sowohl mit der Säule als auch mit dem Detektor kompatibel. Durch die begrenzte Leistungsfähigkeit der Suppressoreinheit wurde der Konzentrationsbereich der an dieser Anlage eingesetzten Eluenten auf 0 bis 15 mmol l^{-1} eingeschränkt. Diese Anlage wurde für vier der sieben Eluentspezies genutzt: Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumtetraborat und Natriumglycinat. Außerdem wurden an dieser Anlage alle Analyten getestet (gesamt: > 30, erfolgreich: 24). Abbildung 15 zeigt exemplarisch einige Ergebnisse als Überlagerung.

Aufgrund des Einsatzes in Lösung basisch reagierender Salze als Eluentspezies sei an dieser Stelle erwähnt, dass einige der Analyten unter den gegebenen Bedingungen Protonierungsgleichgewichten unterliegen und die Möglichkeit besteht, dass diese in Form von unterschiedlichen Protonierungsstufen in relevantem Umfang nebeneinander vorliegen. Dies gilt in besonderem Maße beispielsweise für Phosphat, welches erst im stark basischen vollständig deprotoniert vorliegt. Im pH-Bereich der verwendeten Eluenten, ungefähr zwischen 7 und 11 (vgl. hierzu Kap. 5.2.4.2 sowie den Anhang), liegt überwiegend Hydrogenphosphat vor. Zur Vereinfachung wird zur Bezeichnung des Analyten daher im Folgenden stets Hydrogenphosphat verwendet. Vergleichbare Fälle wie Cyanid oder Glycin werden ebenso gehandhabt.

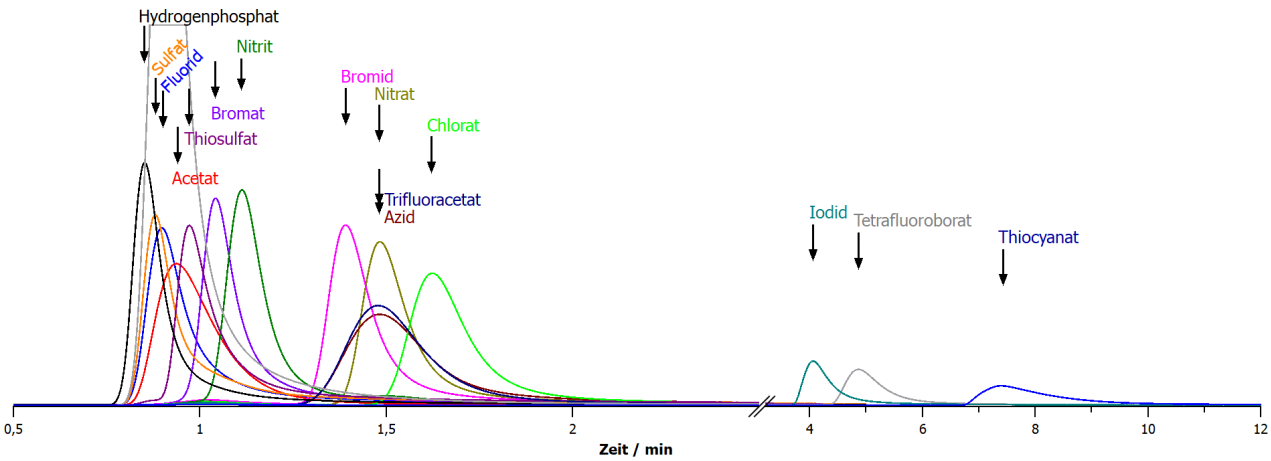


Abbildung 15: Chromatogramme einer Auswahl von Analyten; 5 mmol l^{-1} Na_2CO_3, 45 °C, 0,8 ml min^{-1}, Leitfähigkeitsdetektion; Darstellung nicht quantitativ, das unvollständig dargestellte Signal < 1 min in grau stammt vom Fluorid in der Tetrafluoroborat-Probe.

Deutlich wird vor allem der enge Bereich der Retentionszeiten: von den hier dargestellten 15 Analyten eluieren sieben nach unter 1,2 min, bei einer Totzeit von etwa 0,8 min also innerhalb einer halben Minute, während nur drei Analyten länger als 2 min benötigen.

Aufgrund von stark ausgeprägter Signalverbreiterung und *Tailing* in Verbindung mit dem unspezifischen Detektor wurden an der Anlage mit Leitfähigkeitsdetektion nur Einzelproben verwendet, um eine eindeutige Signalzuordnung zu ermöglichen. Die Probenkonzentrationen wurden individuell angepasst und lagen im Bereich von 5 bis 100 ppm des Anions, umgerechnet zwischen 0,1 und 1,2 mmol l^{-1}. Eine mögliche Korrelation der Parameter Signalasymmetrie und theoretische Bodenzahl (TP, von en.: *theoretical plates*) mit der Probenkonzentration wurde bei der Analyse der durch die Software *IC Net* angegebenen Parameter nicht bestätigt, daher können Überladungseffekte weitestgehend ausgeschlossen werden. Ebenso wenig konnte eine Abhängigkeit von der Retentionszeit festgestellt werden (vgl. Abb. 16 und 17).

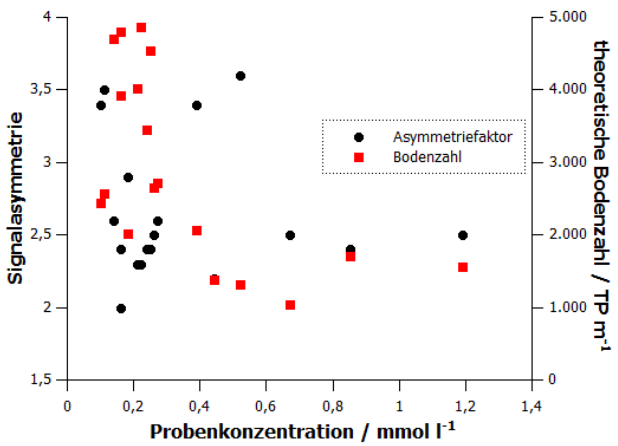


Abbildung 16: Signalasymmetrie und Bodenzahl der Signale einiger Analyten bei 10 mmol l⁻¹ Na_2CO_3 als Eluent, aufgetragen gegen die Probenkonzentration.

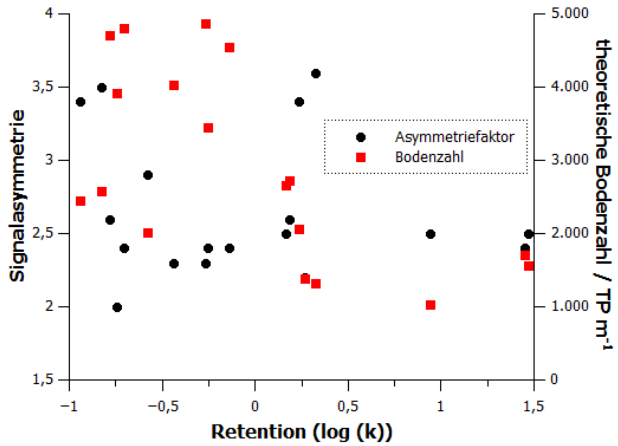


Abbildung 17: Signalasymmetrie und Bodenzahl der Signale einiger Analyten bei 10 mmol l⁻¹ Na_2CO_3 als Eluent, aufgetragen gegen die Retention.

Das auffällig starke *Tailing* könnte durch untergeordnete retardierende Einflüsse ausgelöst werden, die von dem jeweiligen Analyten abhängig sind. Von der RPLC ist bekannt, dass *Tailing* ausgelöst werden kann durch sekundäre Retention an freien Silanolgruppen an der Oberfläche, welche gerade in so geringer und doch deutlicher Zahl vorhanden sind, dass starke Adsorption mit Überladungseffekt auftritt.[14] FORNSTEDT *et al.* berichten ebenfalls, dass ein gemischter Retentionsmechanismus zu *Tailing* führt, wenn neben der vorherrschenden, unselektiven Adsorption mittlerer Adsorptionsenergie und schneller Massentransfer-Kinetik eine weitere, sehr starke und selektive Interaktion an einem äußerst geringen Anteil aktiver Positionen auftritt.[86]

Im hier verwendeten System könnte ein ähnlicher Effekt durch Wechselwirkung mit der Polystyrol-Oberfläche entstehen. Die individuelle Abhängigkeit dieser Wechselwirkung vom betrachteten Analyten würde den fehlenden Zusammenhang der Werte für Signalasymmetrie und Bodenzahl zu einer anderen Größe erklären. Jedoch kann bei den vergleichsweise geringen Retentionszeiten und der damit kurzen Aufenthaltsdauer der Analyten in der Säule davon ausgegangen werden, dass der Haupteinfluss auf die Signalform von der technischen Anlage und nicht von

Vorgängen innerhalb der Säule herrührt. Zusätzlich ist gerade bei den hier verwendeten, selbst hergestellten Säulen die Qualität der Packung ein wesentlicher Faktor bei der Entstehung von *Tailing*. In jedem Fall ist hier kein relevanter Einfluss auf die Untersuchungen zum Retentionsmechanismus zu verzeichnen.

Die Säule mit dem kleineren ID wurde an einer Anlage mit massenspektrometrischer Detektion eingesetzt. Um die mobile Phase direkt in das Massenspektrometer einspeisen zu können, ist es notwendig, die Flussrate in einem entsprechend niedrigen Bereich zu wählen. Mit 0,2 ml min^{-1} wurde diese Voraussetzung erfüllt. Zugleich wurde das selbe Verhältnis von Flussrate zu Innenvolumen erreicht wie bei der größeren Säule: der halbe Säulendurchmesser führt zu einem Viertel des Innenvolumens, und die verwendete Flussrate war ebenfalls auf ein Viertel reduziert.

Ebenso an den Detektor angepasst wurden die mit dieser Anlage genutzten Eluentspezies, indem Salze gewählt wurden, welche sich durch Versprühen und Verdampfen möglichst rückstandsfrei in die Gasphase bringen lassen: Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat und Ammoniumacetat. Eine zunehmende Verunreinigung der Sprühkammer mit einhergehender Beeinträchtigung der Messergebnisse durch die Rückstände war trotzdem zu beobachten. Dies wurde zusammen mit den zu erwartenden hohen Retentionszeiten zum Anlass genommen, den Bereich der Eluentkonzentrationen nicht höher als von 0 bis 50 mmol l^{-1} zu wählen. Außerdem musste die Auswahl der Analyten auf 19 eingeschränkt werden, da die übrigen für den durch die Anlage begrenzten Detektionsbereich (Masse-zu-Ladung-Verhältnis von $\geq$ 50 kg C^{-1}) zu leicht waren oder wie im Fall von Oxalat nicht detektiert werden konnten.

5.2.2 Vergleichbarkeit der Ergebnisse

Die Ermittlung einer Säulentotzeit, also einer reinen Durchflusszeit durch die Säule ohne Wechselwirkung mit der stationären Phase, ist für zwitterionisch funktionalisierte Materialien auf Polystyrol-Basis nicht trivial, da diese sowohl polare als auch unpolare Eigenschaften aufweisen und es somit bei jeder Substanz zu Wechselwirkungen kommt. Auch das in der Ionenchromatographie häufig verwendete Signal von Reinstwasser (in der Leitfähigkeitsdetektion ein negativer „Wasserdip“[87]) war in dieser Arbeit nicht verwendbar, da es später auftrat als ein Teil der Analyt-Signale. Eine wahrscheinliche Ursache für dieses Phänomen ist, dass das Wasser durch die Hydratisierung der Oberfläche der stationären Phase retardiert wird, und zwar stärker als die früher eluierenden Analyten.
Grundsätzlich könnte auch ein Mechanismus verantwortlich sein, der die fraglichen Analyten komplett oder zum Teil am Eintritt in das für die mobile Phase zugängliche Volumen hindert, etwa durch Diskriminierung nach ihrer Größe oder Ladung. In einem solchen Fall wäre die Retentionszeit des Analyten kürzer als die gemessene Totzeit. Die Unregelmäßigkeit der relativen Retention gegenüber Systemsignalen wie dem Lösungsmittelsignal ließ hierzu jedoch keinen eindeutigen Zusammenhang erkennen. Daher wurde auch für die übrige Auswertung der Daten ein Ausschluss-Mechanismus nicht weiter in Betracht gezogen.

Für die Auswertung der für diese Arbeit entstandenen Retentionsdaten wurde daher jeweils für alle Analyten und alle Eluentkonzentrationen, die mit der gleichen Eluentspezies gemessen wurden, die niedrigste gefundene Retentionszeit innerhalb dieses Datensatzes ermittelt und als Totzeit verwendet. Die so gefundenen Zeiten lagen für die beiden verwendeten Säulen (vier Eluentspezies an der Anlage mit Leitfähigkeitsdetektion = vier Totzeiten; drei Eluenten an der Anlage mit ESI-MS-Detektion (Detektion durch Massenspektrometrie nach Elektrospray-Ionisation) = drei Totzeiten) jeweils so nah beieinander, dass eine Vergleichbarkeit innerhalb der Daten dieser Arbeit gegeben blieb (Säulentotzeiten für die 4 mm-Säule mit den

Natrium-Eluenten: 0,54 bis 0,61 min, für die 2 mm-Säule mit den Ammonium-Eluenten: 0,53 bis 0,55 min). Zur weiteren Überprüfung wurden mit dafür kompatiblen Eluenten Vergleichsmessungen durchgeführt, diese also an beiden Anlagen verwendet. In der folgenden Tabelle sind für zwei dieser Eluenten und eine Auswahl der Analyten (zur Auswahl siehe Kapitel 5.2.3.2 ab Seite 80) die Retentionsfaktoren einander gegenübergestellt.

Tabelle 3: Retentionsfaktoren der an beiden Anlagen durchgeführten Messreihen zur Überprüfung der Vergleichbarkeit.

	k bei 10 mmol l^{-1} $(NH_4)_2CO_3$		**k bei 1 mmol l^{-1} Na_2CO_3**	
	ESI-MS	Leitf.	ESI-MS	Leitf.
Hydrogen-phosphat	0	0	0	0
Sulfat	0	0,03	0	0
Glykolat	0,03	0,06	0,02	0,05
Bromat	0,34	0,31	0,15	0,11
Bromid	0,95	0,96	0,4	0,29
Nitrat	1,23	1,18	0,44	0,35
Chlorat	1,69	1,52	0,58	0,39
Iodid	7,17	6,66	2,34	1,53
Tetrafluoro-borat	9,4	8,63	2,5	1,82
Trichloracetat	27,7	21,6	5,73	3,41
Triflat	26,6	24	5,89	4,11
Perchlorat	69	35,7	8,63	6,86
Tosylat	86	73	16,2	10,7

An dieser Gegenüberstellung zeigt sich, dass in jedem Fall eine gute qualitative Übereinstimmung besteht. Einzige Ausnahme stellt Trichloracetat dar, das sonst vor, mit 10 mmol l^{-1} Ammoniumcarbonat an der ESI-MS-Anlage jedoch kurz nach Triflat eluiert, eine Besonderheit, die wiederholt auftritt und in Kapitel 5.2.3.2 diskutiert wird. Eine quantitative Vergleichbarkeit ist nicht gegeben, was auf die unsichere

Bestimmung der Säulentotzeit zurückzuführen sein könnte. Möglicherweise spielt auch die Verwendung eines zusätzlichen Ionentauschers als Suppressor in nur einer der beiden Anlagen eine Rolle. Für die in dieser Arbeit angestellten Betrachtungen ist die Übereinstimmung ausreichend.

Auch die Langzeitstabilität der Säulenleistung ist ein wichtiger Parameter, wenn Messungen betrachtet werden sollen, die durch einen großen zeitlichen Abstand oder viele dazwischen durchgeführte Messungen gekennzeichnet sind, zumal durch den basischen pH-Wert der mobilen Phase Reaktionen am Säulenmaterial, die zu dessen Abbau führen, möglich sind. Die folgenden beiden Abbildungen zeigen den Verlust der permanenten positiven Ladung am Sulfobetain-Motiv in einem basischen Milieu durch eine STEVENS-Umlagerung.[88,89]

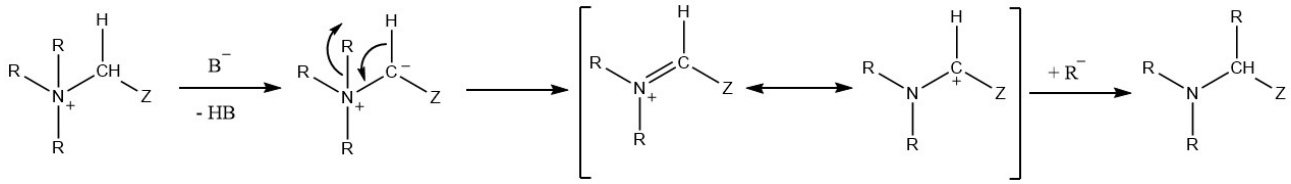


Abbildung 18: Allgemeiner Reaktionsmechanismus der STEVENS-Umlagerung; B⁻: Base, Z: elektronenziehender Rest.

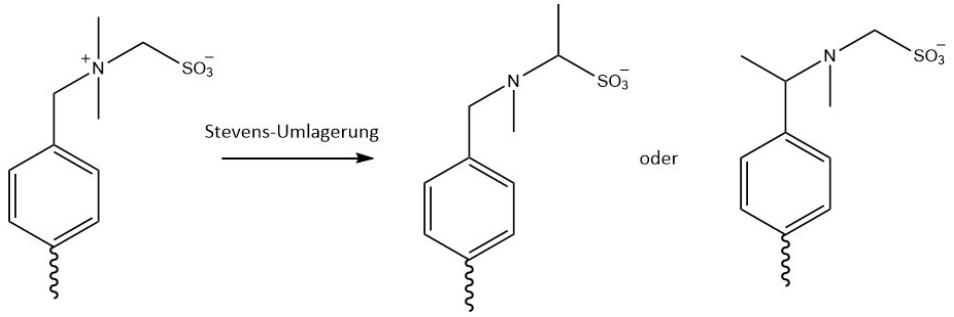


Abbildung 19: Ergebnis einer STEVENS-Umlagerung im basischen Milieu an einem Sulfobetain-Strukturmotiv.

Die folgende Tabelle zeigt für zwei Eluenten die Ergebnisse der ersten Durchführung sowie der Wiederholung der jeweiligen Messreihe.

Tabelle 4: Retentionsfaktoren wiederholter Messreihen zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit.

	k bei 10 mmol l^{-1} Na_2CO_3		**k bei 10 mmol l^{-1} $NaHCO_3$**	
		+ 10 Messtage		+ 9 Messtage
Hydrogen-phosphat	0,11	0,10	0,24	0,24
Sulfat	0,15	0,13	0,26	0,26
Glykolat	0,20	0,20	0,31	0,31
Bromat	0,56	0,51	0,56	0,56
Bromid	1,46	1,33	1,17	1,17
Nitrat	1,72	1,56	1,37	1,35
Chlorat	2,11	1,92	1,67	1,65
Iodid	8,64	7,92	6,35	6,26
Tetrafluoro-borat	10,95*	10,10	8,06	7,94
Triflat	29,5	26,7	21,4	20,7
Trichloracetat	27,6	22,97	18,7	18,3
Perchlorat	47,9	39,7	32,2*	32,2
Tosylat	~ 86	~ 81	62,0*	60,9

*: Einzelbestimmung, daher kein Mittelwert.

Bei der Wiederholung der Natriumcarbonat-Reihe ist eine zum Teil deutliche Abnahme der Retentionsfaktoren zu beobachten, bei der später durchgeführten Messreihe mit Natriumhydrogencarbonat war die Retention dagegen nahezu konstant. Dieser Befund lässt noch keinen Rückschluss auf die Ursache der Veränderung zu, möglich ist neben der Basizität der Natriumcarbonat-Lösungen auch eine Alterung des Materials. Wahrscheinlich kann die Veränderung jedoch auf eine ungewöhnlich lange Equilibrierungsdauer der Säule zurückgeführt werden, weshalb die Veränderung nach längerer Verwendung geringer wurde. Als Konsequenz wurde die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse durch die Wiederholung von Messreihen (siehe Kap. 7.2) regelmäßig überprüft. Für die in dieser Arbeit gezogenen Schlussfolgerungen war die Übereinstimmung der wiederholten Messungen ausreichend.

5.2.3 Diskussion der Retention in Abhängigkeit von der Eluentkonzentration

5.2.3.1 Verhalten des Retentionsfaktors *k*

Mit einer Konzentrationsvariation der insgesamt sieben Eluentspezies wurden die Retentionsfaktoren der gewählten anionischen Analyten mit der selbst hergestellten Säule mit SB3-Funktionalisierung ermittelt. Auf den folgenden Seiten sind die Datensätze für diese Eluenten gezeigt, jeweils nach der Größenordnung von *k* aufgeteilt.

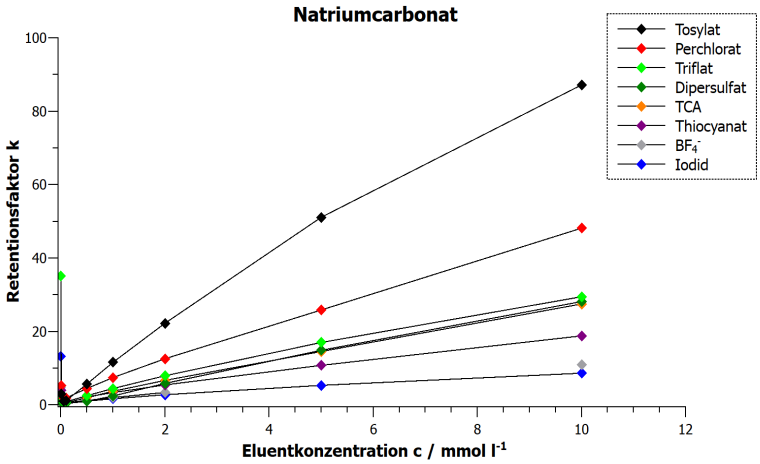


Abbildung 20

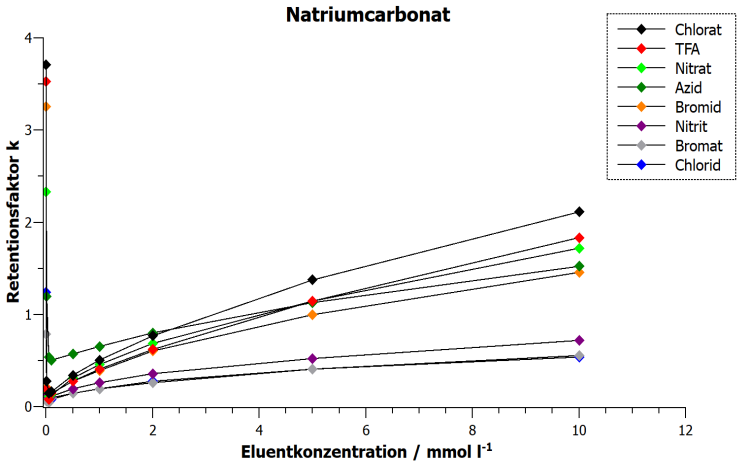


Abbildung 21

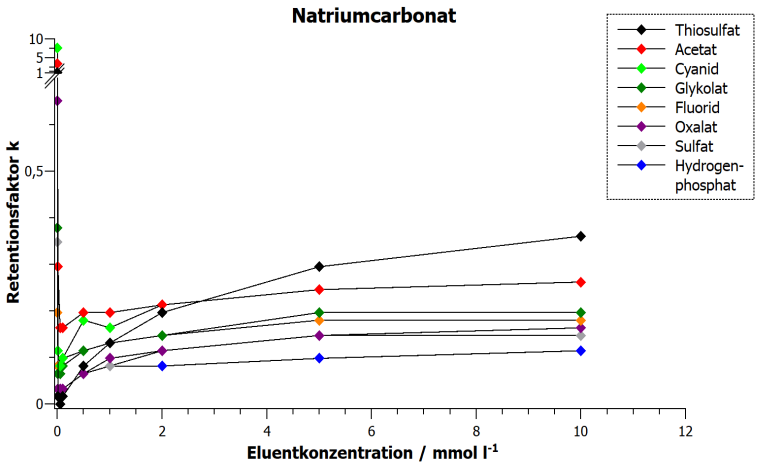


Abbildung 22

Abbildungen 20 bis 22: Konzentrationsvariation von Natriumcarbonat als Eluent. Abhängigkeit von k *der Analyten von* c.

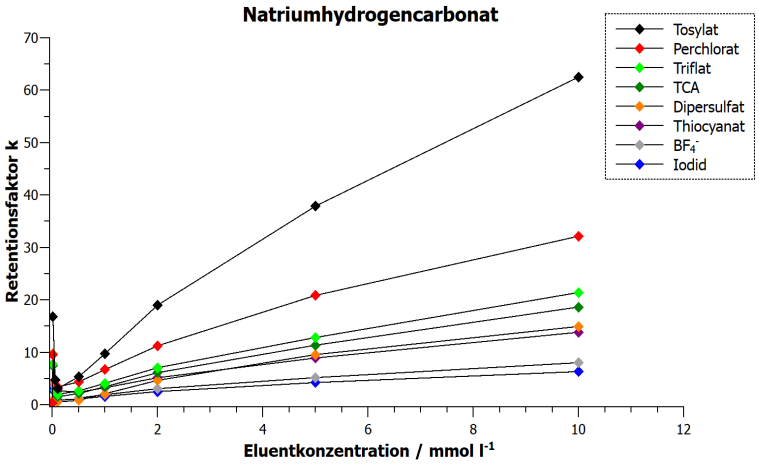


Abbildung 23

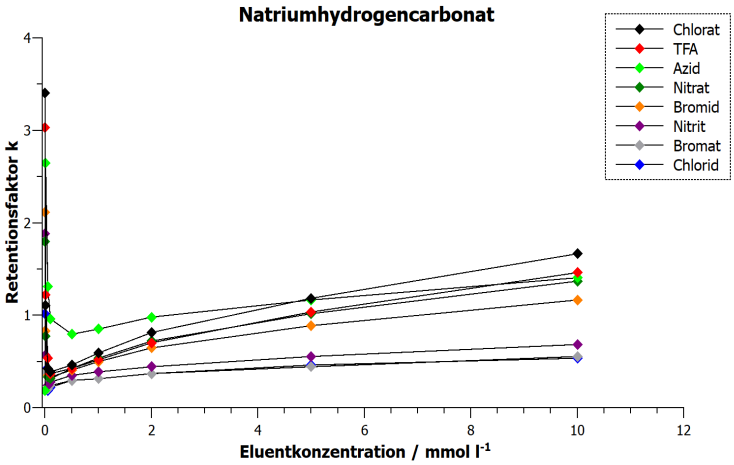


Abbildung 24

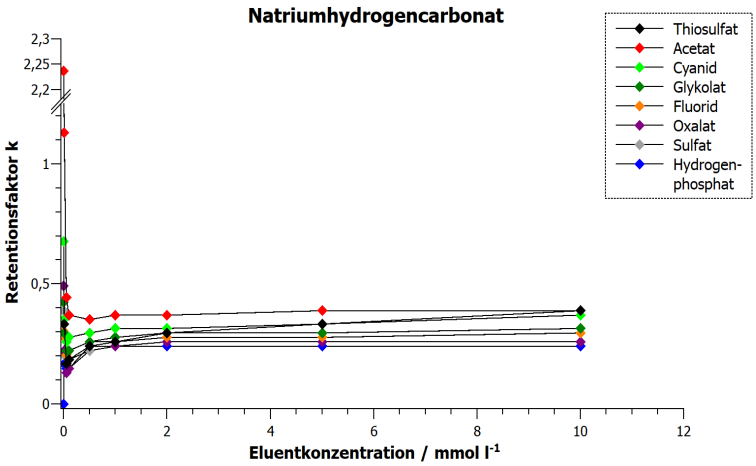


Abbildung 25

Abbildungen 23 bis 25: Konzentrationsvariation von Natriumhydrogencarbonat als Eluent. Abhängigkeit von k *der Analyten von* c.

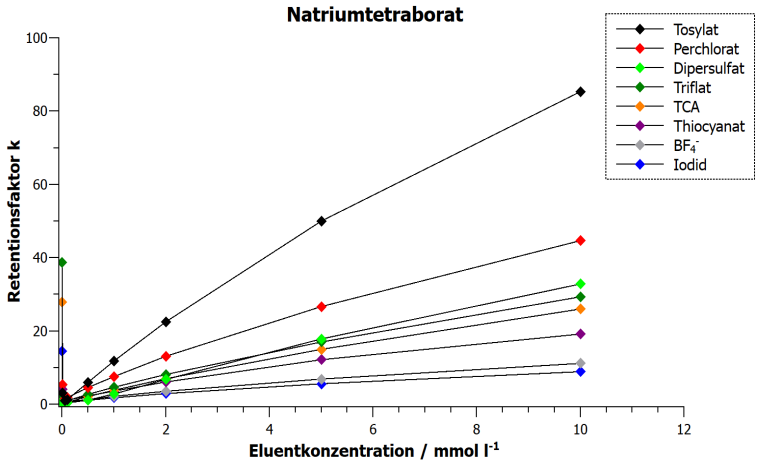


Abbildung 26

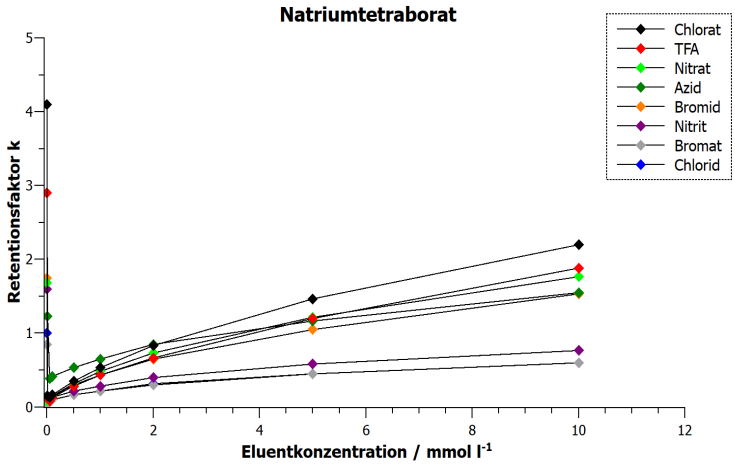


Abbildung 27

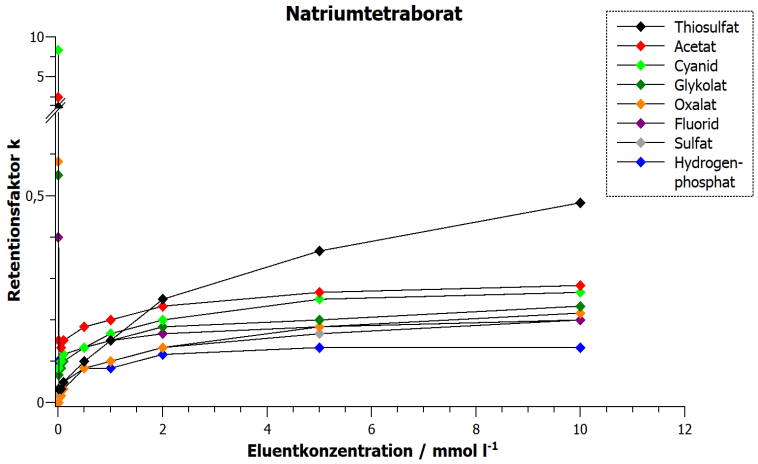


Abbildung 28

Abbildungen 26 bis 28: Konzentrationsvariation von Natriumtetraborat als Eluent. Abhängigkeit von k *der Analyten von* c.

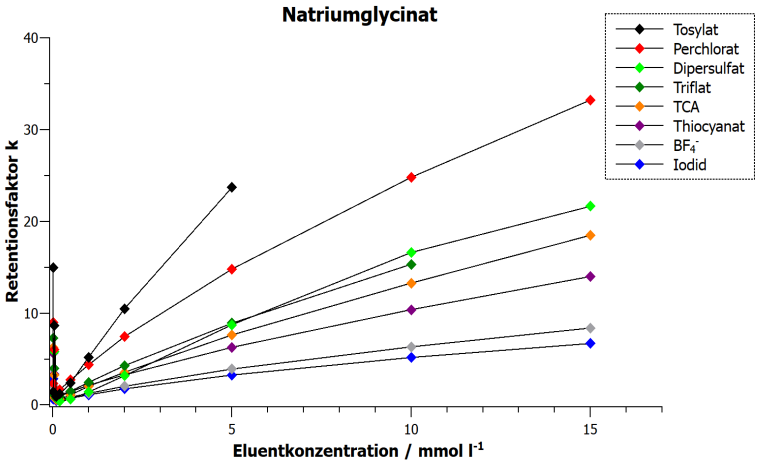


Abbildung 29

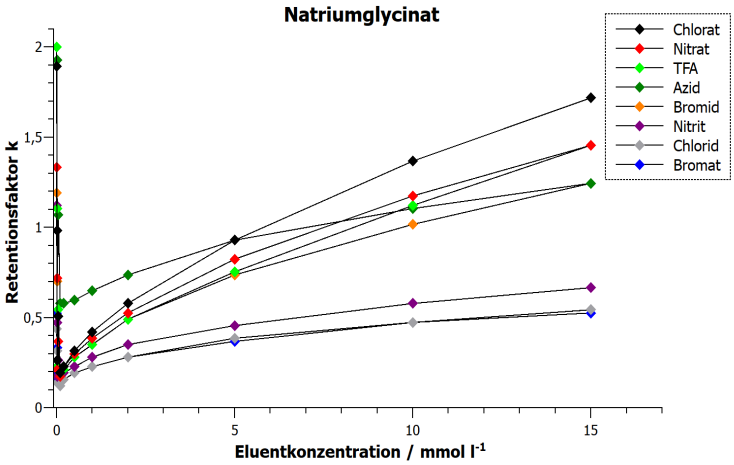


Abbildung 30

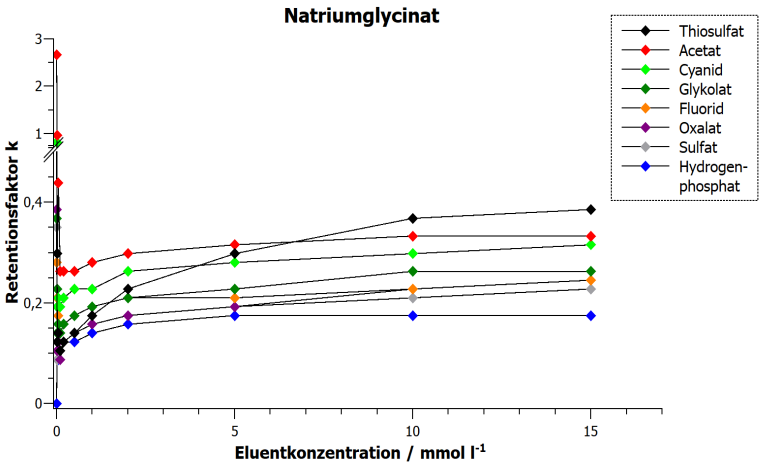


Abbildung 31

Abbildungen 29 bis 31: Konzentrationsvariation von Natriumglycinat als Eluent. Abhängigkeit von k *der Analyten von* c.

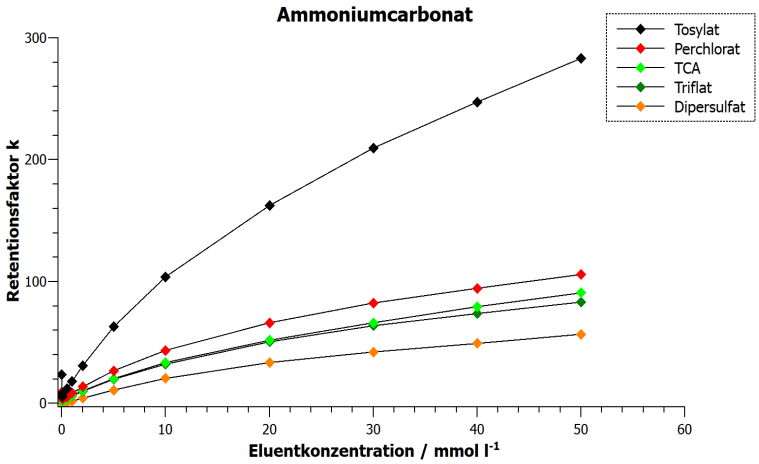


Abbildung 32

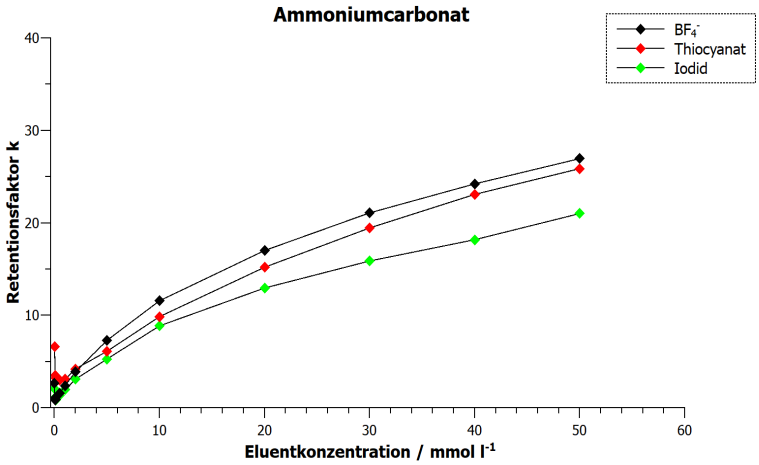


Abbildung 33

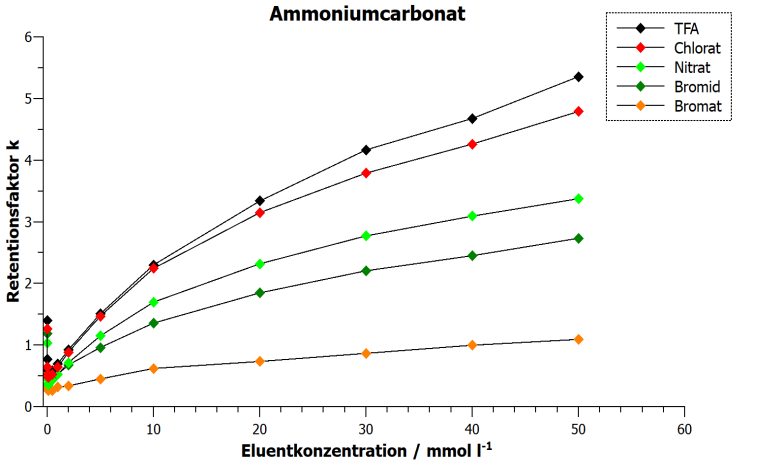


Abbildung 34

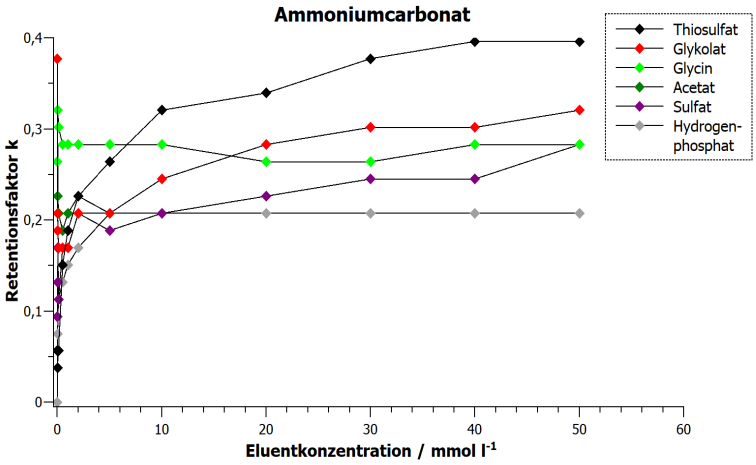


Abbildung 35

Abbildungen 32 bis 35: Konzentrationsvariation von Ammoniumcarbonat als Eluent. Abhängigkeit von k *der Analyten von* c.

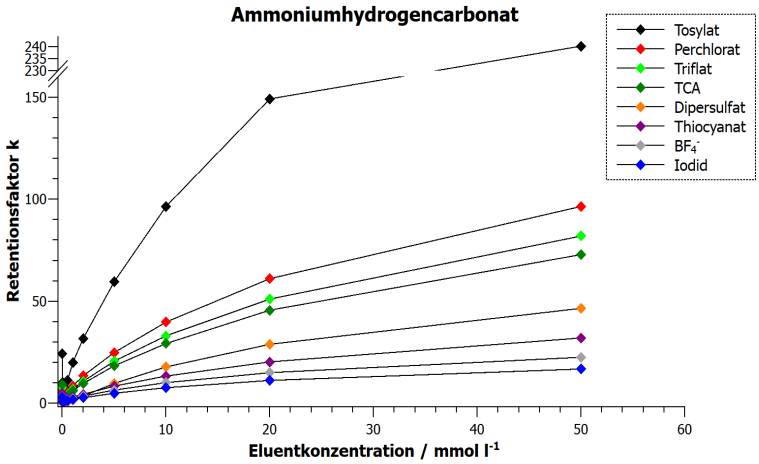


Abbildung 36

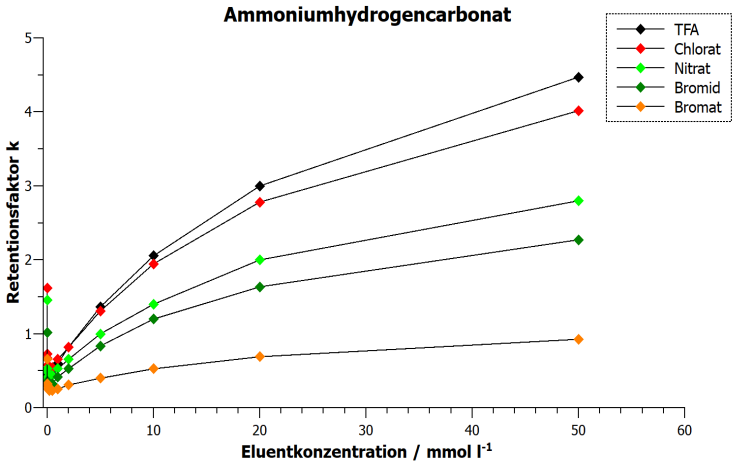


Abbildung 37

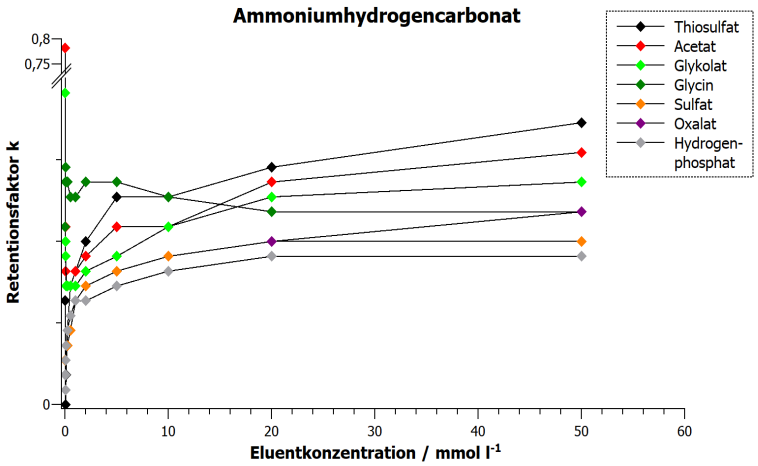


Abbildung 38

Abbildungen 36 bis 38: Konzentrationsvariation von Ammoniumhydrogencarbonat als Eluent. Abhängigkeit von k *der Analyten von* c.

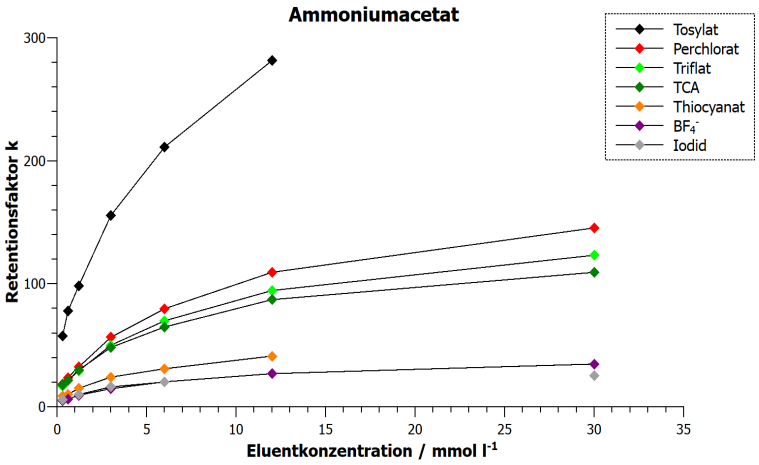


Abbildung 39

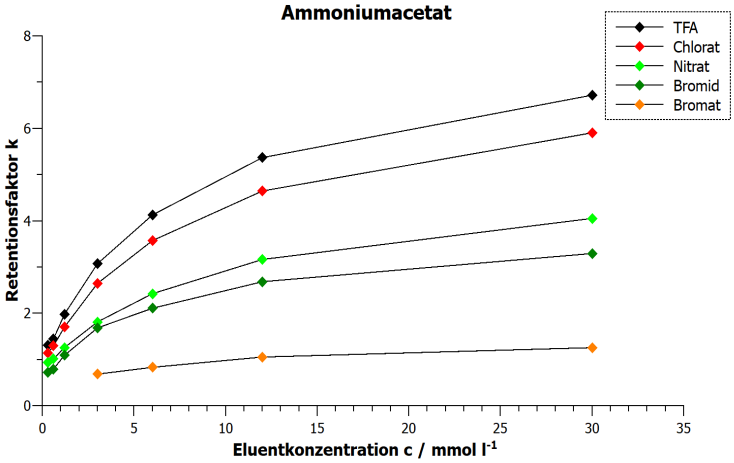


Abbildung 40

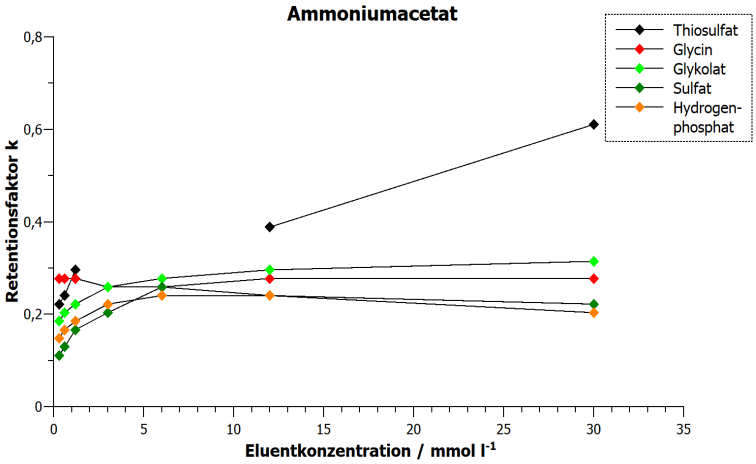


Abbildung 41

Abbildungen 39 bis 41: Konzentrationsvariation von Ammoniumacetat als Eluent. Abhängigkeit von k *der Analyten von* c.

An den gezeigten Daten lässt sich deutlich das insgesamt sehr ähnliche Verhalten der Retention der Analyten in Abhängigkeit von der Konzentration der Eluenten erkennen. Für alle Analyten und den überwiegenden Teil des Konzentrationsbereiches wird eine Zunahme der Retention bei Steigerung der Eluentkonzentration beobachtet. Die Datenreihen laufen sehr gleichförmig, es gibt gerade bei hohen Konzentrationen innerhalb eines Datensatzes keine und auch sonst nur wenige Änderungen in der Elutionsreihenfolge der Analyten, welche der Selektivität entspricht. Der charakteristische Verlauf einer ansteigenden, flacher werdenden Kurve, möglicherweise mit einer Plateaubildung oder zumindest einem asymptotischen Bereich, ist bei den Analyten sowohl im höheren als auch im niedrigen Retentionsbereich fast ausnahmslos vorhanden. In dieser Konsequenz und für einen so großen Datensatz ist dieses Verhalten bislang nicht dokumentiert worden. Die in vorherigen Arbeiten gefundene, bei sehr niedriger Eluentkonzentration stark erhöhte Retention tritt nur noch mit Reinstwasser und bis zu einer Eluentkonzentration von höchstens 0,05 mmol l^{-1} auf (vgl. Abb. 42, Seite 79).

Bedingt durch die verwendeten Anlagen wurden unterschiedliche Konzentrationsbereiche untersucht. Die maximal erreichte Konzentration war 50 mmol l^{-1} bei den Ammonium-Eluenten, außerdem wurden mit Ammonium-Carbonat die meisten Konzentrationsabstufungen gemessen. An den zugehörigen Auftragungen (Abb. 32 bis 35) ist gut zu erkennen, dass es sich hier um einen stetigen Anstieg der Retention handelt, der zwar immer flacher wird, im untersuchten Konzentrationsbereich jedoch kein Plateau erreicht. Dieses würde einer Grenzkonzentration des Eluenten entsprechen, nach der eine weitere Erhöhung keinen maßgeblichen Einfluss mehr auf die Retention eines Analyten hätte. Die von HU und SONNENSCHEIN getroffenen Aussagen bestätigen sich an dieser Stelle also überwiegend nicht.[11,75]

An dieser Stelle wird bereits deutlich, dass es sich bei dem vorliegenden Retentionsmechanismus nicht um einen Ionenaustausch-Mechanismus handeln kann. Trotz hoher Kapazität der stationären Phase ist die Retention vergleichsweise gering, eine starke Wechselwirkung wie die Coulomb-Anziehung also nicht dafür verantwortlich. Gleichzeitig wirkt sich eine gesteigerte Ionenstärke in der mobilen Phase nicht steigernd auf die Elution, sondern vermindernd aus, was ein zu dem der IEC genau gegenteiliges Verhalten bedeutet. Anstatt durch eine Konkurrenz mit den Eluentionen zu sinken, steigt die Retention der Analyten mit steigender Eluentkonzentration. Diese führt also anscheinend zu einer Verlagerung des Aufenthaltsschwerpunkts der Analyten aus der mobilen an oder in die stationäre Phase. Dieser Vorgang kann durch unterschiedliche Thesen erfasst werden: mit der Erhöhung der Eluentkonzentration

(1) sinkt die Elutionsstärke der mobilen Phase;
(2) wird der Aufenthalt der Analyten in der mobilen Phase zunehmend ungünstig;
(3) wird der Aufenthalt der Analyten in oder an der stationären Phase zunehmend begünstigt;
(4) steigt das Retentionsvermögen der stationären Phase.

Im späteren Verlauf der Arbeit werden Argumente zur Bestätigung einzelner dieser Thesen gefunden.

Abweichungen von dem beschriebenen, vorherrschenden Verhalten zeigen sich bei allen Eluenten unterhalb von etwa 0,05 mmol l^{-1}, bei Natriumhydrogencarbonat bereits unterhalb von 0,1 mmol l^{-1}. Die folgende Abbildung 42 zeigt den entsprechenden Ausschnitt der Daten von Abbildung 24 (Seite 70).

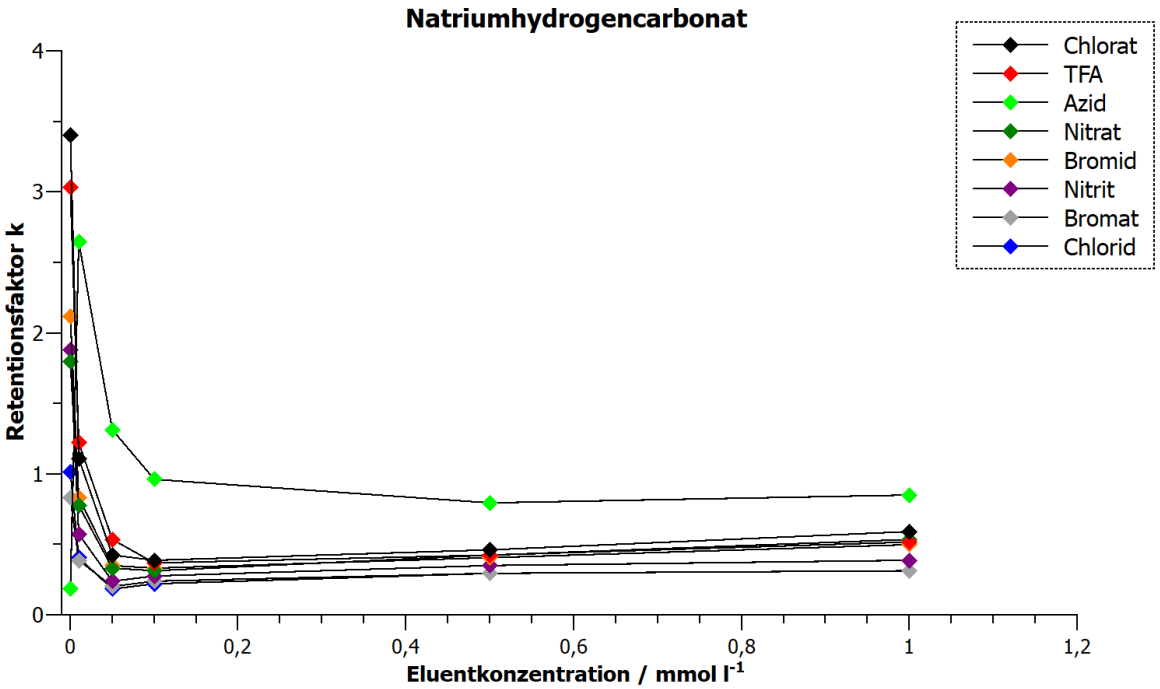


Abbildung 42: Konzentrationsvariation von Natriumhydrogencarbonat als Eluent. Abhängigkeit von k *der Analyten von* c. *Ausschnitt* c ≤ *1 mmol* l^{-1}, k ≤ *4.*

Diese Konzentrationsbereiche sind aufgrund ihrer geringen Ionenstärke für mechanistische Untersuchungen schwierig einzuschätzen, da auch schwach vorhandene und eventuell konkurrierende Einflüsse, die sonst bei höheren Konzentrationen überlagert werden, an Bedeutung gewinnen. Aufgrund des typischen, näherungsweise exponentiellen Abfalls von *k* könnte ein Ionenaustausch-Mechanismus der Grund für die vergleichsweise hohe Retention bei Elution mit Reinstwasser und Eluenten extrem niedriger Konzentration sein. Ausgelöst werden könnte dieser durch einzelne, durch Nebenreaktionen bei der Synthese oder Funktionalisierung entstandene Austauschergruppen auf dem Material, oder die bereits beschriebene, jedoch als nicht relevant eingestufte Abbaureaktion (vgl. Kap. 5.2.2).

Der Einfluss der hier behandelten Faktoren wird insgesamt als vernachlässigbar angesehen. Die im weiteren Verlauf der Arbeit angestellten Betrachtungen beziehen sich, wenn nicht anders beschrieben, auf die Daten mit einer Eluentkonzentration größer als 0,05 mmol l^{-1}.

5.2.3.2 Diskussion der Selektivität und Veränderlichkeit der Elutionsreihenfolge mit der Eluentkonzentration

Im Folgenden soll die Selektivität des Systems anhand der vorhandenen oder auch fehlenden Konstanz in der Elutionsreihenfolge beurteilt werden. Dazu kann diese in Abhängigkeit von der Eluentspezies und der Konzentration tabellarisch aufgetragen werden. Übereinstimmungen und Abweichungen werden so deutlich sichtbar.

Erhalten wurden die in den folgenden Tabellen 5 bis 11 gezeigten Ergebnisse mit einer Eluentkonzentration von mindestens 0,1 mmol l^{-1}, da darunter die absolute Retention der meisten Analyten zu gering war, um bei den Messungen als Einzelproben belastbare Aussagen hinsichtlich der Selektivität zu treffen.

In den Tabellen sind Anionen, deren Position sich in der Elutionsreihenfolge ändert, durch Fettdruck markiert. Dabei wird die höhere Konzentration als Referenz betrachtet, daher ist jeweils in der rechten Spalte bei 10 mmol l^{-1} (bei den Natrium-Eluenten) beziehungsweise 50 mmol l^{-1} (bei den Ammonium-Eluenten) kein Analyt derart hervorgehoben. Die Markierungen wurden außerdem nur für Eluentkonzentrationen $\geq$ 0,5 mmol l^{-1} eingefügt, da die Wechsel in der Reihenfolge darunter zum Teil zu häufig auftraten, um auf dieser Grundlage verlässlich argumentieren zu können.
Bei Übereinstimmung der Reihenfolge wurden Spalten zusammengefasst und in Klammern die Konzentration vermerkt, bei denen der Analyt detektiert werden konnte, falls dies nicht bei allen Konzentrationen der Fall war. Leere Zellen weisen auf fehlende Daten hin, wenn ein Analyt innerhalb der Messreihe nicht bestimmt werden konnte. Abgekürzt wurden Hydrogenphosphat (H_xPO_4), Trichloracetat (TCA), Trifluoracetat (TFA) und Tetrafluoroborat (BF_4^-).

Tabelle 5: Elutionsreihenfolgen für Natriumcarbonat als Eluent; k *aufsteigend,* c *in mmol* l^{-1}.

c = 0,1	**c = 0,5**	**c = 1**	**c = 2**	**c = 5, 10**
Thiosulfat	H_xPO_4	H_xPO_4	H_xPO_4	H_xPO_4
H_xPO_4	Sulfat	Sulfat	Sulfat	Sulfat
Sulfat	Oxalat	Oxalat	Oxalat	Oxalat
Oxalat	**Thiosulfat**	Fluorid	Fluorid	Fluorid
Glykolat	Fluorid	Glykolat	Glykolat	Glykolat
Chlorid	Glykolat	Thiosulfat	**Thiosulfat**	Acetat
Fluorid	Chlorid	Cyanid	Acetat	Cyanid (5)
Cyanid	Bromat	**Acetat**	Cyanid	Thiosulfat
Bromat	**Cyanid**	Chlorid	**Bromat**	Chlorid
Nitrit	**Acetat**	Bromat	Chlorid	Bromat
Nitrat	Nitrit	Nitrit	Nitrit	Nitrit
Bromid	Bromid	Bromid	Bromid	Bromid
TFA	TFA	TFA	**TFA**	Azid
Acetat	Nitrat	Nitrat	Nitrat	Nitrat
Chlorat	Chlorat	Chlorat	Chlorat	TFA
Dipersulfat	Azid	Azid	**Azid**	Chlorat
Azid	**Dipersulfat**	Iodid	Iodid	Iodid
Iodid	Iodid	BF_4^-	BF_4^-	BF_4^- (10)
BF_4^-	BF_4^-	**Dipersulfat**	Thiocyanat	Thiocyanat
TCA	TCA	Thiocyanat	**Dipersulfat**	TCA
	Thiocyanat	TCA	TCA	Dipersulfat
Triflat	Triflat	Triflat	Triflat	Triflat
Tosylat	Perchlorat	Perchlorat	Perchlorat	Perchlorat
Perchlorat	Tosylat	Tosylat	Tosylat	Tosylat

Tabelle 6: Elutionsreihenfolgen für Natriumhydrogencarbonat als Eluent; k *aufsteigend,* c *in mmol* l^{-1}.

c = 0,1	**c = 0,5**	**c = 1**	**c = 2**	**c = 5**	**c = 10**
Sulfat	H_xPO_4	H_xPO_4	H_xPO_4	H_xPO_4	H_xPO_4
Oxalat	Sulfat	Sulfat	Sulfat	Sulfat	Sulfat
H_xPO_4	Oxalat	Oxalat	Oxalat	Oxalat	Oxalat
Thiosulfat	**Thiosulfat**	Fluorid	Fluorid	Fluorid	Fluorid
Fluorid	Fluorid	**Thiosulfat**	Glykolat	Glykolat	Glykolat
Glykolat	Glykolat	Glykolat	**Thiosulfat**	Cyanid	Cyanid
Chlorid	Cyanid	Cyanid	Cyanid	**Thiosulfat**	Acetat
Bromat	Chlorid	Chlorid	Acetat	Acetat	Thiosulfat
Cyanid	Bromat	Bromat	Chlorid	**Bromat**	Chlorid
Nitrit	Acetat	**Acetat**	Bromat	Chlorid	Bromat
Nitrat	Nitrit	Nitrit	Nitrit	Nitrit	Nitrit
Bromid	Bromid	Bromid	Bromid	Bromid	Bromid
Acetat	Nitrat	TFA	**TFA**	Nitrat	Nitrat
TFA	**TFA**	Nitrat	Nitrat	TFA	Azid
Chlorat	Chlorat	Chlorat	Chlorat	**Azid**	TFA
Dipersulfat	Azid	Azid	**Azid**	Chlorat	Chlorat
Iodid	**Dipersulfat**	Iodid	Iodid	Iodid	Iodid
Azid	Iodid	BF_4^-	BF_4^-	BF_4^-	BF_4^-
	BF_4^-	Dipersulfat	**Dipersulfat**	Thiocyanat	Thiocyanat
TCA	TCA	Thiocyanat	Thiocyanat	Dipersulfat	Dipersulfat
Triflat	**Thiocyanat**	TCA	TCA	TCA	TCA
Thiocyanat	Triflat	Triflat	Triflat	Triflat	Triflat
Tosylat	Perchlorat	Perchlorat	Perchlorat	Perchlorat	Perchlorat
Perchlorat	Tosylat	Tosylat	Tosylat	Tosylat	Tosylat

Tabelle 7: Elutionsreihenfolgen für Natriumtetraborat als Eluent; k *aufsteigend,* c *in mmol* l^{-1}.

c = 0,1	**c = 0,5**	**c = 1**	**c = 2**	**c = 5**	**c = 10**
Sulfat	H_xPO_4	H_xPO_4	H_xPO_4	H_xPO_4	H_xPO_4
Oxalat	Sulfat	Sulfat	Sulfat	Sulfat	Sulfat
H_xPO_4	Oxalat	Oxalat	Oxalat	Oxalat	Fluorid
Thiosulfat	**Thiosulfat**	Fluorid	Fluorid	**Fluorid**	Oxalat
Glykolat	Fluorid	Glykolat	Glykolat	Glykolat	Glykolat
Chlorid	Glykolat	**Thiosulfat**	Cyanid	Cyanid	Cyanid
Bromat	Cyanid	Cyanid	Acetat	Acetat	Acetat
Fluorid	Chlorid	Acetat	Thiosulfat	Thiosulfat	Thiosulfat
Cyanid	Bromat	Chlorid	**Bromat**	Chlorid	Chlorid
Nitrit	**Acetat**	Bromat	Chlorid	Bromat	Bromat
TFA	Nitrit	Nitrit	Nitrit	Nitrit	Nitrit
Acetat	**TFA**	Bromid	Bromid	Bromid	Bromid
Bromid	Bromid	TFA	TFA	Azid	Azid
Nitrat	Nitrat	Nitrat	Nitrat	**TFA**	Nitrat
Chlorat	Chlorat	Chlorat	Chlorat	Nitrat	TFA
Dipersulfat	Azid	Azid	**Azid**	Chlorat	Chlorat
Azid	Iodid	Iodid	Iodid	Iodid	Iodid
Iodid	**Dipersulfat**	BF_4^-	BF_4^-	BF_4^-	BF_4^-
TCA	BF_4^-	Dipersulfat	Thiocyanat	Thiocyanat	Thiocyanat
BF_4^-	**TCA**	Thiocyanat	**Dipersulfat**	TCA	TCA
Triflat	Thiocyanat	TCA	TCA	Triflat	Triflat
Thiocyanat	Triflat	Triflat	Triflat	Dipersulfat	Dipersulfat
Tosylat	Perchlorat	Perchlorat	Perchlorat	Perchlorat	Perchlorat
Perchlorat	Tosylat	Tosylat	Tosylat	Tosylat	Tosylat

Tabelle 8: Elutionsreihenfolgen für Natriumglycinat als Eluent; k *aufsteigend,* c *in mmol* l^{-1}.

c = 0,1	**c = 0,5**	**c = 1**	**c = 2**	**c = 5**	**c = 10**
Sulfat	H_xPO_4	H_xPO_4	H_xPO_4	H_xPO_4	H_xPO_4
Oxalat	Sulfat	Sulfat	Sulfat	Sulfat	Sulfat
H_xPO_4	Oxalat	Oxalat	Oxalat	Oxalat	Oxalat
Thiosulfat	Thiosulfat	**Thiosulfat**	Fluorid	Fluorid	Fluorid
Chlorid	Fluorid	Fluorid	Glykolat	Glykolat	Glykolat
Bromat	Glykolat	Glykolat	**Thiosulfat**	Cyanid	Cyanid
Fluorid	Chlorid	Cyanid	Cyanid	**Thiosulfat**	Acetat
Glykolat	Bromat	Chlorid	Chlorid	Acetat	Thiosulfat
Nitrit	**Cyanid**	Bromat	Bromat	Bromat	Chlorid
Bromid	Nitrit	Acetat	**Acetat**	**Chlorid**	Bromat
Nitrat	**Acetat**	Nitrit	Nitrit	Nitrit	Nitrit
Cyanid	Bromid	Bromid	Bromid	Bromid	Bromid
	TFA	TFA	TFA	TFA	Azid
Chlorat	Nitrat	Nitrat	Nitrat	Nitrat	TFA
Acetat	Chlorat	Chlorat	Chlorat	**Azid**	Nitrat
	Azid	Azid	**Azid**	Chlorat	Chlorat
Iodid	**Dipersulfat**	Iodid	Iodid	Iodid	Iodid
Azid	Iodid	BF_4^-	BF_4^-	BF_4^-	BF_4^-
TCA	BF_4^-	Dipersulfat	Dipersulfat	Thiocyanat	Thiocyanat
Triflat	TCA	TCA	**Thiocyanat**	TCA	TCA
BF_4^-	Thiocyanat	**Thiocyanat**	TCA	**Dipersulfat**	Triflat
Thiocyanat	Triflat	Triflat	Triflat	Triflat	Dipersulfat
Tosylat	**Tosylat**	Perchlorat	Perchlorat	Perchlorat	Perchlorat
Perchlorat	Perchlorat	Tosylat	Tosylat	Tosylat	

Tabelle 9: Elutionsreihenfolgen für Ammoniumcarbonat als Eluent; k *aufsteigend,* c *in mmol* l^{-1}.

c = 0,1	**c = 0,5**	**c = 1**	**c = 2**	**c = 5**	**c = 10, 20, 30, 40, 50**
Thiosulfat	H_xPO_4	H_xPO_4	H_xPO_4	**Sulfat**	H_xPO_4
H_xPO_4	**Thiosulfat**	Sulfat	Sulfat	H_xPO_4	Sulfat
Sulfat	Sulfat	Glykolat	Glykolat	Glykolat	Glykolat
Glykolat	Glykolat	Thiosulfat	**Thiosulfat**	Acetat	
Acetat	Acetat	Acetat	Acetat	Thiosulfat	Thiosulfat
Bromat	Bromat	Bromat	Bromat	Bromat	Bromat
Nitrat	Nitrat	Bromid	Bromid	Bromid	Bromid
Bromid	**Bromid**	Nitrat	Nitrat	Nitrat	Nitrat
Chlorat	Chlorat	Chlorat	Chlorat	Chlorat	Chlorat
Dipersulfat	TFA	TFA	TFA	TFA	TFA
TFA	**Dipersulfat**	Iodid	Iodid	Iodid	Iodid
Iodid	Iodid	**Dipersulfat**	BF_4^-	BF_4^-	BF_4^-
BF_4^-	BF_4^-	BF_4^-	**Dipersulfat**	Thiocyanat	Thiocyanat
TCA	Thiocyanat	Thiocyanat	Thiocyanat	Dipersulfat	Dipersulfat
Triflat	**TCA**	Triflat	Triflat	Triflat	Triflat
Perchlorat	Triflat	TCA	TCA	TCA	TCA
Thiocyanat	Perchlorat	Perchlorat	Perchlorat	Perchlorat	Perchlorat
Tosylat	Tosylat	Tosylat	Tosylat	Tosylat	Tosylat

Tabelle 10: Elutionsreihenfolgen für Ammoniumhydrogencarbonat als Eluent; k *aufsteigend,* c *in mmol* l^{-1}.

c = 0,1	**c = 0,2, 0,5**	**c = 1**	**c = 2, 5**	**c = 10, 20, 50**
Thiosulfat	**Sulfat**	H_xPO_4	H_xPO_4	H_xPO_4
H_xPO_4	H_xPO_4	Sulfat	Sulfat	Sulfat
Sulfat	Glykolat	Glykolat	Glykolat	Glykolat
Glykolat	Acetat	Acetat	Acetat	Acetat
Acetat	Thiosulfat	Thiosulfat	Thiosulfat	Thiosulfat
Bromat	Bromat	Bromat	Bromat	Bromat
Bromid	Bromid	Bromid	Bromid	Bromid
Nitrat	Nitrat	Nitrat	Nitrat	Nitrat
TFA	TFA	**TFA**	Chlorat	Chlorat
Dipersulfat	Chlorat	Chlorat	TFA	TFA
Chlorat	Dipersulfat	**Dipersulfat**	Iodid	Iodid
Iodid	Iodid	Iodid	BF_4^-	BF_4^-
BF_4^-	BF_4^-	BF_4^-	**Dipersulfat**	Thiocyanat
Thiocyanat	Thiocyanat	Thiocyanat	Thiocyanat	Dipersulfat
Triflat	TCA	TCA	TCA	TCA
TCA	Triflat	Triflat	Triflat	Triflat
Perchlorat	Perchlorat	Perchlorat	Perchlorat	Perchlorat
Tosylat	Tosylat	Tosylat	Tosylat	Tosylat

Tabelle 11: Elutionsreihenfolgen für Ammoniumacetat als Eluent; k *aufsteigend,* c *in mmol* l^{-1}*. Zu den abweichenden Werten für* c *siehe Kapitel 7.3.2.*

c = 0,3	**c = 0,6**	**c = 1,2**	**c = 3**	**c = 6, 12, 30**
Sulfat	Sulfat	Sulfat	**Sulfat**	H_xPO_4
H_xPO_4	H_xPO_4	H_xPO_4	H_xPO_4	Sulfat
Glykolat	Glykolat	Glykolat	Glykolat	Glykolat
Thiosulfat	Thiosulfat	Thiosulfat		Thiosulfat (12, 30)
			Bromat	Bromat
Bromid	Bromid	Bromid	Bromid	Bromid
Nitrat	Nitrat	Nitrat	Nitrat	Nitrat
Chlorat	Chlorat	Chlorat	Chlorat	Chlorat
TFA	TFA	TFA	TFA	TFA
BF_4^-	BF_4^-	BF_4^-	$\mathbf{BF_4^-}$	Iodid (6, 30)
Iodid		Iodid	Iodid	BF_4^-
Thiocyanat	Thiocyanat	Thiocyanat	Thiocyanat	Thiocyanat (6, 12)
Triflat	TCA	**Triflat**	TCA	TCA
TCA	**Triflat**	TCA	Triflat	Triflat
Perchlorat	Perchlorat	Perchlorat	Perchlorat	Perchlorat
Tosylat	Tosylat	Tosylat	Tosylat	Tosylat (6, 12)

1) Einfluss der Eluentkonzentration auf die Elutionsreihenfolge

Innerhalb keiner der sieben untersuchten Eluentspezies bleibt die Elutionsreihenfolge über den gesamten jeweiligen Konzentrationsbereich erhalten.

Es treten einzelne Veränderungen auf, die nur einen Analyten betreffen, wie bereits in der ersten Übersicht (Tabelle 5, Seite 81) für Natriumcarbonat zu sehen ist. Bei diesem Eluenten eluiert Bromat stets nach Chlorid, außer bei 2 mmol l^{-1}, hier eluiert Bromat direkt vor Chlorid. Zwischen diesen beiden Analyten besteht jedoch in den Systemen mit Natrium-Eluenten (Chlorid wurde mit den Ammonium-Eluenten an der ESI-MS-Anlage nicht gemessen) so gut wie keine Diskriminierung, was sich in nahezu identischen Retentionszeiten äußert.
Diese und vergleichbare Veränderungen müssen daher nicht unbedingt ein Hinweis auf eine veränderliche Selektivität sein. Sie treten häufig da auf, wo durch sehr nah beieinander liegende Retentionszeiten die Unterschiede bei der Einzelbestimmung der Analyten nicht mehr mit genügender Genauigkeit festgestellt werden konnten und mögliche zufällige Fehler einen sichtbaren Einfluss bekamen, oder bei geringen Eluentkonzentrationen, wo es zu größeren Abweichungen auch innerhalb der Mehrfachbestimmungen kam. Zu den Analyten mit einzelnen Auffälligkeiten gehören Fluorid, Chlorid, Tosylat, Bromid, Trichloracetat, Triflat und Tetrafluoroborat. Ebenfalls nur einzelne Wechsel, aber bei mehreren Eluentspezies, treten bei den Analyten Bromat, Cyanid und Sulfat auf.

Anders stellt sich die Situation für einige Analyten dar, die bei nahezu allen Eluenten eine veränderliche Position besitzen und die dabei bei dem kleineren Teil der Eluentspezies nur einzelne Wechsel in der Reihenfolge zeigen, beim größeren Teil dagegen eine konsequente Verschiebung zu höheren oder niedrigeren Positionen erfahren. Für diese Analyten wird im Folgenden eine Zusammenfassung gegeben:

Thiosulfat zeigt mit steigender Eluentkonzentration bei allen Natrium-Eluenten und Ammoniumcarbonat mindestens zwei Positionswechsel zu höheren Retentionszeiten.
Azid wurde nur mit den Natrium-Eluenten untersucht und zeigt hier mit steigender Eluentkonzentration eine Verschiebung zu niedrigeren Positionen in der Elutionsreihenfolge, das heißt zu kürzeren Retentionszeiten.
Thiocyanat zeigt bei den Natrium-Eluenten Unregelmäßigkeiten und eine Tendenz zu niedrigeren Positionen bei höherer Eluentkonzentration, ebenso wie **Acetat**. Bei den Ammonium-Eluenten sind beide stabil in ihrer Positionierung.
Trifluoracetat zeigt bei Natriumcarbonat und Ammoniumhydrogencarbonat jeweils einen Positionswechsel, bei Natriumhydrogencarbonat schwankt sie, und bei Natriumtetraborat wandert seine Position mit steigender Eluentkonzentration zu höherer Stellung.
Dipersulfat ist den deutlichsten Verschiebungen unterworfen. Mit Ammoniumacetat konnte es nicht oder nur äußerst lückenhaft nachgewiesen werden. Bei allen anderen Eluenten jedoch treten mindestens zwei Wechsel der Position in der Elutionsreihenfolge auf, ausnahmslos zu höheren Retentionszeiten mit höherer Eluentkonzentration.

2) Normierung des Retentionsverlaufs

Die beiden halogenierten Acetat-Derivate zeigen in der Darstellung innerhalb jeder Eluentspezies eine stabile Positionierung in der Elutionsreihenfolge, allerdings ist es möglich, dass dennoch eine Verschiebung stattfindet, die innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches nicht zu einem Wechsel in der Reihenfolge führt, sondern nur durch die Betrachtung einer relativen Retentionsveränderung oder Selektivität zum Vorschein kommt.
Um dieser Frage nachzugehen wurde der folgende Ansatz gewählt: für den dafür am besten geeigneten Datensatz von Ammoniumcarbonat (größter Konzentrationsbereich mit den meisten Datenpunkten) wurden an den Reihen der Retentionsfaktoren zwei

Rechenschritte vorgenommen, mit dem Ziel, eine Möglichkeit zu schaffen, den Verlauf der Datenreihen und ihre Form visuell vergleichen zu können.

Im ersten Schritt wurden alle Retentionsfaktoren eines Analyten mit Ammoniumcarbonat als Eluent auf den Retentionsfaktor bei der höchsten Eluentkonzentration normiert. Damit wurden die zum Teil Größenordnungen betragenden Unterschiede aufgehoben und die Daten in den selben Wertebereich gebracht. Eine weitere Rechenoperation diente der Entzerrung der entstehenden Grafik entlang der y-Achse: alle Datenreihen wurden auf den Startpunkt (0|0) gesetzt, der erste y-Wert (ursprünglich k bei Reinstwasser als Eluent) also von allen anderen y-Werten eines Analyten abgezogen. Dabei wird folgendes Bild erhalten:

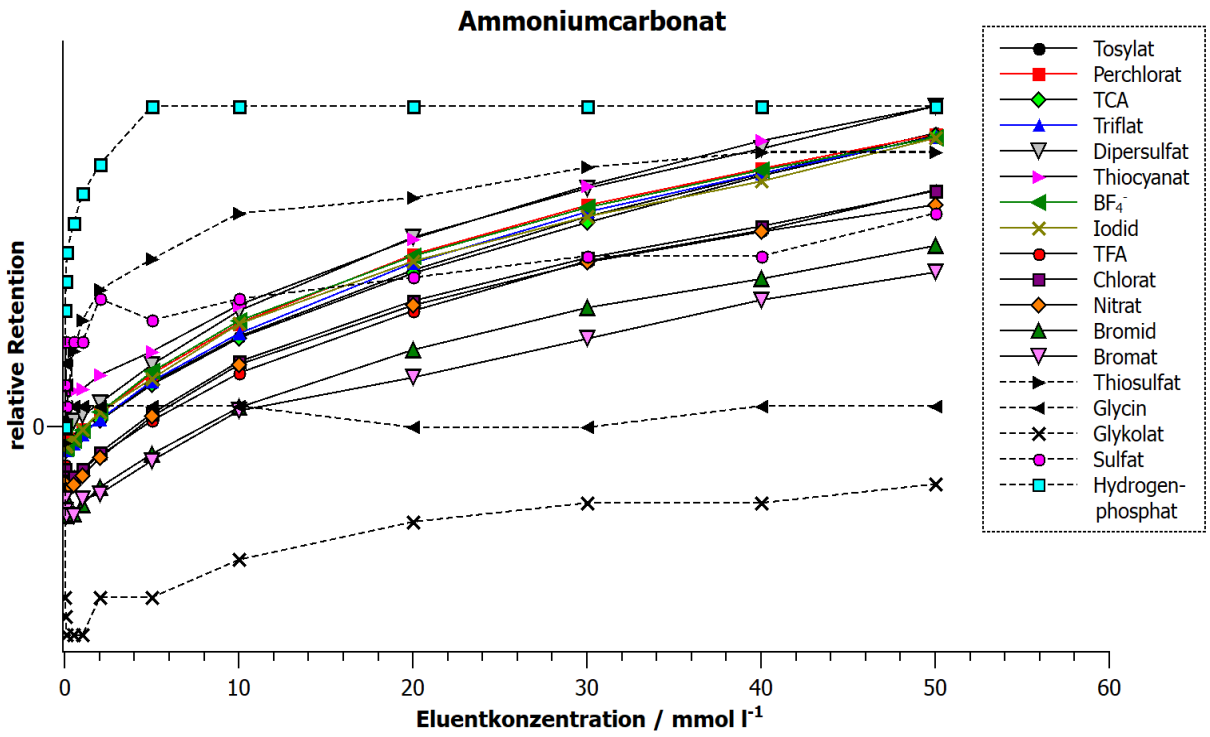


Abbildung 43: Normierter Verlauf der Retention mit der Konzentration von Ammoniumcarbonat als Eluent.

Durch die Hervorhebung mit durchgezogenen und durchbrochenen Linien ist rasch zu erkennen, dass ein großer Teil der Analyten einen sehr gleichförmigen Verlauf der Datenreihe besitzt, während einzelne diesem nicht entsprechen. Dabei ist in manchen Fällen davon auszugehen, dass durch die sehr niedrige Retention der betreffenden

Analyten deren Unstetigkeit sich in dieser Darstellung extrem deutlich zeigt, beispielsweise bei Glykolat (unterste Reihe mit Diagonalkreuzen). Das abweichende Verhalten von Glycin hängt möglicherweise mit seinem Status als neutraler, zwitterionischer Analyt zusammen (schwarze linksgerichtete Dreiecke).

Bei den dargestellten mehrfach geladenen Analyten Hydrogenphosphat, Sulfat und Thiosulfat könnte die Abweichung der Datenverläufe durch die Unsicherheit in der Bestimmung der insgesamt extrem geringen Retention zustande kommen. Auffällig ist jedoch ihre Gemeinsamkeit: im Vergleich zu den anderen Analyten zeigen sie einen steileren Verlauf der Datenpunkte im niedrigen und ein flacheren bis fast konstanten Verlauf im hohen Konzentrationsbereich des Eluenten.

Ohne die oben diskutierten 5 Analyten ergibt sich folgendes Bild.

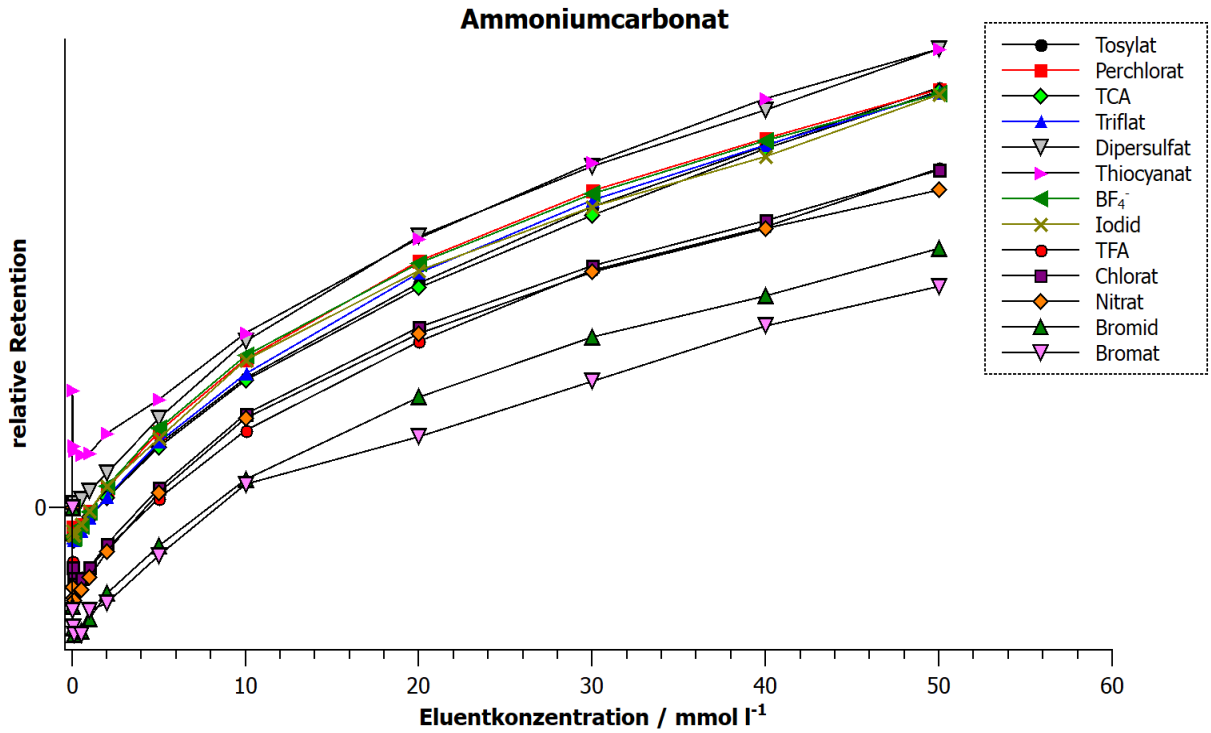


Abbildung 44: Normierter Verlauf der Retention mit der Konzentration von Ammoniumcarbonat als Eluent; gekürzt.

Die Verlaufsform der verbliebenen 13 Analyten ist nahezu identisch. Durch die Normierung wird das fächerförmige Auseinanderstreben, wie es noch in den Abbildungen der unverarbeiteten Daten (Abb. 32 bis 35, Seiten 73 und 74) zu sehen war, unterdrückt, und die Ähnlichkeit der Verläufe tritt klar heraus. Die normierten Werte dieser Analyten scheinen dem selben, gesetzmäßigen Einfluss der Eluentkonzentration zu folgen.

Für den Anwender eines vergleichbaren Systems wird es dadurch schwierig, eine Analyse einer Mischprobe ohne Einschränkungen durchzuführen. Bei niedriger Eluentkonzentration ist Koelution zu erwarten; bei hoher Eluentkonzentration kommt es zu extrem langen Retentionszeiten; und bei Anwendung eines Konzentrationsgradienten wird das System instabil, da die zur Equilibrierung benötigte Zeit nicht gegeben ist.

3) Hohe Aufspaltung der Retentionszeiten

Bei den Daten für die Ammonium-Eluenten lässt sich durch den größeren Konzentrationsbereich feststellen, dass die Aufspaltung der Retentionszeiten nicht gleichmäßig ist, sondern es zu einer Paar- und Gruppenbildung kommt, was gerade im hohen Retentionsbereich gut zu beobachten ist.
Bei der Betrachtung dieser Gruppen muss mit einbezogen werden, dass, verglichen mit den Daten der Natrium-Eluenten, die Analyten mit niedrigem Molekulargewicht in der Auswahl fehlen und es möglicherweise dadurch zu Lücken kommt. Jedoch zeigen gerade diese leichten Analyten meist auch eher eine geringe Retention, daher können die zwölf Analyten mit der höchsten Retention in dieser Hinsicht gut betrachtet werden. Für diese liegen von beiden Anlagen Daten vor, wenn auch für unterschiedliche Konzentrationsbereiche.

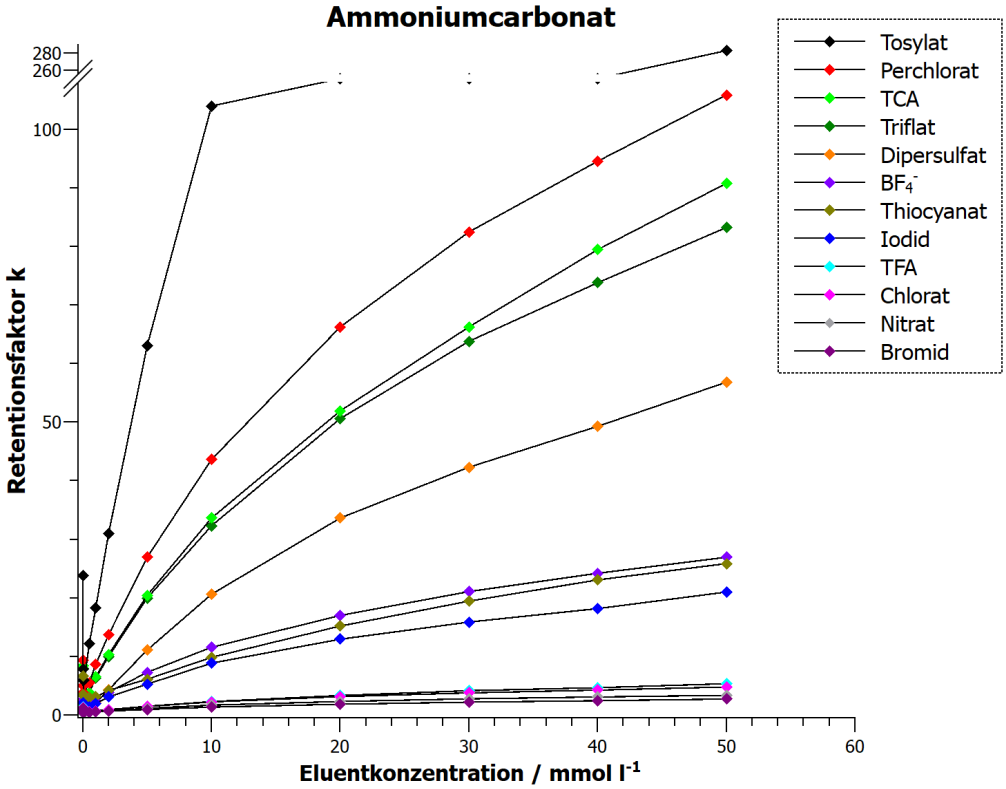


Abbildung 45: Retention der zwölf am stärksten retardierten Analyten gegen die Konzentration von Ammoniumcarbonat-Eluent zur Veranschaulichung der Gruppenbildung.

Die mit Abstand höchste Retention zeigt Tosylat, welches mit Ammoniumcarbonat (ebenso wie mit Ammoniumhydrogencarbonat) bei einer Konzentration von 50 mmol l^{-1} Retentionsfaktoren von fast 300 erreicht. Perchlorat, Trichloracetat und Triflat bilden die nach Tosylat am stärksten retardierte Gruppe von Analyten. Dipersulfat setzt sich deutlich von dieser wie auch von der nachfolgenden Gruppe mit geringerer Retention ab. Diese besteht aus Thiocyanat, Tetrafluoroborat und Iodid, und darauf folgend jeweils paarweise Trifluoracetat und Chlorat sowie Nitrat und Bromid.

Die selbe Gruppenbildung ist bei allen sieben untersuchten Eluenten zu bemerken. Mit dieser Übereinstimmung zeigt sich erneut, dass die Eluentspezies die Selektivität des Systems nicht wesentlich beeinflusst. Die Ursache für die Gruppierung kann vermutlich in individuellen Eigenschaften der Analyten gefunden werden. Die stark retardierten Analyten sind alle entweder sehr groß oder sehr unsymmetrisch, oder

beides. Eine Besonderheit stellt Dipersulfat dar, andere zweifach negativ geladene Analyten eluieren sehr viel früher.
In einem folgenden Kapitel wird ein Zusammenhang zwischen der Elutionsreihenfolge und bestimmten, thermodynamischen Analyteigenschaften hergestellt (Kap. 5.2.7). Die hier beschriebene Paar- und Gruppenbildung ist damit eng verknüpft, trotzdem soll an dieser Stelle folgende Einschätzung bereits vorweggenommen werden: während für die Elutionsreihenfolge angesichts ihrer Konstanz vermutlich eine einzelne Eigenschaft ausschlaggebend ist, dürfte die Kombination einer ganze Reihe von Eigenschaften dafür verantwortlich sein, dass zwei oder mehrere Analyten über die gesamte Variation von Eluentspezies und -konzentration hinweg auffällig ähnliche Retentionszeiten aufweisen. Die Paare Trichloracetat/Triflat und Tetrafluoroborat/ Thiocyanat sind hierfür Beispiele, und es ist für beide nicht auf den ersten Blick ersichtlich, welche Gemeinsamkeiten die in Abbildung 45 sichtbaren, eng beieinander liegenden Verläufe der Retentionsfaktoren verursachen.

4) Zusammenhang zwischen der Elutionsreihenfolge und der HOFMEISTER-Reihe

Für etwa die Hälfte der untersuchten Analyten gilt eine über die untersuchten Eluenten nahezu konstante Elutionsreihenfolge. Diese lautet mit steigender Retention:

Hydrogenphosphat – Sulfat – Glykolat – Bromat –
Bromid – Nitrat – Chlorat – Iodid – Tetrafluoroborat –
Trichloracetat – Triflat – Perchlorat – Tosylat.

Anhand dieser 13 Anionen soll der Frage nachgegangen werden, welches die ausschlaggebenden Eigenschaften sind, die der Elutionsreihenfolge und der Gruppenbildung innerhalb dieser Reihenfolge zugrunde liegen.

Dabei stößt man rasch auf ein schon seit über einem Jahrhundert bekanntes und bisher nicht durch eine stichhaltige Erklärung greifbares Phänomen. Nach Vorarbeiten von LEWITH untersuchte FRANZ HOFMEISTER systematisch eine Auswahl von Salzen bezüglich ihrer Fällungswirkung auf die wasserlöslichen Bestandteile von Hühnereiweiß.[90,91] Entsprechend der zur Fällung nötigen Konzentration sortiert, ergab sich bei gleichem Kation stets dieselbe Reihenfolge der Anionen, ebenso bei gleichem Anion dieselbe Reihenfolge der Kationen. Diese nach ihm benannten HOFMEISTER-Reihen sind seither vielfach auch in anderen Zusammenhängen bestätigt worden, und ihre Ursache wird in Eigenschaften wie Hydratisierungsenthalpien oder der Polarisierbarkeit der Anionen vermutet.[92–94]

Die HOFMEISTER-Reihe der Anionen:[74]

Carbonat – Sulfat – Hydrogenphosphat – Thiosulfat –
Dihydrogenphosphat – Fluorid – Bromat – Acetat – Chlorid –
Chlorat – Bromid – Nitrat – Iodid – Perchlorat – Thiocyanat.

Ihr Auftreten in der Chromatographie mit zwitterionischer Funktionalisierung ist insofern plausibel, da die typischen Bedingungen hier erfüllt sind: eine zwitterionische, polymere Struktur liegt in einem wässrigen System vor und wird unter gleichbleibenden Bedingungen nacheinander mit einer Auswahl ionischer Spezies konfrontiert. Die in der vorliegenden Arbeit beobachteten Effekte bei der Retention diverser Anionen beruhen also möglicherweise auf ähnlichen Wechselwirkungen, wie die von HOFMEISTER beobachtete Veränderung der Löslichkeit von Proteinen durch die Anwesenheit derselben Anionen. In einem späteren Kapitel soll die Auswertung der Ergebnisse im Hinblick auf einen Zusammenhang zwischen der Elutionsreihenfolge und bestimmten Eigenschaften der Analyten weiter vertieft werden (Kap. 5.2.7).

5.2.4 Diskussion der Retention in Abhängigkeit von der Eluentspezies

5.2.4.1 Elutionsreihenfolgen

Die Tabellen 5 bis 11 (ab Seite 81) zeigten die Elutionsreihenfolgen innerhalb einer Eluentspezies mit steigender Eluentkonzentration. Im Folgenden sollen die Elutionsreihenfolgen verglichen werden, wie sie bei gleicher Konzentration des Eluenten und Variation der Eluentspezies auftraten.

Tabelle 12 zeigt nebeneinander alle Elutionsreihenfolgen, wie sie für die einzelnen Eluentspezies bei etwa 10 mmol l^{-1} gefunden wurden (durch eine Abweichung der Ammoniumacetat-Konzentration entspricht die Reihenfolge hier der bei etwa 12 mmol l^{-1}, vgl. dazu Kap. 7.3.2 im Experimentalteil).
Durch Fettdruck markiert wurden in dieser Tabelle die Analyten, deren Position sich bei dieser Eluentspezies auffällig unterscheidet von der beim überwiegenden Teil der Eluenten. Grau hinterlegte Zellen weisen auf eine Veränderlichkeit der Position dieses Analyten innerhalb der Eluentspezies und dieses Konzentrationsbereiches hin. Unterschiede zu anderen Eluentspezies haben an dieser Stelle also nur wenig Aussagekraft. Ein Beispiel findet sich im Fall des Dipersulfat mit Natriumglycinat als Eluent.

Tabelle 12: Elutionsreihenfolgen aller Spezies bei einer Eluentkonzentration von etwa 10 mmol l^{-1}.

Natrium-Eluenten				**Ammonium-Eluenten**		
Carbonat	Hydrogen-carbonat	Tetraborat	Glycinat	Carbonat	Hydrogen-carbonat	Acetat
H_xPO_4	H_xPO_4	H_xPO_4	H_xPO_4	H_xPO_4	H_xPO_4	H_xPO_4
Sulfat	Sulfat	Sulfat	Sulfat	Sulfat	Sulfat	Sulfat
Oxalat	Oxalat	Fluorid	Oxalat			
Fluorid	Fluorid	Oxalat	Fluorid			
Glykolat	Glykolat	Glykolat	Glykolat	Glykolat	Glykolat	Glykolat
Acetat	Acetat	Acetat	Acetat		Acetat	
Thiosulfat	Thiosulfat	Thiosulfat	Thiosulfat	Thiosulfat	Thiosulfat	Thiosulfat
Chlorid	Chlorid	Chlorid	Chlorid			
Bromat	Bromat	Bromat	Bromat	Bromat	Bromat	Bromat
Nitrit	Nitrit	Nitrit	Nitrit			
Bromid	Bromid	Bromid	Bromid	Bromid	Bromid	Bromid
Azid	Azid	Azid	Azid			
Nitrat	Nitrat	Nitrat	**TFA**	Nitrat	Nitrat	Nitrat
TFA	TFA	TFA	Nitrat	Chlorat	Chlorat	Chlorat
Chlorat	Chlorat	Chlorat	Chlorat	TFA	TFA	TFA
Iodid	Iodid	Iodid	Iodid	Iodid	Iodid	
BF_4^-	BF_4^-	BF_4^-	BF_4^-	**Thio-cyanat**	BF_4^-	BF_4^-
Thiocyanat	Thiocyanat	Thiocyanat	Thiocyanat	BF_4^-	Thiocyanat	Thiocyanat
TCA	**Di-persulfat**	TCA	TCA	Dipersulfat	Dipersulfat	
Dipersulfat	TCA	Dipersulfat	Triflat	Triflat	TCA	TCA
Triflat	Triflat	Triflat	Dipersulfat	**TCA**	Triflat	Triflat
Perchlorat	Perchlorat	Perchlorat	Perchlorat	Perchlorat	Perchlorat	Perchlorat
Tosylat	Tosylat	Tosylat		Tosylat	Tosylat	Tosylat

Bei den wenig retardierten Analyten Hydrogenphosphat, Sulfat, Oxalat, Fluorid und Glykolat sowie bei Bromat und Chlorid sind die Retentionsfaktoren der Analyten nahezu identisch, weshalb Verschiebungen in der Reihenfolge in diesen Fällen nicht markiert sind.
Insgesamt ist eine sehr gute Konstanz der Positionen im Vergleich der Eluenten zu beobachten: nur vier der über 140 Einträge in Tabelle 12 sind als bei einem Eluenten auftretende Ausreißer einzustufen (Fettdruck). Somit kann für die untersuchten Eluenten festgehalten werden, dass weder durch die Eluentspezies (Tabelle 12) noch durch deren Konzentration (Tabellen 5 bis 11 ab Seite 81) eine grundlegende Beeinflussung der Selektivität des Systems stattfindet. Stärkere oder schwächere Retention ist überwiegend nur von der Ionenstärke und nicht von der Art der enthaltenen Ionen abhängig, wobei die für k erreichten Absolutwerte erst in einem später folgenden Abschnitt behandelt werden sollen. Ein Wechsel der Eluentspezies hat jedenfalls auf keinen der Analyten eine besondere und individuelle Auswirkung.

In Tabelle 12 durch Unterstreichung hervorgehoben wurden zwei Analytpaare, deren Reihenfolge sich möglicherweise in Abhängigkeit vom im Eluent vorhandenen Kation umkehrt. Bei den Natrium-Eluenten wird Chlorat stets stärker retardiert als Trifluoracetat, bei den Ammonium-Eluenten ist es konsequent umgekehrt. Das zweite Paar aus Dipersulfat und Trichloracetat zeigt das gleiche Verhalten, nicht konsequent und mit fehlenden Daten für Dipersulfat mit Ammoniumacetat als Eluent, aber dennoch erkennbar.
Interessanterweise handelt es sich bei jeweils einem der beiden Partner um ein Essigsäure-Derivat, welches seine Position auch in die gleiche Richtung verändert: Trifluoracetat vor Chlorat und Trichloracetat vor Dipersulfat bei den Natrium-Eluenten, jeweils danach bei den Ammonium-Eluenten. Für das underivatisierte Acetat und Ammoniumcarbonat fehlen die Retentionsdaten für die betrachtete Eluentkonzentration. Auf der Grundlage der Daten in Tabelle 12 lässt sich kein Wechsel der Reihenfolge von Acetat und den umliegenden Analyten feststellen. Allerdings konnte im vorherigen Abschnitt gezeigt werden (Tabellen 5 bis 8 ab Seite

81), dass innerhalb der Natrium-Eluentspezies Acetat die Besonderheit aufwies, mit sinkender Konzentration immer weiter nach hinten zu wandern, also zu höheren Retentionszeiten. Dagegen bleibt seine Position bei den Ammonium-Eluenten stabil (Tabellen 7 und 8 ab Seite 83), zwar nur innerhalb der an der ESI-MS-Anlage untersuchten Analytauswahl, dabei aber jedenfalls in einem Bereich, der bei den Natrium-Eluenten durch Acetat überstrichen wurde.

5.2.4.2 Relative Elutionskraft der Eluentspezies

Die Absolutwerte der Retentionsergebnisse lassen sich für die Analyten in Abhängigkeit von der Eluentspezies nur in ihrer Größenordnung vergleichen. Im Folgenden wird hierfür die Retention von Tosylat bei einer Konzentration der sieben Eluentspezies von etwa 10 mmol l^{-1} betrachtet.
Für zwei Eluenten liegen keine Messwerte für Tosylat vor, daher werden für diese ersatzweise anhand der Abbildungen 29 und 39 (Seiten 72 und 76) visuelle Abschätzungen vorgenommen (in Tabelle 13 mit Sternchen (*) markiert). Mit Natriumglycinat konnte Tosylat bei 10 mmol l^{-1} nicht detektiert werden, anhand einer Extrapolation der Daten der niedrigeren Konzentrationen kann ein Retentionsfaktor von ungefähr 40 erwartet werden. Aufgrund einer Anpassung der Konzentrationen der Ammoniumacetat-Eluenten (vgl. Kap. 7.3.2) liegen für 10 mmol l^{-1} ebenfalls keine Daten vor, hier lässt sich für Tosylat ein Retentionsfaktor von etwa 260 abschätzen. Im Vergleich zu den anderen Eluenten (Retentionsfaktoren zwischen 63 und 104) fallen diese als besonders niedrig beziehungsweise hoch aus der Reihe.

Tabelle 13: Retentionsfaktoren für Tosylat bei einer Eluentkonzentration von etwa 10 mmol l^{-1}.

Natriumcarbonat	87	Ammoniumcarbonat	104
Natriumhydrogencarbonat	63	Ammoniumhydrogencarbonat	97
Natriumtetraborat	85		
Natriumglycinat	40*	Ammoniumacetat	260*

Die Abweichungen der beiden auffälligen Spezies sollten nicht überinterpretiert werden. Zum einen handelt es sich genau um die beiden Eluenten, für die die zum Vergleich herangezogenen Werte grafisch ermittelt werden mussten. Zum anderen wurde für genau diese beiden eine Stammlösung hergestellt, aus der die Eluenten verdünnt wurden, anstatt mit Einwaagen fester Substanzen zu arbeiten (vgl. Kap. 7.2.2 und 7.3.2). In Anbetracht der im Allgemeinen herrschenden Übereinstimmung und der Größenordnung der Unterschiede (Faktor 2 bis 3) sind sie dennoch bemerkenswert.

Bei einer Argumentation über die nominellen Konzentrationen der Eluenten sollte nicht außer Acht gelassen werden, dass durch die unterschiedliche Stöchiometrie der Salze die molare Konzentration in der Lösung nicht gleichbedeutend ist mit der Ionenkonzentration beziehungsweise der Ionenstärke. Diese sollte für die hier verwendeten Spezies Natriumcarbonat und Ammoniumcarbonat deutlich höher sein als für die anderen, auch unter Vernachlässigung der Dissoziationsstärke, da sie pro Formeleinheit jeweils drei Ionen mit insgesamt höherer Ladung enthalten anstelle von zwei einfach geladenen. Zur Berechnung kann die einfache Formel für die Ionenstärke I verwendet werden, welche Konzentration c und Ladung z der einzelnen Teilchensorten i einbezieht:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \qquad 20$$

An der Gleichung ist ersichtlich, dass unter der Annahme vollständiger Dissoziation die Ionenstärke bei Salzen der Stöchiometrie 1:1 gleich der eingesetzten Konzentration ist und bei einer Stöchiometrie von 2:1 der dreifachen eingesetzten Konzentration entspricht. Die durch Autoprotolyse vorhandenen und durch die pH-Aktivität der Ionen entstehenden Hydronium- und Hydroxid-Ionen sind aufgrund ihrer geringen Konzentration bei der Bestimmung von *I* zu vernachlässigen.
Natriumtetraborat ist an dieser Stelle als Sonderfall zu betrachten, da das Tetraborat-Anion in wässriger Lösung der Hydrolyse zu anderen ionischen oder neutralen Spezies unterliegt, die dann abhängig von Konzentration und pH-Wert nebeneinander vorliegen, etwa als Borate wie $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ oder $[B_3O_3(OH)_4]^-$, als Borsäure $B(OH)_3$ oder Tetrahydroxyborat $[B(OH)_4]^-$.[95] Die Werte in Tabelle 13 lassen allerdings auch bei den Carbonat- und Hydrogencarbonat-Eluenten keine entsprechende Gruppierung erkennen.

Eine wichtige Einfluss nehmende Größe ist der pH-Wert der Lösungen, der sich ergibt durch die Wirkung der verwendeten Spezies als Säure oder Base. Anhand der rechnerisch ermittelten Werte sind jedoch ebenfalls keine Parallelen zu Tabelle 13 zu erkennen, wobei die den Berechnungen zugrunde liegenden Näherungen möglicherweise nicht zu exakten Ergebnissen führen (siehe entsprechender Abschnitt dazu im Anhang).

Berechnete pH-Bereiche der Eluenten:

- Natriumcarbonat 9,7 bis 11,2
- Natriumhydrogencarbonat 8,3
- Natriumtetraborat 9,0 bis 10,5
- Natriumglycinat 9,4 bis 10,9

- Ammoniumcarbonat 9,8
- Ammoniumhydrogencarbonat 8,3
- Ammoniumacetat 7

Von einigen der hergestellten Lösungen wurden während der Arbeit die pH-Werte gemessen:

Tabelle 14: Erwartete und tatsächliche pH-Werte einiger Eluent-Lösungen.

Eluent	**Konzentration** / [mmol l^{-1}]	**pH-Wert (gemessen)**	**pH-Wert (erwartet)**
Ammoniumcarbonat	10	9,18	9,79
Natriumhydrogencarbonat	10	8,73	8,34
Natriumglycinat	10	10,75	10,39
Ammoniumcarbonat	50	9,26	9,79
Ammoniumhydrogencarbonat	50	8,29	8,34
Natriumglycinat	50	11,39	11,24
Natriumcarbonat	10	10,78	11,17
	5	10,58	11,01
	1	8,14	10,67
	0,5	8,60	10,51
	0,1	7,65	10,17
	0,05	7,62	10,01
	0,01	7,5	9,67

An den in Tabelle 14 aufgeführten Werten ist zum Teil eine hohe Diskrepanz zwischen den berechneten und den gemessenen Werten zu erkennen. Die Ursache hierfür kann in der Berechnung und den dabei verwendeten Näherungen, Verunreinigungen, der Herstellung der Lösungen sowie in Ungenauigkeiten während der Messung liegen, insbesondere bei den geringen Konzentrationen.

Der Einfluss des pH-Wertes im verwendeten ZIC-System innerhalb des weiten Bereiches (von pH 7 bis etwa pH 11,5) wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter

untersucht. Durch die Wahl passender Eluentsalze ließe sich der pH-Wert des Systems weiter ins Saure verschieben, besonders würden sich hier die volatilen und damit für eine ESI-MS-Anlage geeigneten Ammonium-Salze (Nitrat, Formiat oder Oxalat) anbieten. Zur besseren Kontrolle ließe sich auch ein Gradienten-System aus zwei Komponenten entwerfen, bei dem die Ionenstärke oder der pH-Wert nach jeder Messreihe graduell verändert würden. Die Eignung der stationären Phase für einen solchen Aufbau sollte dabei kritisch überprüft werden.

5.2.4.3 Ergebnisse aus einem vorherigen Forschungspraktikum zur Variation des Eluent-Kations

In einem früheren, selbst durchgeführten Forschungsprojekt wurde auf einer Sulfobetain-funktionalisierten Säule untersucht, ob die Variation des Eluent-Kations innerhalb der Alkali-Gruppe bei einem ZIC-System mit Carbonat-Eluenten eine messbare Auswirkung hat, so wie es für die HILIC bereits beschrieben wurde.[96] Den Modellen der bi-EDL und DONNAN-Membran zufolge sollte der Wechsel des Kations einen deutlichen Einfluss auf die Retentionseigenschaften des Systems haben, da die zentralen Charakteristika der stationären Phase durch den Aufbau der Ionen-Wolken beziehungsweise -Schichten aus einer anderen Spezies verändert werden.

Verwendet wurde für den Versuch ein ebenfalls in der Arbeitsgruppe SEUBERT hergestelltes, mit poly-Sulfobetainmotiven funktionalisiertes Material, bei dem aufgrund der während der Funktionalisierung verwendeten Reagenzien im hier nicht dargestellten, sehr niedrigen Konzentrationsbereich der Carbonat-Eluenten Anionenaustausch als dominierender Retentionsmechanismus auftrat. Bei höherer Konzentration zeigte das Material das in dieser Arbeit beschriebene ZIC-Verhalten, wie in der folgenden Grafik zu sehen ist.

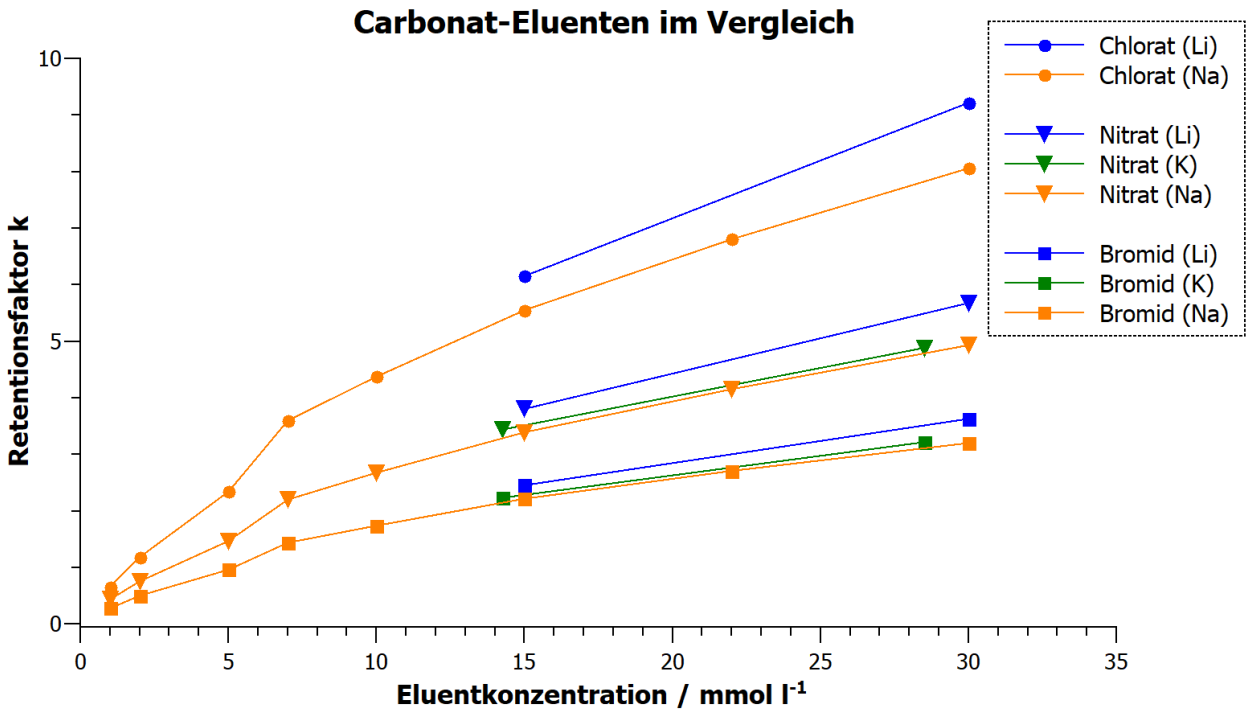


Abbildung 46: Variation des Eluent-Kations (Ergebnisse aus Forschungspraktikum).

Säule: DSMA, 100 x 4 mm, Grundpolymer KLP120 (Cl^-: 0,71 %), nach Funktionalisierung DSMA_1 (1,24 % N (885 µmol g^{-1}), 2,47 % S (770 µmol g^{-1}).

Messbedingungen: Flussrate 0,8 ml min^{-1}, Temperatur 45 °C, Leitfähigkeitsdetektion nach Suppression.

Der für die ZIC als charakteristisch einzuschätzende steigende, flacher werdende Verlauf der Abhängigkeit der Retention von der Eluentkonzentration ist für die drei Anionen Chlorat (●), Nitrat (▼) und Bromid (■) mit Natriumcarbonat-Eluenten in orange dargestellt und erkennbar. Die Überlagerung eines konkurrierenden Austauschmechanismus führt jedoch möglicherweise zu einer etwas schwächeren Ausprägung im Vergleich zu dem neueren Material der vorliegenden Arbeit.

Zusätzlich wurden die Daten der Kation-Variation in grün und blau in die Grafik aufgenommen. Trotz der eingeschränkten Auswahl sind im Vergleich einige Gemeinsamkeiten zu bemerken. Durch die Untersuchung von jeweils nur zwei Eluentkonzentrationen von Lithium- und Kaliumcarbonat kann nicht mit Sicherheit festgestellt werden, dass die typische Verlaufsform gerade auch im niedrigen Konzentrationsbereich eingehalten wird. Das parallele Verhalten der Datenreihen weist jedoch sehr stark darauf hin, dass wie bei der Variation mit Natrium- und

Ammonium-Eluenten eine vollständige Übereinstimmung besteht, ein Wechsel des Eluent-Kations also keine grundsätzliche Änderung im Retentionsmechanismus hervorruft.

Eine bemerkenswerter Unterschied besteht in Form einer Verschiebung entlang der y-Achse, also zu höherer Retention bei vergleichbarer Eluent-konzentration. Für die Kaliumcarbonat-Eluenten (grün dargestellt) liegt dieser gegebenenfalls noch im Bereich allgemeiner Verfahrensunsicherheiten. Die Verschiebung der Datenpunkte entlang der x-Achse ist hier auf einen durch Titration festgestellten, niedrigeren Carbonat-Gehalt des Eluenten zurückzuführen. Für die Lithiumcarbonat-Eluenten (in blau) wird jedoch durchgehend eine deutlich höhere Retention trotz übereinstimmender Carbonat-Gehalte gefunden, der Unterschied beträgt jeweils mindestens 10 %. Eine gewisse Veränderung durch die Verwendung einer anderen Kation-Spezies ist also nicht von der Hand zu weisen, jedoch ist sie auch nicht so gravierend, wie nach den Vorhersagen von HU und COOK möglicherweise zu erwarten gewesen wäre.

Diese älteren Ergebnisse widersprechen dabei also nicht den neueren Erkenntnissen, dass eine Variation der Eluentspezies im Allgemeinen in einem ZIC-System nicht dessen grundlegende Trenneigenschaften verändert, sondern nur seine Retentionskraft beeinflusst.

5.2.5 Auswertung der Retentionsdaten nach den Rechenmodellen der Ionenaustausch-, Adsorptions- und Verteilungschromatographie

5.2.5.1 Ionenaustausch

Für die weitere Auswertung der Retentionsdaten soll zunächst die in Kapitel 2.2.1 vorgestellte Gleichung 18 für die Ionenaustausch-Chromatographie verwendet werden, um den bereits vorweggenommenen Ausschluss dieses Mechanismus' zu bestätigen und gegebenenfalls weitere Aussagen abzuleiten.

$$\log k = \underset{a)}{\frac{1}{y}\log K} + \underset{b)}{\frac{x}{y}\log\frac{Q}{y}} + \underset{c)}{\log\frac{w}{V_m}} - \underset{d)}{\frac{x}{y}\log[E_m^y]}$$

Im Zentrum der Auswertung nach dieser Gleichung steht die doppelt logarithmische Auftragung der erhaltenen Retentionsfaktoren gegen die variierte Eluentkonzentration (Term d)), bei der die weiteren Parameter als konstant angesehen werden. Herrscht im untersuchten System ein Ionenaustausch-Mechanismus vor, wird eine Gerade erhalten, deren Steigung dem negativen Quotienten der Ladung des Analyt- und des Eluent-Ions entspricht.
Wie im Folgenden durch grafische Auftragungen verdeutlicht, kann ein solcher Zusammenhang für die Daten in dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Die folgenden Abbildungen 47 und 48 zeigen für die Eluenten Natriumcarbonat und Ammoniumcarbonat für die Analyten der in Kapitel 5.2.3.2 identifizierten umfassenden Elutionsreihenfolge die doppelt-logarithmische Auftragung.

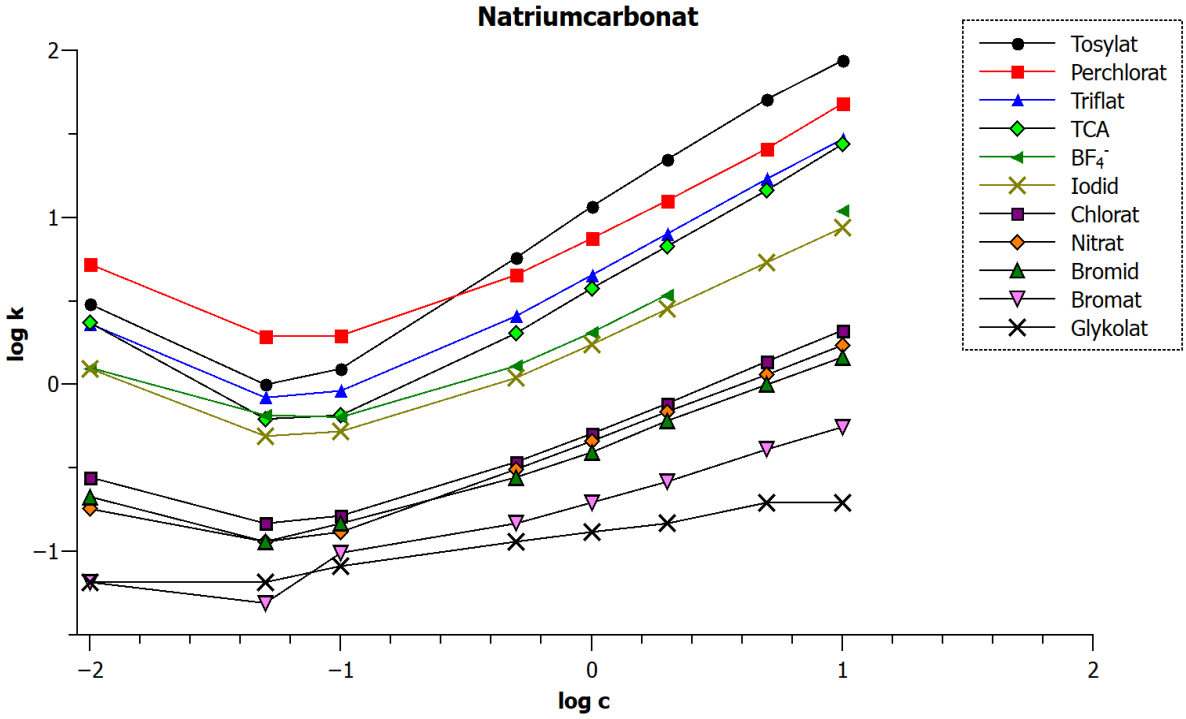


Abbildung 47: Doppelt-logarithmische Auftragung der Retention gegen die Eluentkonzentration für Natriumcarbonat-Eluenten und 11 Analyten.

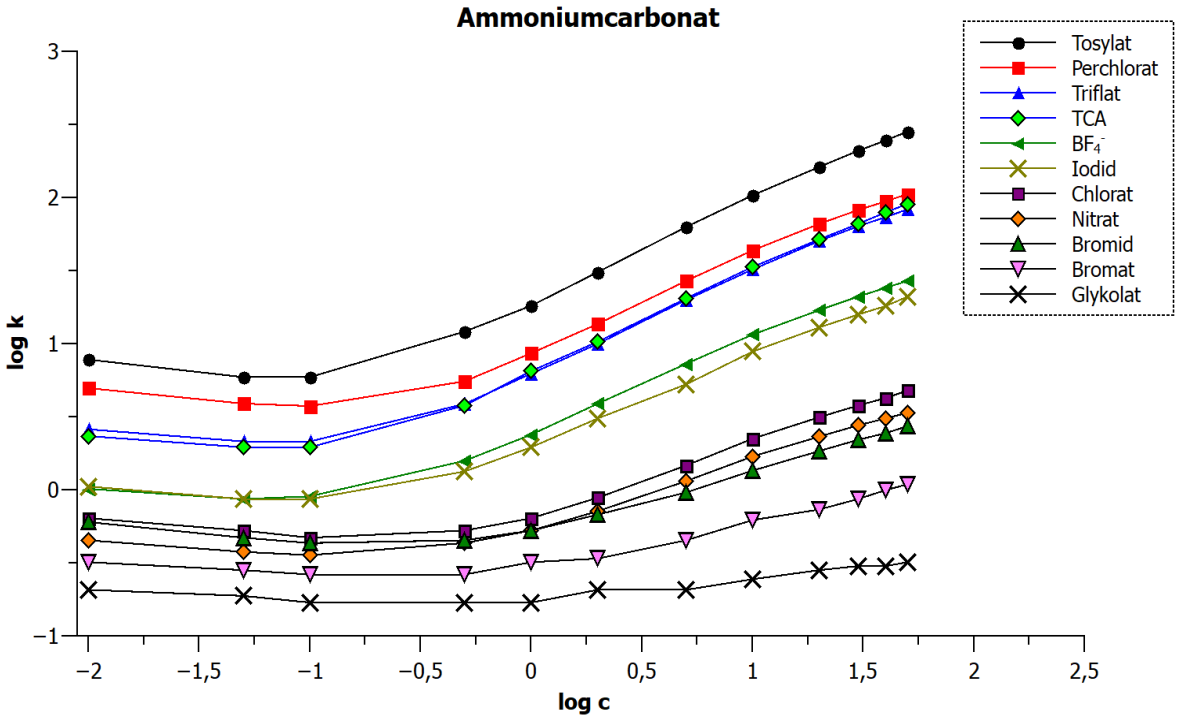


Abbildung 48: Doppelt-logarithmische Auftragung der Retention gegen die Eluentkonzentration für Ammoniumcarbonat-Eluenten und 11 Analyten.

Die überwiegend positive Steigung der Datenreihen entspricht nicht der für Ionenaustausch zu erwartenden negativen Steigung mit dem Betrag des Ladungsquotienten. Auch korreliert die Steigung nicht mit der Ladung der Analyten, sie steigt jedoch mit zunehmender Retention der Analyten. Ein Ionenaustausch-Mechanismus kann als vorherrschender Retentionsmechanismus also ausdrücklich ausgeschlossen werden.

Zusätzlich fällt die fehlende Monotonie der Datenreihen auf, die erst sinken und dann wieder steigen. Ursache dafür sind die extrem hohen Retentionszeiten, wie sie mit Wasser und stark verdünnten Eluenten gefunden werden, die zunächst abnehmen und ab einer Konzentration von ungefähr 0,1 mmol l^{-1} wieder zunehmen. In diesem niedrigen Konzentrationsbereich ließe sich möglicherweise, wie es in früheren Arbeiten der Fall war, ein Ionenaustausch-Mechanismus feststellen. Dieser hat jedoch im weiteren Verlauf der Konzentrationsvariation keinen ausschlaggebenden Einfluss mehr, was beispielsweise darauf rückführbar ist, dass die Retention geladener Analyten durch COULOMB-Anziehung an der Ammonium-Gruppe der zwitterionischen Funktionalisierung schon bei schwacher Konkurrenz durch Eluentionen, die damit einhergehende höhere Ionenstärke in der mobilen Phase und die direkte Nachbarschaft der Sulfonat-Gruppe vernachlässigbar klein ist.

Interpretiert man die doppelt-logarithmische Auftragung nach den anderen Termen a), b) und c) von Gleichung 18 und lässt dabei außer Acht, dass dann die Eluentkonzentration als konstant und jeweils ein anderer Parameter als veränderlich angesehen werden, passen bei hoher Eluentkonzentration die Linearität und das positive Vorzeichen der Steigung, da die Terme a), b) und c) positiv sind. Jedoch müsste die Steigung für die Terme a) und c) jeweils für alle Analyten gleich sein. Außerdem müsste die Steigung im Fall von Term c), welcher das Verhältnis von stationärer zu mobiler Phase beinhaltet, einen Wert von 1 annehmen, sowie im Fall von Term a), der die Austauschkonstante zwischen Analyt- und Eluent-Ion beinhaltet, den Kehrwert des Ladungsbetrags des Eluent-Ions betragen. Dies ist so nicht der Fall.

Der positive Quotient der Ladungen der konkurrierenden Ionen wird bei der Betrachtung von Term b) erwartet, in dem die Austauschkapazität in die Gleichung eingeht. In früheren Arbeiten war vermutet worden, dass durch die Erhöhung der Eluentkonzentration auch eine Erhöhung der Kapazität der stationären Phase einhergeht, was angesichts der steigenden Retentionszeiten zunächst plausibel erscheint und daher nicht ausgeschlossen, sondern an späterer Stelle weiter diskutiert werden soll.

5.2.5.2 Adsorption

Zur Überprüfung auf einen Adsorptions-Mechanismus werden chromatographische Daten wie im vorherigen Abschnitt in doppelt-logarithmischer Form aufgetragen. Erwartet wird wieder eine lineare Abhängigkeit, wie sie für den überwiegenden Teil der Konzentrationsvariation tatsächlich gefunden wird. Dieses Phänomen allein ist jedoch nicht ausreichend belastbar, um einen Adsorptions-Mechanismus zu begründen. Eine weitere Möglichkeit für die Untersuchung auf Retention durch Adsorption bieten Messreihen mit Temperatur-Variation. Hierfür wird nach VAN'T HOFF der Retentionsfaktor logarithmisch gegen die reziproke, absolute Messtemperatur aufgetragen. Sind die notwendigen Bedingungen erfüllt und nur die Gleichgewichtskonstante der Adsorption temperaturabhängig, wird auch hier ein linearer Zusammenhang gefunden. Abweichungen können ein Hinweis auf einen gemischten Retentionsmechanismus sein.[14] Die VAN'T HOFF-Beziehung gilt jedoch auch für einen Verteilungsmechanismus, so dass eine Unterscheidung auf diese Art nicht möglich ist.[15] Daher wurden für diese Arbeit keine Messungen mit Temperatur-Variation durchgeführt.

Die Eigenschaften des verwendeten ZIC-Systems sprechen eher gegen einen Adsorptions-Mechanismus. Systeme, deren chromatographische Trennfähigkeit auf einem solchen beruht, sind für gewöhnlich aus einer mobilen und einer stationären

Phase von sehr unterschiedlicher Polarität aufgebaut, im Fall der NPC beispielsweise eine stark polare stationäre Phase mit einer möglichst wasserfreien, unpolaren mobilen Phase. In dem für die vorliegende Arbeit genutzten System könnte man unter Vernachlässigung der Funktionalisierung von dem umgekehrten Fall mit einer unpolaren stationären Phase aus Polystyrol-Partikeln mit einem polaren Eluenten aus Wasser oder einer wässrigen Salzlösung sprechen. Für Analyten mit ebenfalls unpolaren Strukturmotiven ist es grundsätzlich möglich, mit der Polystyrol-Oberfläche der stationären Phase in Wechselwirkung zu treten. Ob an dieser Stelle von diskreten Adsorptions-Plätzen gesprochen werden kann, ist zu bezweifeln. Das starke *Tailing* der Signale, welches in dieser Arbeit durchgehend beobachtet werden konnte, kann bei einem Adsorptions-Mechanismus außerdem ein Hinweis darauf sein, dass im Verhältnis von Analytkonzentration zu freien Adsorptionsstellen eher ein Überschuss an Analytmolekülen vorhanden ist, was jedoch bei der verwendeten Polystyrol-Phase trotz Funktionalisierung unplausibel ist.

Die tendenziell hohe Retention der unpolaren Analyten unterstützt die Theorie der Retention durch unpolare Wechselwirkung. Diese wäre jedoch nicht stark genug, um Analyten dauerhaft zu binden, anderenfalls würden sie von der Säule extrem verzögert eluieren. Stattdessen könnte die Hydratisierung als konkurrierende Kraft zur Adsorption wirken, wodurch die Analyten wieder in Lösung gelangen und eluiert werden. Jedoch korreliert die Stärke der Retention in keinem Fall mit der Wasserlöslichkeit der Analyten: Perchlorat und Tosylat werden beide stark retardiert bei einer Löslichkeit von Natriumperchlorat:[97] 17 mol l^{-1} und Natrium-p-toluolsulfonat:[98] 4 mol l^{-1}; Bromid und Trichloracetat haben beide als Natrium-Salz eine ähnliche molare Löslichkeit (~ 8,5 mol l^{-1} bei 20°C),[99,100] werden aber sehr unterschiedlich stark retardiert. Außerdem sollte sich gerade für polare Analyten mit hoher Ladungsdichte und sehr guter Wasserlöslichkeit ein Retentionsverhalten beobachten lassen, welches sich deutlicher von dem der weniger polaren Analyten unterscheidet, da diese die mobile Phase gegenüber der stationären merklich bevorzugen und daher rasch eluieren sollten.

Bei den bisher vorgebrachten Argumenten war von einem System ähnlich der NPC mit umgekehrter Polarität ausgegangen und die Funktionalisierung zunächst außer Acht gelassen worden. Über die genaue Morphologie der stationären Phasen aus Polystyrol-Partikeln mit polymerer Sulfobetain-Funktionalisierung sind nur wenige belastbare Informationen vorhanden, insbesondere zu der genauen Anordnung der zwitterionischen Einheiten und ihrer Lage auf der Oberfläche. Dennoch steht außer Frage, dass die Funktionalisierung einen wesentlichen Anteil zu den Eigenschaften der stationären Phase und ihrem Verhalten beiträgt, erkennbar beispielsweise an der Hydrophilie und Benetzbarkeit des Materials, welche bei dem PS/DVB/VBC-Grundmaterial nicht gegeben sind. Daher ist davon auszugehen, dass die Funktionalisierung ganz erheblichen Einfluss auf den Retentionsmechanismus nimmt, und dabei wie bereits festgestellt nicht oder nur wenig zwischen den einzelnen Analyten unterscheidet, obwohl diese zum Teil sehr unterschiedlich sind.

Durch die Steigerung der Ionenstärke der mobilen Phase könnte sich eine Zunahme der durch Analyten zugänglichen Funktionalisierung ergeben, was trotz größerem Konkurrenzdruck durch Eluentionen in Summe zu höherer Retention führt. In einem folgenden Kapitel (Kap. 5.3.1) soll mit Hilfe der NMR-Spektroskopie der Frage nachgegangen werden, ob ein Adsorptions- genauso wie ein Austausch-Mechanismus tatsächlich ausgeschlossen werden können, oder ob ein solcher möglicherweise durch einen anderen Effekt überlagert wird und dadurch anhand der Daten nicht mehr identifizierbar ist.

5.2.5.3 Verteilung

Bei der Auftragung des logarithmierten Retentionsfaktors gegen die Eluent-konzentration sollte eine Gerade erhalten werden, wenn der zugrunde liegende Retentionsmechanismus dem einer Verteilungschromatographie entspricht. Wieder exemplarisch für zwei Eluenten und einen Teil der Analyten zeigen die folgenden

Abbildungen 49 und 50 die entsprechenden Daten.

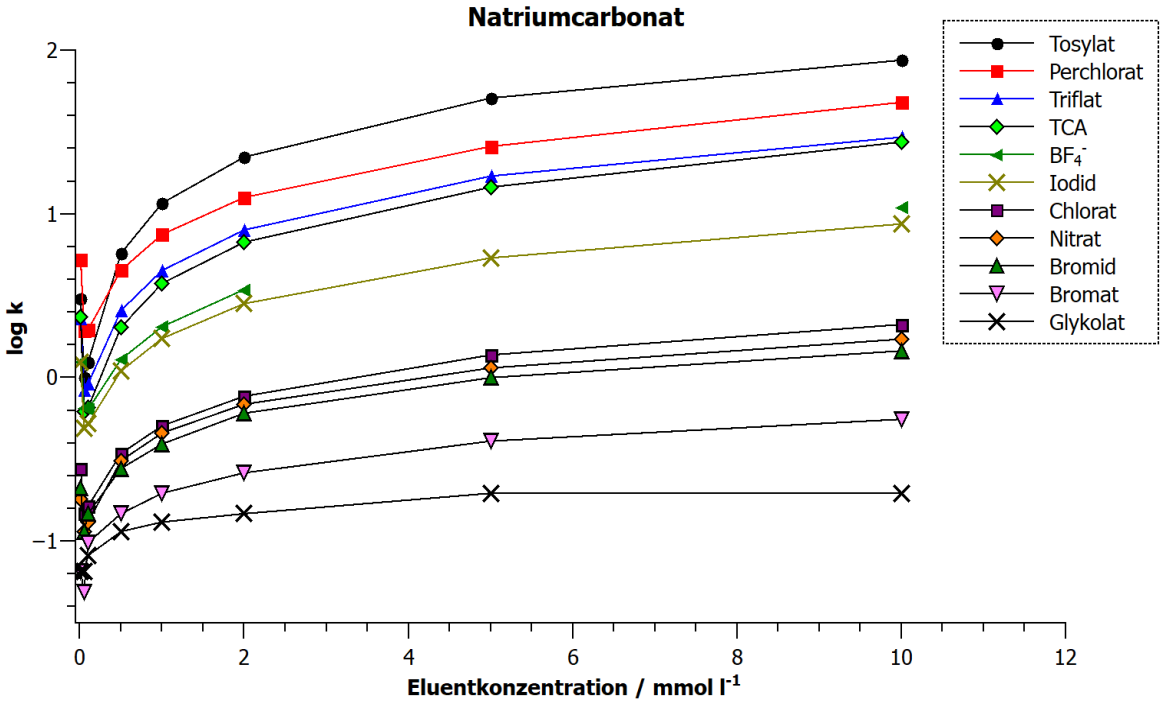


Abbildung 49: Einfach-logarithmische Auftragung der Retention gegen die Eluentkonzentration für 11 Analyten und Natriumcarbonat-Eluenten.

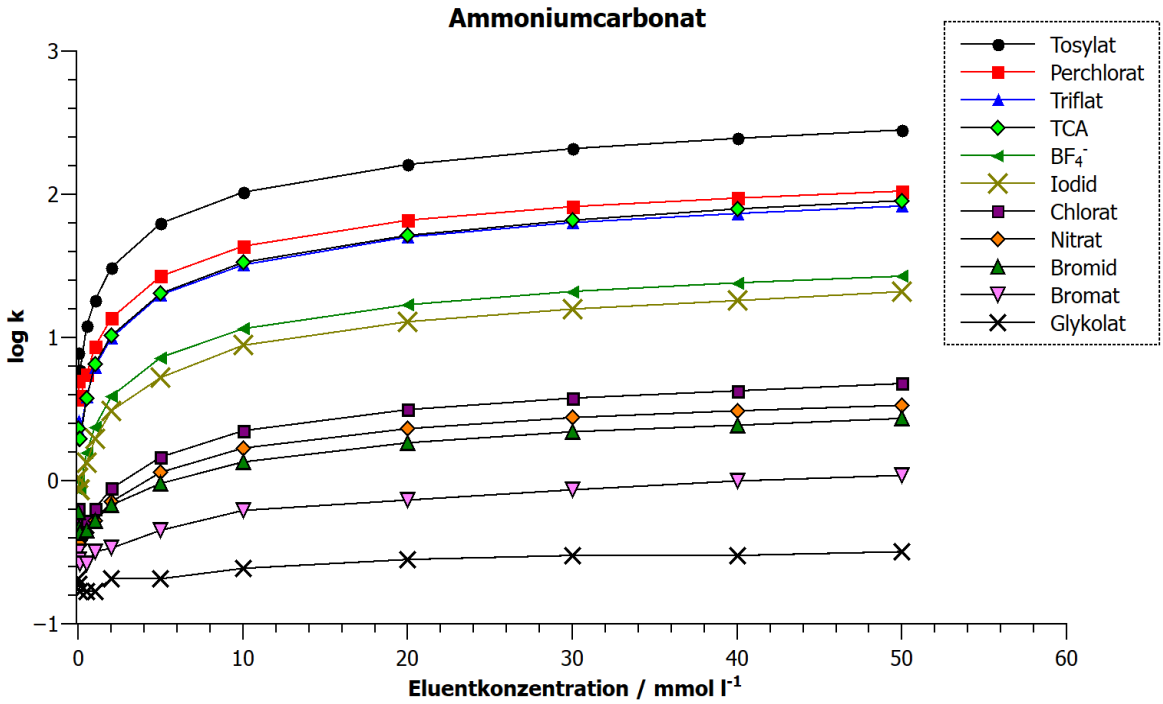


Abbildung 50: Einfach-logarithmische Auftragung der Retention gegen die Eluentkonzentration für 11 Analyten und Ammoniumcarbonat-Eluenten.

Durch diese Umformung werden jedoch keine linearen Trends erhalten, stattdessen wird durch die Logarithmierung der y-Werte der asymptotische Verlauf verstärkt. Die erwartete Abhängigkeit in der Verteilungschromatographie wäre bei linearer Zunahme der stationären, von den Analyten bevorzugten Phase ein exponentieller Anstieg der Retention. Das entspräche näherungsweise einer Spiegelung der in dieser Arbeit erhaltenen Daten an der ersten Winkelhalbierenden im kartesischen Koordinatensystem.

Ein Verteilungs- oder diesem sehr ähnlicher Mechanismus soll an dieser Stelle jedoch noch nicht ausgeschlossen werden, auch wenn das Verhalten mit den bekannten Theorien nicht zu vereinbaren ist. Die zunehmende Retention mit der Ionenstärke der mobilen Phase schließt Konkurrenz-Mechanismen, wie sie bei Adsorptions- oder Austausch-Chromatographie vorliegen, definitiv aus, während in der Verteilungschromatographie ein solches Verhalten grundsätzlich möglich ist und somit als Diskussionsgrundlage für die genaue Aufklärung des Mechanismus dienen kann.

5.2.6 Vergleich der Ergebnisse und Einordnung bezüglich der ZIC-Retentionsmodelle

Das für die vorliegende Arbeit verwendete System unterscheidet sich in einigen zentralen Aspekten von den Systemen, die für die Entwicklung der unter Kapitel 3.1 und 3.2 vorgeschlagenen Modelle für den Retentionsmechanismus eingesetzt wurden.

Das Säulenmaterial war ausdrücklich für die Verwendung in der ZIC hergestellt worden und besitzt daher bereits die zwitterionische Funktionalisierung in kovalent gebundener Form. Diese muss also nicht als mehr oder weniger dynamische Beschichtung aufgebracht und während der Chromatographie nachgeliefert werden, sondern ist in stabiler Form vorhanden. Das Grundmaterial bestand nicht aus Octadecyl-funktionalisiertem Siliziumdioxid als Träger, stattdessen wurden Partikel

aus quervernetztem Polystyrol als Basis für die Funktionalisierung verwendet, was sich insbesondere auf die globale Hydrophilie des Materials auswirken kann.

Die von HU und COOK *et al.* für die dynamische Funktionalisierung eingesetzten Tenside enthielten überwiegend das Ammoniopropansulfonat-Motiv, welches auch in der hier verwendeten kovalenten Funktionalisierung vorhanden ist. Abgesehen davon wurden allerdings zum Teil sehr abweichende Strukturen verwendet, schon mit Hinsicht auf die für Tenside üblichen langkettigen Alkylreste oder im anderen Fall das von HU und COOK *et al.* ebenfalls untersuchte Cholsäure-Derivat. Für die dynamische Funktionalisierung kann eine annähernde Gleichverteilung der Tensid-Moleküle auf der Oberfläche angenommen werden. Dagegen führt die für die vorliegende Arbeit verwendete Methode möglicherweise zu eher inhomogen verteilten SB3-Einheiten, beispielsweise durch die Anknüpfung polymerer Ketten an bevorzugten und nur einzelner SB3-Monomere an in ihrer Reaktivität beeinträchtigten Initiatorstellen.
Zusammen mit diesem möglichen Unterschied in der Homogenität sollte jedoch die globale Kapazität der Materialien betrachtet werden, worin sie sich laut den vorliegenden Informationen sehr deutlich unterscheiden. Für die dynamisch funktionalisierten Säulen wurden in einer späteren Veröffentlichung über das Durchbruchsverfahren ermittelte Kapazitätswerte von 0,13 bis 0,36 mmol g^{-1} angegeben,[72] während mit dem SB3-Material aus dieser Arbeit eine Kapazität von ungefähr 1,5 mmol g^{-1} erreicht werden konnte. Dies entspricht einem Unterschied von annähernd einer Größenordnung, was für die durchgeführten Untersuchungen von großer Bedeutung ist, da nur bei ausreichendem Vorhandensein der zwitterionischen Funktionalisierung belastbare Aussagen bezüglich eines Retentionsmechanismus getroffen werden können. Ein tiefergehender Vergleich der Materialien konnte durch fehlende Daten nicht angestellt werden.

Ein Großteil der Untersuchungen von HU und COOK *et al.* wurde unter der Verwendung von reinem Wasser als Eluent durchgeführt. Dieses System war in der

Lage, ionische Analyten aufzutrennen, was durch die Verwendung von Einzelstandards in dieser Arbeit nur anhand der unterschiedlichen Retentionszeiten der Analyten eingeschätzt, grundsätzlich jedoch bestätigt werden konnte.

Auch das in dieser Arbeit beobachtete Verhalten bei der Verwendung eines Elektrolyten als Eluent deckt sich nur näherungsweise mit den Berichten zu dynamisch funktionalisierten Systemen. In dem untersuchten Konzentrationsbereich bis etwa 20 mmol l^{-1} stellten sowohl HU als auch COOK *et al.* beim Wechsel von Reinstwasser zu einem niedrig konzentrierten Eluenten eine sprunghafte Veränderung der Retention fest (vgl. Abb. 8, 9 und 12), die dann bei weiterer Konzentrationserhöhung innerhalb gewisser Schwankungen konstant blieb. Dies ist verglichen mit der kontinuierlichen Zunahme der Retention mit der Eluentkonzentration, wie sie in dieser Arbeit beschrieben wird, ein deutlicher Unterschied, der möglicherweise aus der höheren Kapazität des verwendeten Materials resultiert und Effekte zeigt, die bei geringerer Kapazität von anderen Einflüssen überlagert werden.

Die bei Erhöhung der Eluentkonzentration gleichbleibende Retention von Analyten war eines der grundlegenden Argumente für das von HU postulierte Modell der bi-EDL. Diese sollte sich bereits bei kleiner Konzentration voll ausbilden und konzentrationsunabhängig die Retention beeinflussen. Den Ergebnissen dieser Arbeit zufolge müsste die bi-EDL ein dynamisches Gebilde sein, welches durchaus mit der Eluentkonzentration veränderlich ist, was sich in der steigenden Retention äußert. Von einer stark erhöhten Retention mit Wasser und extrem niedrig konzentrierten Eluenten wird durch HU und COOK *et al.* nicht berichtet, hierbei dürfte es sich also um eine Besonderheit der in dieser Arbeit verwendeten Materialien handeln.

Beiden Modellen zufolge hätte beim Wechsel der verwendeten Eluentspezies ein deutlicherer Einfluss auf die chromatographischen Ergebnisse sichtbar werden müssen, ausgelöst durch die Veränderung der Eigenschaften der bi-EDL oder der

DONNAN-Membran. Betroffene Größen hätten beispielsweise die Selektivität, die Größenordnung der Retentionszeiten oder die allgemeine Form der Abhängigkeit der Retention von der Eluentkonzentration sein können. Abgesehen von den ausführlich beschriebenen Ausnahmen war dies bei den Untersuchungen jedoch nicht der Fall, vielmehr weist alles darauf hin, dass ein beliebiger Elektrolyt als Eluent ausreichend ist, um die auftretenden Phänomene hervorzurufen, unabhängig von der genauen Spezies.

5.2.7 Interpretation der Befunde im Sinne eines neuartigen Retentionsmechanismus

Wie in den vorhergehenden Kapiteln hergeleitet wurde, kann das Verhalten des in dieser Arbeit untersuchten Systems einer zwitterionischen Ionenchromatographie mit keinem der einfachen, bekannten Retentionsmodelle erfasst werden. Auf deren Grundlage ist es jedoch möglich, anhand der vorhandenen Daten ein neues Modell zu entwerfen und damit die auftretenden Phänomene möglichst umfassend zu erklären.

Als Ausgangspunkt hierfür sollen zunächst die Befunde aus den erhobenen Daten sowie die bisher abgeleiteten Schlussfolgerungen in Form von Thesen übersichtlich zusammengefasst werden.

- Die genaue Konformation der Funktionalisierung ist unbekannt. Gestützt auf die Untersuchung mit NMR-Spektroskopie wird eine insbesondere innerhalb der Messreihen von den äußeren Bedingungen unabhängige räumliche Anordnung angenommen.
- Damit ist die Menge der an der Chromatographie teilhabenden Sulfobetain-Einheiten konstant. Jedoch gehen sie, verglichen mit einer Funktionalisierung aus der IEC, wesentlich schwächere Wechselwirkung mit den Analyten ein.

- Ein Vergleich zwischen den eingesetzten Eluentspezies zeigt keine grundlegenden Unterschiede. Die Retention aller Analyten steigt mit der Eluentkonzentration mit einem abflachenden Verlauf, jedoch ohne Plateau. Der Effekt ist für den Großteil der Analyten in der Größenordnung unterschiedlich, ansonsten vergleichbar. Hinweise auf Beeinflussung der Selektivität treten vereinzelt auf und werden auf spezielle Analyteigenschaften zurückgeführt.
- Ein Konkurrenzmechanismus durch die Eluentionen kann weitestgehend ausgeschlossen werden. Ihr Vorhandensein ist für das System essenziell, und die allgemeine Ladung die einzige als relevant erkannte Eigenschaft.
- Die Verknüpfung mit thermodynamischen Größen und ein Zusammenhang mit dem Phänomen der HOFMEISTER-Reihe scheint naheliegend.

Die mit der Eluentkonzentration steigende Retention lässt sich letztendlich am besten mit einer Art Verteilungsmechanismus in Einklang bringen. Da jedoch anstelle von zwei nicht oder begrenzt miteinander mischbaren flüssigen Phasen von außen betrachtet nur eine vorhanden ist, muss eine andere Form von Phasen oder Milieus für die Diskriminierung der Analyten verantwortlich sein. Diese sind offensichtlich von der Eluentkonzentration abhängig, jedoch scheinen sich die unterscheidenden Merkmale mit steigender Konzentration anzugleichen, da die Stärke der Änderung abnimmt.

Ein Vorgang, welcher diese Aspekte in sich vereint, ist die Anreicherung von Ionen aus dem Eluenten an der Oberfläche der stationären Phase. Diese werden durch schwach vorhandene Anziehungskräfte, deren Natur im weiteren Verlauf der Diskussion ermittelt werden soll, von der zwitterionischen Funktionalisierung der mobilen Phase entzogen. Ein Gleichgewichtszustand mit entgegengesetzt wirkenden Kräften, wie beispielsweise dem entstehenden Konzentrationsgradienten und die Abstoßung der Ionen untereinander, wird erreicht. Dieser besteht nun aus einer mobilen Phase, in der durch die ständige Nachlieferung von Eluent tatsächlich die eingesetzte Konzentration von Eluentionen vorliegt, während in der nächsten

Umgebung der funktionalisierten Oberfläche eine höhere Konzentration herrscht. Für die Ausbildung dieses Gleichgewichts ist der ionische Charakter der Teilchen ausschlaggebend, alle weiteren Eigenschaften jedoch nur von untergeordneter Bedeutung, weshalb sich vergleichbare chromatographische Ergebnisse mit sehr verschiedenen Spezies erhalten lassen.

Der Unterschied zwischen der Volumen- und der Oberflächenkonzentration sollte umso größer sein, je geringer die absolute Konzentration der Ionen in der mobilen Phase ist. Dann wirken gegenläufige Kräfte wie die gegenseitige Abstoßung verhältnismäßig schwach, und schon eine Anreicherung weniger Ionen an der Oberfläche macht einen deutlichen Unterschied. Steigt die absolute Konzentration, werden zwar auch weitere Ionen im Bereich der Oberfläche angereichert, bezogen auf die relative Erhöhung der Volumenkonzentration fällt die Erhöhung der Oberflächenkonzentration jedoch kleiner aus. Zu dieser Hypothese wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, die unter Kapitel 5.3.2 beschrieben wird.

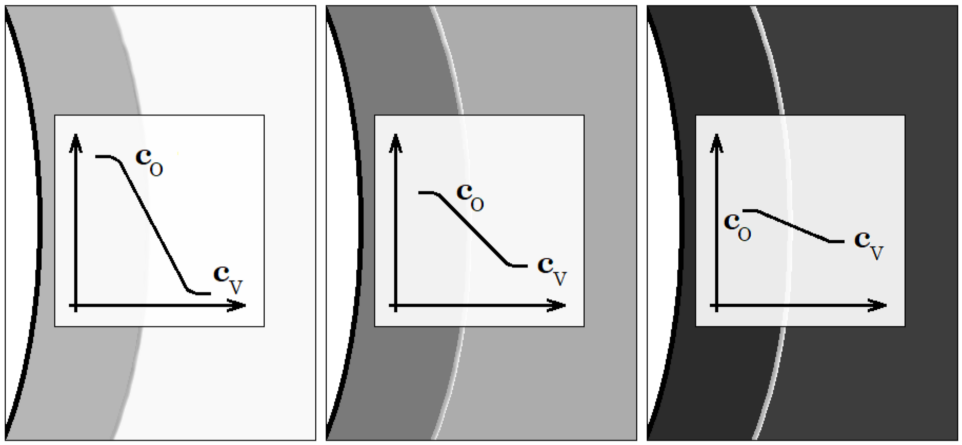


Abbildung 51: Schematische Darstellung des vermuteten Verhaltens der Oberflächen- abhängig von der Volumenkonzentration.

Abbildung 51 zeigt die postulierte Abhängigkeit der Oberflächen- von der Volumenkonzentration. Bei kleiner Volumenkonzentration c_V ist die Anreicherung in Relation dazu sehr hoch (linkes Teilbild), die Oberflächenkonzentration c_O also wesentlich höher als c_V. Bei hoher Konzentration ist der relative Unterschied geringer (rechtes Teilbild).

Legt man den Fokus der Betrachtung nicht auf die Konzentration der Ionen, sondern argumentiert mit Bezug auf den Wasseranteil, sind die Verhältnisse genau umgekehrt wie oben beschrieben. Durch die Hydratisierung der Ionen fungiert das Wasser nicht nur als unabhängige Umgebung, sondern wird zum Teil in die Anreicherung dieser an der Oberfläche einbezogen. Auf die Bedeutung und Konsequenzen dieses Umstands wird in einem folgenden Abschnitt weiter eingegangen.

Für die weitere Argumentation sollen die experimentellen Befunde mit der postulierten Entstehung einer von der Volumenphase verschiedenen Oberflächenphase zusammengebracht werden. Für alle Analyten ist die Retention dann am kürzesten, wenn die Eluentkonzentration am kleinsten und der Unterschied zwischen den beiden Phasen am größten ist. Die Retention steigt, wenn sich die Phasen aneinander angleichen. Die Kraft, die die Analyten im Volumen der mobilen Phase

hält und damit für kurze Retention sorgt, ist solange dominant, wie die Ionenstärke insgesamt klein und der relative Unterschied der Phasen groß ist. Mit steigender Ionenstärke wird diese Kraft schwächer, mit der Angleichung der Konzentrationen wird die Umgebung nahe der Oberfläche gegenüber der Volumenphase für die Analyten attraktiver. Dadurch nimmt die Retention zunächst stark zu, sollte jedoch einen Grenzwert erreichen, sobald bei weiterer Erhöhung der Ionenstärke der Unterschied zwischen der Oberflächen- und der Volumen-Phase sich nicht mehr ändert oder nicht mehr vorhanden ist. Die in Kapitel 5.2.3.1 (Seite 78) aufgestellte These (3), „Mit steigender Eluentkonzentration wird der Aufenthalt der Analyten in oder an der stationären Phase zunehmend begünstigt.“, scheint in Kombination mit These (2), „[...] wird der Aufenthalt in der mobilen Phase zunehmend ungünstig.“, der richtige Ansatz für weitere Untersuchungen zu sein.

An dieser Stelle werden die relevanten Eigenschaften der untersuchten Analyten als Anhaltspunkt benötigt, um die Ursache für die unterschiedliche Bevorzugung der Phasen zu ermitteln.

Tabelle 15: Retentionsfaktor k *mit 10 mmol l^{-1} Na_2CO_3 als Eluent, Polarisierbarkeit* α, *Ionenradius* r *der nicht hydratisierten Ionen in Lösung, Hydratisierungszahl bei unendlicher Verdünnung* h_{iw} *und molare Standard-Hydratisierungsenthalpie* $\Delta_{hyd}H°$ *und – entropie* $\Delta_{hyd}S°$ *einiger Analyten.*[74]

	k (10 mmol l^{-1} Na_2CO_3)	***a*** / Å^3	***r*** / pm		h_{iw}		$\Delta_{hyd}H°$ / kJ mol^{-1}	$\Delta_{hyd}S°$ / J K^{-1} mol^{-1}
Hydrogen-phosphat	0,11	5,99[a)]	200	16,4[b)]	9,8[c)]	3,6[d)]	-2879[a)]	-272,1
Sulfat	0,15	5,47	230	10,6[b)]	6,9[c)]	3,1[d)]	-1035	-200,4
Glykolat	0,20							
Bromat	0,56	6,03	191	2,6[b)]	2,7[c)]	1,9[d)]	-376	-94,8
Bromid	1,46	4,85	196	0,8[b)]		1,8[d)]	-336	-58,8
Nitrat	1,72	4,13	200	0,8[b)]	2[c)]	2d[d)]	-312	-86,4
Chlorat	2,11	4,80	200	1,7[b)]	2,1[c)]	1,8[d)]	-299	-79,8
Iodid	8,70	7,51	220	0,6[b)]		1,6[d)]	-291	-35,9
Tetrafluoro-borat	11,0		230		1,6[c)]	1,6[d)]	-227	-65,7
Trichlor-acetat	27,6							
Triflat	29,5							
Perchlorat	48,2	5,06	240		1,2[c)]	1,4[d)]	-246	-56,8
Tosylat	87,2							

a): Wert für Phosphat

h_{iw} ermittelt aus b): Kompressibilität; c): Hydratisierungsentropie; d): empirisch nach MARCUS.[101]

Für die selten untersuchten Anionen in der Auswahl fehlen die für den Vergleich nötigen Daten. Hierbei handelt es sich exakt um die vier Anionen organischer Verbindungen, es wäre sehr interessant zu erfahren, ob sich diese bei den ausgewählten Eigenschaften in die spaltenweise erkennbaren Trends einfügen.

Die Auflistung der Anionen in Tabelle 15 folgt ihrer Elutionsreihenfolge, die Retentionsfaktoren k sind in der ersten Spalte gegeben. Die zweite Spalte enthält die Polarisierbarkeit der Anionen. Ein Zusammenhang, wie er für die HOFMEISTER-Reihe postuliert wurde, ist hier zur Retention der Analyten nicht erkennbar. Es gibt keinen auf- oder absteigenden Trend, und die Werte liegen alle sehr nah beieinander.

In der dritten Spalte sind die Radien gelistet, wie sie für die nicht hydratisierten Ionen in wässriger Lösung bestimmt wurden. Mit Ausnahme von Sulfat und Hydrogenphosphat, die sich durch ihre zweifach negative Ladung von den anderen Anionen abheben, steigt mit der Retention der Analyten auch ihre Größe. Der Zusammenhang ist allerdings nicht direkt proportional und nur wenig aussagekräftig: zum einen sind die Radien nur in geringem Maß verschieden (Perchlorat ist nur etwa 25 % größer als Bromat) während die Retention mehrere Größenordnungen überstreicht, zum anderen unterscheiden sich die Werte für k nahezu gleich großer Ionen teilweise sehr stark. Außerdem muss mit in Betracht gezogen werden, dass die Ionen in Lösung unterschiedlich stark hydratisiert sind. Dies führt zu Gebilden aus dem jeweiligen Ion und sich konzertiert bewegenden Wassermolekülen, die dann eine andere Gesamtgröße besitzen und nicht unbedingt die selbe Reihenfolge wie die nicht hydratisierten Anionen aufweisen müssen, wenn sie nach dieser sortiert werden.

Die folgenden drei Spalten zeigen Werte für die Hydratisierungszahl h_{iw} der Anionen, wie sie auf verschiedene Weise für ihre verdünnte wässrige Lösung bestimmt wurden. Verwendet wurden dafür ausschließlich Volumeneigenschaften, daher handelt es sich nicht um geometrische Koordinationszahlen, wie sie aus Beugungsexperimenten oder den *pair correlation functions* einer Computersimulation erhalten werden, sondern

tatsächlich um eine Anzahl von Wassermolekülen, welche fest genug an dem Ion gebunden sind, um sich mit ihm durch die Lösung zu bewegen. Die Angaben für h_{iw} weichen für ein Ion zum Teil deutlich voneinander ab, trotzdem zeigt sich für jede der drei Bestimmungsmethoden der gleiche Trend, nämlich dass in der vorgegebenen Reihe der Anionen h_{iw} abnimmt.

Dieses Verhalten kann direkt mit den ebenfalls in Tabelle 15 aufgeführten thermodynamischen Eigenschaften, der Hydratisierungsenthalpie $\Delta_{hyd}H°$ und der Hydratisierungsentropie $\Delta_{hyd}S°$, der Ionen in Verbindung gebracht werden. Diese sind für alle Ionen negativ, die Hydratisierung ist also ein energetisch bevorzugter Prozess. In der vorgegebenen Reihe steigen beide jedoch an, der Prozess ist also immer weniger begünstigt.

Sowohl h_{iw} als auch $\Delta_{hyd}H°$ als auch $\Delta_{hyd}S°$ liegen für den Großteil der aufgeführten Anionen in einem sehr engen Bereich, während dies für die zur Sortierung genutzten Werte von k gerade nicht gilt. Bei der Chromatographie ist grundsätzlich davon auszugehen, dass das Ergebnis einer Trennung, welches hier mit dem Retentionsfaktor wiedergegeben wird, aus der Mittelung über eine ganze Reihe von Einflüssen resultiert, daher könnte eine mögliche Begründung für diesen Befund die sein, dass zusätzlich zu den thermodynamischen noch mindestens eine weitere Eigenschaft einen wesentlichen Einfluss auf das Retentionsverhalten der Anionen ausübt, wodurch eine einfache, beispielsweise direkt lineare Abhängigkeit verschleiert wird. Trägt man allerdings für eine Messreihe die Hydratisierungsenthalpie und -entropie gegen den Retentionsfaktor der Analyten auf und und verwendet aufgrund der großen Spannweite der Werte $log\ k$ zur besseren Visualisierung, erhält man in beiden Fällen ein ähnliches Bild, wie in den folgenden Grafiken gezeigt.

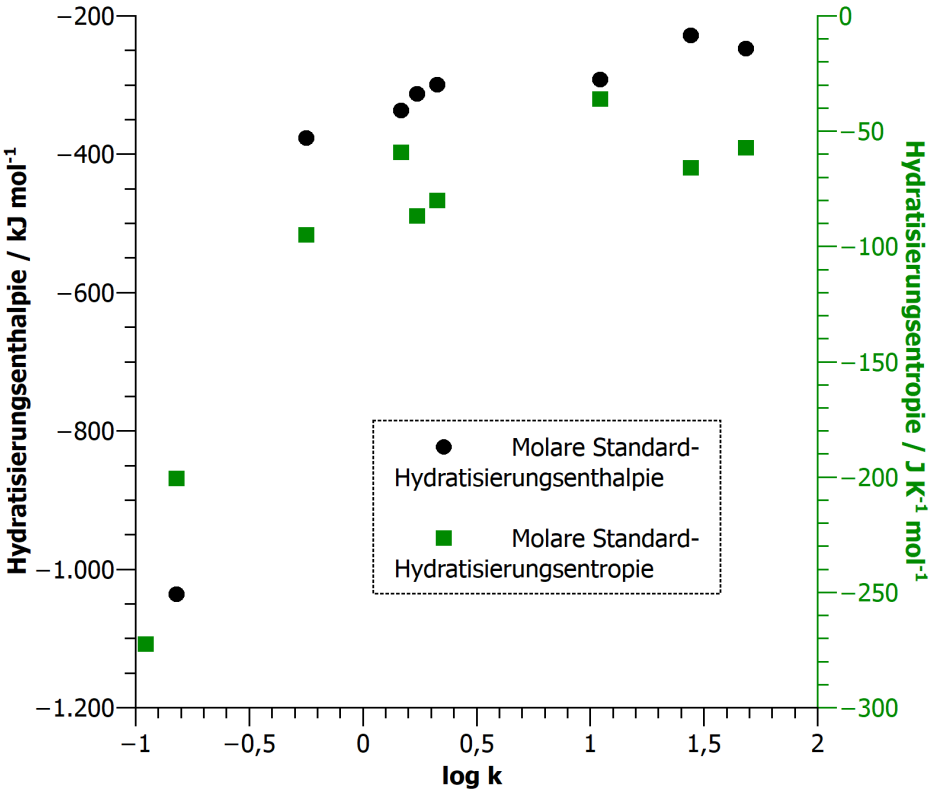


Abbildung 52: Hydratisierungsenthalpie und -entropie von 9 Analyten gegen ihre logarithmierte Retention bei 10 mmol l^{-1} Na_2CO_3 als Eluent.

Die Datenpunkte entsprechen mit steigendem log k den Anionen Hydrogenphosphat, Sulfat, Bromat, Bromid, Nitrat, Chlorat, Iodid, Tetrafluoroborat, Perchlorat.

Abbildung 52 zeigt die Daten für die Analyten, wie sie in Tabelle 15 enthalten sind. Dabei handelt es sich nur um die in Kapitel 5.2.3.2 aufgrund der umfassenden chromatographischen Ergebnisse getroffenen Auswahl. Schon mit dieser Einschränkung ist zu erkennen, dass die Anordnung der Datenpunkte in der Grafik nicht zufällig ist. Eine eindeutige Tendenz ist allerdings auch schwer feststellbar, da sich im Bereich von - 0,7 bis - 1 für *log k* einzelne Punkte befinden, deren Zusammenhang mit den übrigen durch die große Lücke in Frage gestellt werden kann.

Die Auswahl der Analyten kann jedoch für den gewählten Eluenten wieder erweitert werden. Die zusätzlichen Datenpunkte fügen sich in das Gesamtbild ein und verstärken den Eindruck einer Systematik.

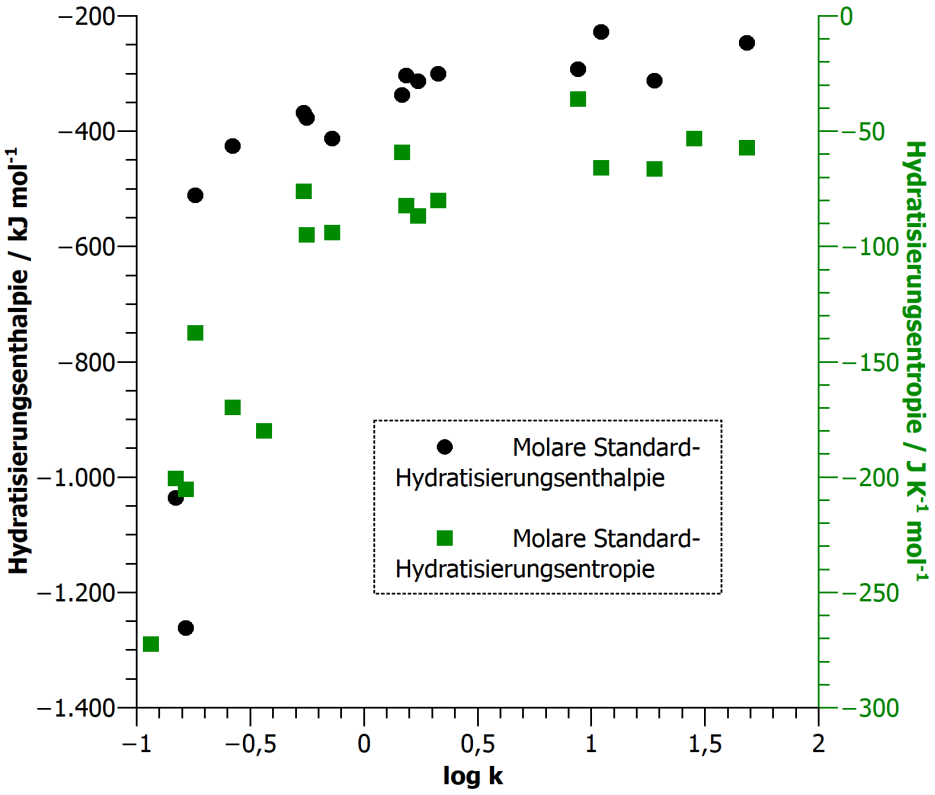


Abbildung 53: Hydratisierungsenthalpie und -entropie von 18 Analyten gegen ihre logarithmierte Retention bei 10 mmol l^{-1} Na_2CO_3 als Eluent.

Die Datenpunkte entsprechen mit steigendem log k den Anionen Hydrogenphosphat, Sulfat, Oxalat, Fluorid, Acetat, Thiosulfat, Chlorid, Bromat, Nitrit, Bromid, Azid, Nitrat, Chlorat, Iodid, Tetrafluoroborat, Thiocyanat, Dipersulfat, Perchlorat.

Die Hydratisierungsenthalpie und -entropie sind für alle Analyten negativ und steigen mit steigender Retention, mit Ausnahme der vier stark retardierten Anionen Tetrafluoroborat, Thiocyanat, Dipersulfat und Perchlorat. Diese weisen sehr ähnliche Werte für $\Delta_{hyd}H°$ und $\Delta_{hyd}S°$ auf, während sich die Retention in dieser Reihe noch sehr stark verändert. Die Ursache für dieses Verhalten könnte darin vermutet werden, dass es sich zumindest bei Tetrafluoroborat und Perchlorat um sogenannte schwach koordinierende Anionen handelt, die sich durch eine geringe Ladungsdichte und Polarisierbarkeit auszeichnen. Die stark retardierten Anionen Tosylat und Triflat sollten sich dann ebenfalls in diese Gruppe einfügen, wenn ihre Hydratisierungsenthalpie und -entropie bestimmt würden.

Die Hydratisierung der übrigen Anionen ist immer weniger begünstigt, während sie sich zunehmend in oder an der stationären Phase aufhalten. Dort bestünde, wie postuliert, eine höhere Dichte an Ionen, die sich jedoch nicht in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander befinden, sondern durch Wassermoleküle getrennt sind. Dabei sollte unterschieden werden zwischen gebundenen Wassermolekülen, welche sich in den Hydrathüllen der Ionen befinden und weniger Freiheitsgrade haben als freie, die nur durch Wechselwirkungen mit anderen Wassermolekülen eingeschränkt sind.
Durch die höhere Ionenkonzentration folgt unmittelbar, dass in der Oberflächenphase weniger freies Wasser zur Verfügung steht als im Volumen. Damit ist eine Begründung für die Elutionsreihenfolge gefunden, da sich die Analyten mit der höheren Hydratisierungsenthalpie und damit dem höheren Bedarf an freiem Wasser bevorzugt in der mobilen Phase aufhalten, wo dieses in größerem Maß vorhanden ist, und dadurch schneller eluiert werden. Interessanterweise wiese dieses Verhalten einige Parallelen zur HILIC mit Puffer-haltigen Eluenten auf, bei der sich mit steigender Salzkonzentration auch das Volumen des immobilisierten Wassers vergrößert.[37]

Bei der Erhöhung der Eluentkonzentration und durch die damit einhergehende Angleichung der Phasen-Konzentrationen sinkt die relative Bevorzugung der Volumenphase durch die Analyten. Unter den geänderten Bedingungen halten sich die Analyten zunehmend an beziehungsweise in der quasi-stationären Oberflächenphase auf, nehmen dabei direkt am Aufbau der ionenreichen Phase teil und eluieren daher später. Im Unterschied zur literaturbekannten Form der Verteilungschromatographie mit zwei diskreten Phasen, bei der die Retention exponentiell mit der Eluentkonzentration steigt, handelt es sich bei diesem System nicht um zwei sehr unterschiedliche, nicht mischbare Phasen, von denen sich nur eine ändert wenn etwa die Konzentration einer organischen Komponente erhöht wird. Stattdessen gehen die Phasen graduell ineinander über, sind beide von der Konzentration abhängig und werden einander zunehmend ähnlicher, daher gibt es für

die Retention vermutlich einen Grenzwert, was sich in den Auftragungen der Retention gegen die Eluentkonzentration als Plateau darstellen sollte. Dieser Grenzwert ist gegebenenfalls individuell, wird also nicht von jedem Analyten bei der gleichen Eluentkonzentration erreicht, sondern mit zunehmender Retention immer später, was auf eine niedrigere Hydratisierungsenthalpie zurückgeführt werden kann. Die Schichtdicke der oberflächennahen Phase ist vermutlich wie bei anderen Varianten der Flüssig-Flüssig-Verteilungschromatographie mit der Eluent-konzentration veränderlich, hat aber dann keinen vergleichbaren, da keinen sichtbaren, Einfluss auf die Retention. Falls vorhanden, wird dieser von den Auswirkungen der Phasenangleichung überlagert.

Das hier beschriebene System weist viele Parallelen zu bereits bekannten chromatographischen Methoden mit Verteilungsmechanismus auf. Die immobile feste Phase dient mit ihrer Funktionalisierung in erster Linie als Trägermaterial für den Aufbau der eigentlichen stationären Phase, wie es auch bei alkylfunktionalisiertem Silica der Fall ist, das erst durch die Absorption von organischem Lösungsmittel aus einer in jedem Verhältnis mischbaren, binären wässrig-organischen mobilen Phase wie Wasser-Acetonitril zur Aufnahme von unpolaren Analyten gut geeignet ist. Der immobilen Acetonitril-Alkylketten-Phase entsprechen wiederum die an der Oberfläche angelagerten, schwach hydratisierten Ionen des Eluenten, die der mobilen Phase entzogen werden. Trotz dieser Gemeinsamkeiten können die Ergebnisse bislang nicht mit einem bekannten mathematischen Retentionsmodell erfasst werden.

Auf der Grundlage der in dieser Arbeit gewonnenen Daten könnte sich ein neues Modell entwickeln lassen. Gerade die in Abbildung 44 gezeigten Daten der normierten Abhängigkeit Retention – Konzentration eignen sich hierfür. Bei der Erstellung dieses Modells könnte auch ein Effekt durch eine Veränderung der Schichtdicke der stationären Phase berücksichtigt werden.

5.3 Materialstudien

5.3.1 Kernresonanzspektroskopie zur Konformation der Sulfobetain-Einheiten von SB3-Monomeren in wässriger Lösung

Schon während früherer chromatographischer Untersuchungen an SB3-funktionalisierten stationären Phasen stellte sich die Frage nach einer möglichen intramolekularen Ringbildung innerhalb einer SB3-Einheit durch Coulomb-Anziehung zwischen der Ammonium- und der Sulfonat-Gruppe, insbesondere in wässrigen Medien ohne oder mit nur sehr geringer Ionenstärke. Diese hätte Auswirkungen auf das Verhalten der Funktionalisierung während der Chromatographie. Sollte ein Verhalten der Funktionalisierung, welches der stärkeren Elutionskraft eines höher konzentrierten Eluenten entgegen wirkt, dominieren, könnte dies bei dem Versuch der Aufklärung des Retentionsmechanismus zu einem voreiligen Ausschluss von tatsächlich untergeordnet wirkenden Einflüssen des Eluenten beziehungsweise der Eluentbestandteile führen.
Die zunehmende Retention der ionischen Analyten könnte die Folge einer konformativen Veränderung der stationären Phase sein. Durch den Nachweis oder die Widerlegung dessen könnten sich auch Effekte bei der Chromatographie mit stark verdünnten Eluenten einordnen und erklären lassen.

Als zu prüfende Hypothese wurde die erhöhte Retention einer Zunahme der für die Analyten zugänglichen und zu der chromatographischen Analyse beitragenden Menge funktioneller Gruppen zugeschrieben, welche bei niedriger Ionenstärke als deutlich niedriger angenommen wird als maximal möglich (wie zum Beispiel durch die Elementanalytik ermittelt), und mit steigender Eluentkonzentration steigt. Dies entspricht These (4) aus Kapitel 5.2.3.1 (Seite 78). Ursache einer solchen Entwicklung könnte eine vor allem durch COULOMB-Kräfte entstehende gegenseitige Anziehung der geladenen Sulfobetain-Einheiten sein, die bei geringer Ionenstärke zu einer

Zusammenlagerung und Faltung der Funktionalisierung und somit zur gegenseitigen Kompensation der Ladungen führt.[102] Dadurch stünden diese nicht für die Wechselwirkung mit oder Adsorption von Analyten zur Verfügung, und die Retention wäre niedrig. Mit steigender Eluentkonzentration würde die relative Anziehungskraft zwischen den Sulfobetain-Einheiten sinken, weil andere Ionen zur Ladungskompensation zur Verfügung stehen, und die Funktionalisierung sich in Richtung der mobilen Phase ausbreiten. Dabei entstünde eine weitere treibende Kraft aus dem Zugewinn von im gefalteten Zustand eingeschränkten Freiheitsgraden der Funktionalisierung.

Ein solches Bestreben zur Ladungskompensation in wässriger Lösung ist nicht ausgeschlossen. Bei den festgestellten durchschnittlichen Kettenlängen ist die intermolekulare Zusammenlagerung von polymeren Sulfobetain-Einheiten ebenso möglich wie eine intramolekulare Ringbildung von dem für die Arbeit verwendeten Motiv des Ammoniopropansulfonats (vgl. Abb. 54). Die drei Methylen-Gruppen zwischen der positiven und der negativen Ladung machen in diesem speziellen Fall sogar eine ringförmige Struktur mit sechs Gliedern möglich.
Der Übergang von einer bevorzugten Form in eine andere in Abhängigkeit von der Ionenstärke der umgebenden Lösung sollte sich durch Protonen-NMR-Spektroskopie gut beobachten lassen. Die hierbei erhaltenen Signale sind von der Konstitution und Konformation der Moleküle abhängig und zeigen dementsprechend auffällige Veränderungen, wenn die räumliche Anordnung wechselt oder von einem fixierten in einen frei beweglichen Zustand übergeht.

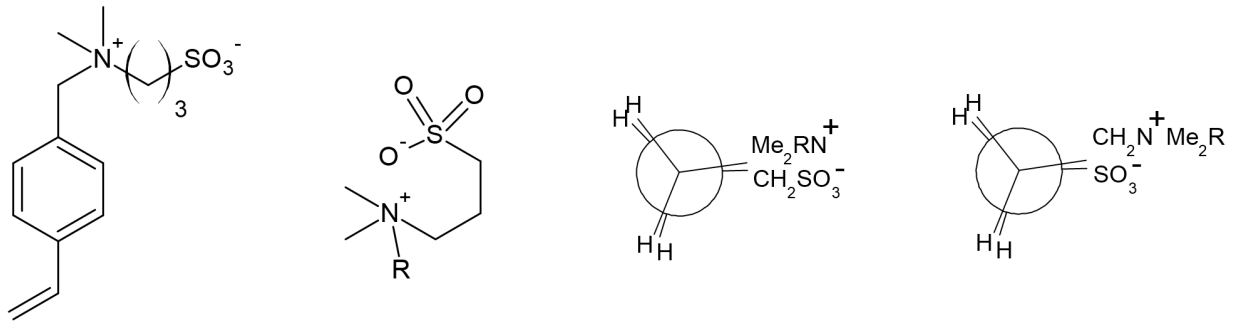


Abbildung 54: Einfache Darstellung und verkürzte LEWIS-Formel sowie NEWMAN-Projektion einer SB3-Struktureinheit in ringförmiger Konformation.

Als Referenz wurde das NMR-Spektrum verwendet, welches von dem SB3-Monomer als Reaktionskontrolle direkt nach der Synthese aufgenommen wurde. Das Ergebnis der Elementanalytik von demselben Material hatte keine Hinweise auf eine Verunreinigung durch andere Substanzen, insbesondere durch Salze, enthalten. Auch konnten nur geringe Spuren protonenhaltiger Fremdsubstanzen im Spektrum festgestellt werden, daher diente es als erstes Teilergebnis der Untersuchungsreihe, also für das SB3-Monomer in wässriger Lösung ohne Zusätze.
Weitere sieben Proben wurden in D_2O vorbereitet und mit einer unterschiedlichen Menge Salz (Natriumchlorid) versetzt (0,2 bis 20 Äquivalente, bezogen auf die Stoffmenge SB3-Monomer). Eine Veränderung der Signale dieser Proben, insbesondere derer, die von den verbrückenden Methylen-Gruppen zwischen der Ammonium- und der Sulfonat-Gruppe stammen, könnte ein Hinweis auf einen Einfluss der Salzfracht in der Lösung sein.

Die folgende Abbildung zeigt die erhaltenen Spektren. Alle zehn zu erwartenden Signale sind sichtbar: zwei für die aromatischen Protonen (10 und 9; nicht zuordenbar), drei für die Protonen an der Doppelbindung (8 *geminal*, 7 *trans*, 6 *cis*) und je eines für die benzylischen und die *N*-Methyl-Protonen (5 benzylisch, 3 methylisch). Die übrigen Signale stammen von den Methylen-Protonen der Kohlenstoff-Kette zwischen Stickstoff und Schwefel (4 *N*-methylen, 2 *S*-methylen, 1 *C*-methylen), wo sich eine Veränderung durch konformative Einschränkungen bemerkbar machen müsste.

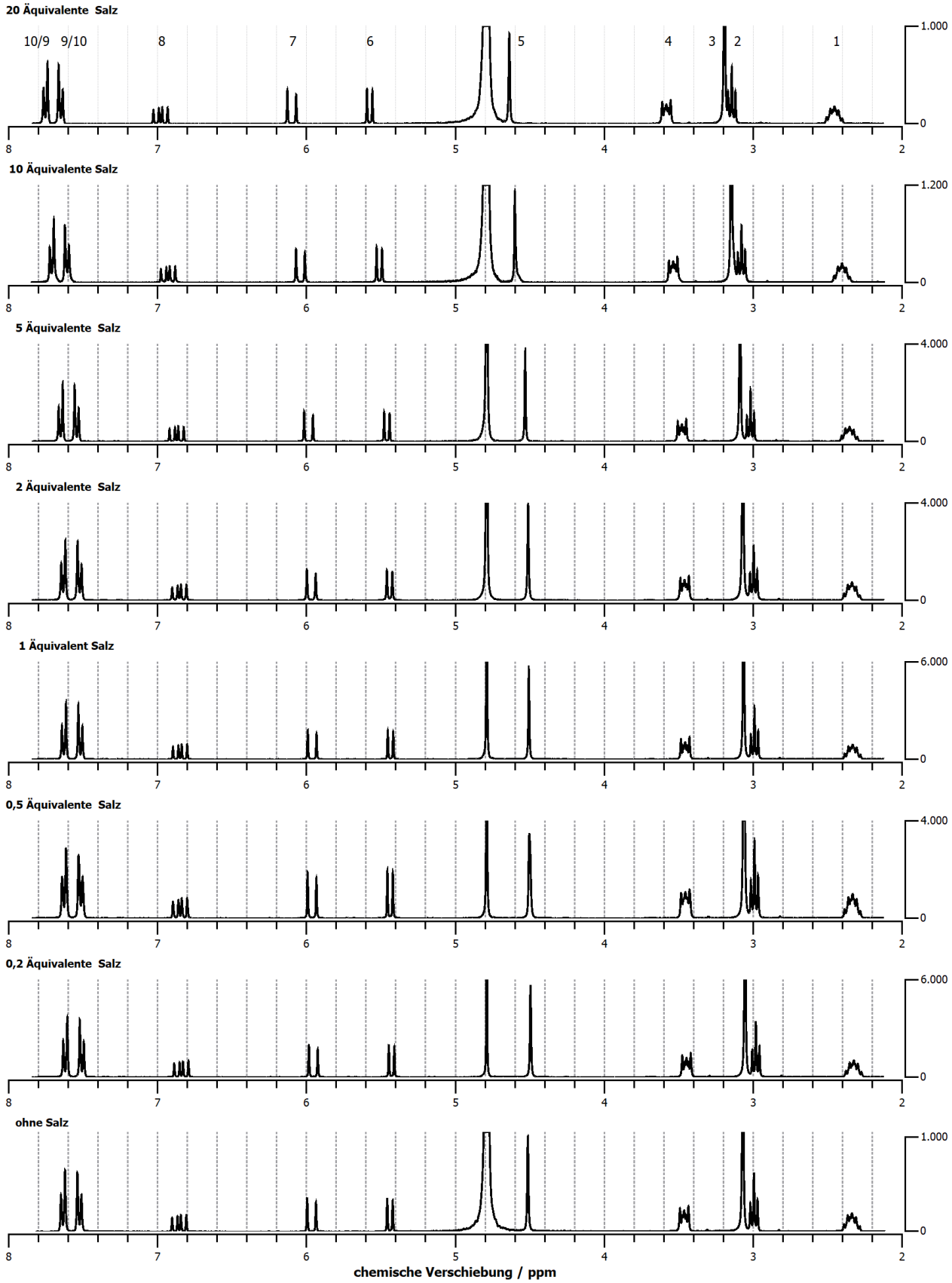


Abbildung 55: NMR-Spektren einer Reihe von Proben des SB3-Monomers mit unterschiedlichen Salzgehalten.

Referenziert wurden die Spektren auf das Lösungsmittelsignal (HDO, Singulett bei 4,79 ppm). Zwischen den Spektren der salzhaltigen Proben und dem, das nach der Synthese aufgenommen wurde, besteht ein deutlicher Intensitätsunterschied, der auf eine niedrigere Probenkonzentration und möglicherweise zwischen den Messtagen veränderte Geräteparameter zurückgeführt werden kann (hier erkennbar an der Signalbreite). Ein höherer Gehalt an nicht deuteriertem Wasser könnte durch das prominente Lösungsmittelsignal ebenfalls die Intensität der anderen Signale beeinflussen.

Auch innerhalb der Reihe der salzhaltigen Proben ist die Intensität der Signale nicht konstant, obwohl sie direkt aufeinanderfolgend gemessen wurden und die Konzentration des SB3-Monomers in einem engen Bereich lag. Mit steigender Salzkonzentration, besonders deutlich ab etwa 5 Äquivalenten, werden die Signale kleiner und damit das Signal-Rausch-Verhältnis schlechter (siehe Maximalwert der y-Achse und stark verbreitertes Lösungsmittelsignal). Grund hierfür ist die Störung und Abschwächung der Signale durch die Ionen in der Lösung.

Eine weitere Veränderung, die ebenfalls vor allem bei sehr hohem Salzgehalt auftritt, ist die Verlagerung aller Signale um etwa 0,1 ppm ins Tieffeld, also zu höheren chemischen Verschiebungen. Diese muss jedoch mit Vorsicht betrachtet werden, da als Referenzsignal das Lösungsmittel-Signal, also des Wassers, verwendet wurde. Dieses ist durch die homogene Probenlösung nicht unabhängig von den vorhandenen Substanzen und damit von dem gelösten Salz. Die chemische Verschiebung des Wassersignals in der NMR-Spektroskopie ist tatsächlich stark von der Konzentration und der Polarität der gelösten Substanzen abhängig, was die Referenzierung darauf sehr unsicher macht. Letztendlich könnte anstelle einer scheinbaren Tieffeld-Verschiebung der Signale des SB3-Monomers auch eine Hochfeld-Verschiebung des Wassersignals vorliegen, was sich durch die Einführung einer unabhängigen Referenz ermitteln ließe. Eine gleichmäßige Veränderung aller Signale wäre allerdings in keinem Fall als Hinweis auf eine Konformationsänderung an einem Teil des Moleküls bewertbar, daher war die Frage nach dem Einfluss auf das Lösungsmittelsignal für diese Studie nicht von Relevanz.

Was in dieser Studie nicht beobachtet werden konnte, war eine unabhängige Veränderung einzelner Signale, die auf einen Einfluss der Salzkonzentration auf die Konformation der SB3-Moleküle hinweisen würde. Schon die Anzahl und Form der Signale in dem Spektrum der Reinsubstanz, für die in wässriger Lösung ohne Zusätze ein auffälliges Verhalten plausibel gewesen wäre, lässt den Schluss zu, dass auch in einer Umgebung mit geringer Ionenstärke keine bevorzugte Positionierung der Ammonium- und der Sulfonat-Gruppe vorliegt. Anderenfalls müssten die Signale der Methylen-Protonen, ein Triplett bei etwa 3,0 ppm sowie die beiden Multipletts bei 2,3 ppm und 3,5 ppm, eine weitere Aufspaltung zeigen, da die paarweise Äquivalenz der Protonen nicht mehr gegeben wäre. Dies ist jedoch auch in den Spektren der salzhaltigen Proben nicht zu beobachten, das Erscheinungsbild der Signale bleibt über die gesamte Versuchsreihe hinweg erhalten.

Dieser Befund sollte sich auch auf die veränderte Situation der zwitterionischen Funktionalisierung unter Chromatographie-Bedingungen übertragen lassen. Zwar sind hier keine freien SB3-Monomere in Lösung vorhanden, sondern diese in Form polymerisierter Ketten auf einer Oberfläche fixiert, weshalb es durchaus denkbar wäre, dass eine Wechselwirkung der Ladungen nicht nur intramolekular, womit in diesem Fall innerhalb einer Wiederholungseinheit der Kette gemeint ist, sondern auch zwischen Einheiten einer Kette oder solchen aus eng benachbarten Ketten stattfindet. Bei entsprechender Dichte der Funktionalisierung wäre sogar die Ausbildung einer Art Sekundärstruktur ähnlich der von Proteinen möglich, die sich über mehrere Sulfobetain-Einheiten erstreckt. Jedoch lassen sich für polymerisierte ebenso wie für freie SB3-Monomere auch gute Gründe finden, die gegen eine Wechselwirkung vor allem innerhalb einer Ammoniopropansulfonat-Einheit, aber auch zwischen Einheiten einer oder unterschiedlicher Ketten sprechen. Die Anziehungskraft zwischen Ladungen unterschiedlichen Vorzeichens ist eine sehr starke, aber ungerichtete Kraft, die insbesondere im Fall der Sulfonsäure durch die Verteilung auf drei Sauerstoffatome in alle Raumrichtungen wirkt. Dazu ist die positive Ladung am Stickstoffatom durch zwei Methyl-Gruppen und zwei weitere, wesentlich größere

Reste stark abgeschirmt, eine Wechselwirkung also sterisch eingeschränkt. Der dadurch abgeschwächten Anziehungskraft zwischen den Ladungen stünde im Fall einer intramolekularen Wechselwirkung mit Ringbildung der Verlust von Freiheitsgraden an mindestens drei Punkten, nämlich den dann in ihrer Konformation festgelegten Methylen-C-Atomen, entgegen. Außerdem wäre die energetisch günstigste Anordnung der N-C-C-C-S-Kette eine nahezu lineare Streckung, wobei die sterisch anspruchsvollen Substituenten bei Betrachtung entlang der C-C-Bindungen in anti-gestaffelter Stellung stehen. Die Anordnung des Ammoniopropansulfonats als Ring führt dagegen zur Ausbildung der kleinsten möglichen Winkel an den Kohlenstoff-Atomen und damit einer ekliptischen Stellung zwischen den sterisch anspruchsvollsten Substituenten, welches die energetisch ungünstigste ist (als Anhaltspunkt: die anti-gestaffelte Anordnung der endständigen Methylgruppen bei Butan ist energetisch um etwa 20 kJ mol^{-1} günstiger als die ekliptische Stellung, die gauche-gestaffelte Anordnung um etwa 15 kJ mol^{-1}).[103–105]

Die hohe Dielektrizitätskonstante von Wasser könnte daher schon ausreichen, dass die Sulfobetain-Einheiten auch ohne weitere Ionen entfaltet vorliegen. WEERS *et al.* schlussfolgern aus ihren Untersuchungen, dass sterische Faktoren und die Solvatationsenergien der geladenen Gruppen die elektrostatischen Anziehungskräfte übersteigen und die Hydrophilie durch ein möglichst großes Dipolmoment maximiert wird, also dann, wenn sich die geladenen Gruppen weit entfernt voneinander befinden.[106] Ein Ladungsabstand von einer C3- bis C4-Kette schien hier jedoch so etwas wie ein Umkehrpunkt zu sein.
Vergleichbare Ergebnisse erhielten auch GALIN *et al.*, die ebenfalls die Konformation zwitterionischer Verbindungen des Ammonioalkansulfonat-Typs untersucht und dabei festgestellt hatten, dass eine Verlängerung der Kette aus Methyleneinheiten zwischen den Ladungen eine messbare Vergrößerung des Ladungsabstands in wässriger Lösung zur Folge hat, was ein Vorliegen intramolekularer Ionenpaare ausschließt.[107] Die bevorzugte Orientierung von Einheiten einer Kette zu einem angedeuteten Knäuel oder in Richtung einer benachbarten Kette bleibt dabei plausibel, zumal die

vollständige Streckung aller Bindungen in die ausgebreitete Position aufgrund der Einschränkung von Freiheitsgraden nicht minder unwahrscheinlich ist und auch experimentell nicht bestätigt werden konnte.[108] Beiden Extrema, Faltung und Streckung, wird also keine oder nur eine sehr geringe Überlegenheit gegenüber den vielen möglichen Zwischenzuständen zugesprochen.

Für die Interpretation der Daten aus dieser Arbeit wird daher ausgeschlossen, dass die steigende, sich scheinbar einem Grenzwert nähernde Retention allein auf eine strukturelle, das heißt konformative Veränderung der stationären Phase zurückzuführen ist. Ebenso wenig wird eine untergeordnete Beeinflussung der chromatographischen Ergebnisse durch solche Vorgänge angenommen, was eine wichtige Grundlage für die gezogenen Schlussfolgerungen darstellt.

5.3.2 Versuch zur Anreicherung von Ionen an der zwitterionischen Oberfläche

Durch einen möglichst einfachen Versuchsaufbau sollte überprüft werden, ob sich tatsächlich an der Oberfläche und in der nächsten Umgebung der stationären Phase mehr Ionen aufhalten als im Volumen der umgebenden Lösung. Dazu wurde die Atom-Emissions-Spektroskopie (ICP-AES, von en.: *inductively coupled plasma atom emission spectroscopy*) zur Bestimmung der Natrium-Ionen verwendet, da diese Methode für den vorliegenden Konzentrationsbereich sehr gut geeignet ist.

Für den Versuch wurden etwa 2 g des SB3-funktionalisierten Materials zunächst mit verdünnter Salzsäure und Reinstwasser gewaschen und auf drei Gefäße aufgeteilt. Dann wurde zu jedem die gleiche Menge Natriumcarbonat-Lösung gegeben, jedoch in unterschiedlicher Konzentration, und das Material über 3 h in dieser Lösung gerührt. Danach sollte durch Untersuchung der Lösungen sowie durch Extraktion des Materials mit Salzsäure ermittelt werden, wie viel Natrium sich jeweils in der Lösung

und am Material befindet. Die genaue Vorgehensweise ist unter Kapitel 7.4.2 im Experimentalteil dieser Arbeit beschrieben.

Die Wiederholungsmessungen der Kalibrierstandards zeigten eine mäßig gute Übereinstimmung mit den eingesetzten Konzentrationen. Alle bis auf eine wiesen eine Überbestimmung auf, es ließ sich jedoch keine weitere Systematik in den Abweichungen erkennen, daher wird von allgemeinen Schwankungen und keiner zeitlichen Veränderung des Detektors ausgegangen.
Im Folgenden soll anhand der Ergebnisse für die Na_D-Linie bei 589,592 nm und die niedrigste Konzentration (1 mmol l^{-1}, I) die Auswertung ausführlich dargelegt werden. Für die weiteren beiden Konzentrationen (10 und 50 mmol l^{-1}) wurde ebenso vorgegangen. Für alle drei Konzentrationen wird davon ausgegangen, dass zum einen das Material bei Versuchsbeginn frei von relevanten Mengen gelösten Natriums war, und zum anderen die Natrium-Desorption mit Salzsäure nach der Behandlung mit Natriumcarbonat-Lösung vollständig verlaufen ist, da bei den Kontroll-Extraktionen jeweils keine relevanten Natrium-Mengen mehr gefunden wurden.

- Das Gefäß für die Durchführung mit der geringsten Konzentration enthielt 661 mg funktionalisiertes Polymer. Zugegeben wurden 12,06 g Natriumcarbonat-Lösung mit einer berechneten Konzentration von 0,99 mmol l^{-1}; für die Natrium-Konzentration wurde am ICP-AES ein Wert von 43,21 ppm bestimmt, dieser wird im Folgenden verwendet. Für die zugegebene Menge Natrium-Ionen ergeben sich somit 22,66 µmol.
- Der Gehalt der Lösung nach Rühren war 39,98 ppm, was bezogen auf die Gesamtmasse an Lösung 20,96 µmol Natrium-Ionen entspricht. Der Lösung sind augenscheinlich 1,70 µmol Natrium-Ionen entzogen worden.
- Das Nassgewicht des Rückstands nach Abnahme der Lösung war 0,895 g, davon also 0,234 g Restlösung, welche gemäß der Konzentrationsbestimmung noch 0,41 µmol Natrium-Ionen in gelöster Form enthält.

- In drei Extraktionsschritten wurden insgesamt 23,82 g verdünnte Salzsäure erhalten. Diese wurde als Verdünnung auf 50 % untersucht und enthielt 3,79 ppm Natrium-Ionen, was einer Menge von 3,93 µmol entspricht. Davon stammen 3,52 µmol nicht aus der am Material zurückgebliebenen Lösung, müssen also stattdessen am Material gebunden vorgelegen haben.

Analog wurden die Berechnungen für die anderen beiden Natriumcarbonat-Lösungen durchgeführt. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse.

Tabelle 16: Ergebnisse der Bestimmung der Natriumgehalte und -differenzen.

in µmol Na^+	**I** (1 mmol l^{-1})	**II** (10 mmol l^{-1})	**III** (50 mmol l^{-1})
Verlust in Lösung	1,70	5,82	32,4
mit HCl desorbiert	3,52	14,4	36,9

Wie an dieser Übersicht gut erkennbar ist, sind für alle drei Konzentrationen die Mengen an Natrium, die in der Salzsäure gefunden wurden, erhöht gegenüber der Differenz des Gehalts der Lösung vor und nach Rühren. Dabei zeigt sich für die kleinste Konzentration ein Unterschied von ungefähr dem Doppelten, für die mittlere ein Faktor von etwa 2,5, und für die höchste von etwa 1,1. Für diesen Befund kann zunächst keine Begründung gefunden werden, zu erwarten gewesen wäre eine Übereinstimmung innerhalb der drei Wertepaare.

Mit steigender Konzentration der Lösung steigen auch die gefundenen Natrium-Mengen an, was den Erwartungen entspricht. Dabei gibt es jedoch keine offensichtliche lineare Abhängigkeit, wobei diese Aussage bei drei erhobenen Werten als eher schwach zu bewerten ist. Von größerem Interesse ist die Frage nach dem Konzentrationsverhältnis zwischen der mobilen Lösung und der angenommenen stagnanten, sich in nächster Umgebung des funktionalisierten Materials befindlichen Lösung, und ob sich dieses in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration verändert.

Um dies zu ermitteln, werden die mit den Nassgewichten des Materials bestimmten Mengen an Lösung als der stagnante Teil angesehen. Während der Versuchsdurchführung war deutlich sichtbar, dass dadurch eine Überschätzung dieser Flüssigkeitsmenge stattfindet, da das Dekantieren nur bis auf einige Tropfen genau durchgeführt werden konnte, wenn Materialverlust vermieden werden sollte. Mit den vorliegenden Ergebnissen ist eine bessere Trennung der beiden Flüssigkeitsanteile jedoch nicht möglich. Im Folgenden wird der Rechenweg für I (1 mmol l^{-1}) dargelegt.

- Aus dem Nass- und Trockengewicht des Materials (0,895 g und 0,661 g) ergibt sich eine Menge an Lösung von 0,234 g, welche näherungsweise als 0,234 ml angenommen wird.
- Die Konzentration dieser Lösung soll bestimmt werden, indem ihr die Menge des mit der Salzsäure extrahierten Natriums zugesprochen wird. In 23,82 g Salzsäure wurde ein Gehalt von 3,79 ppm festgestellt. Dies entspricht einer Menge von 3,93 µmol, damit ergibt sich in der verbliebenen Lösung eine Konzentration von 16,79 mmol l^{-1}.
- Die Konzentration der mobilen Lösung in der weiter entfernten Umgebung des Materials soll ebenfalls unter Verwendung des Ergebnisses für die Extraktion berechnet werden. Dafür wird aus der Menge der zugegebenen Natriumcarbonat-Lösung (12,06 g) und deren Gehalt (43,12 ppm) die Menge des zugefügten Natriums bestimmt (22,67 µmol) und hiervon das extrahierte Natrium abgezogen (18,74 µmol). Dieses ist in der entnommenen Lösung enthalten, deren Gewicht sich aus der hinzugegebenen und der am Material verbliebenen bestimmen lässt (11,83 g, ebenfalls mit $\varsigma = 1$ g ml^{-1} genähert); damit hat diese Lösung eine Konzentration von 1,58 mmol l^{-1}.

Die auf diesem Weg bestimmten Konzentrationen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 17: Ergebnisse der ersten Bestimmung der Natrium-Konzentrationen. Angaben in mmol l^{-1} Na^+.

	I (1 mmol l^{-1})	**II** (10 mmol l^{-1})	**III** (50 mmol l^{-1})
Konzentration der stagnanten Lösung c_{stag}	16,79	77,65	237,6
Konzentration der mobilen Lösung c_{mob}	1,58	17,64	96,90
Quotient c_{stag} / c_{mob}	10,63	4,40	2,45

Tatsächlich konnte über diesen Versuch bestätigt werden, dass in der nächsten Umgebung des Materials eine höhere Konzentration an Natrium-Ionen vorliegt als in der abdekantierten Lösung, da das Material diese Ionen aus der Lösung anreichert. Außerdem ist diese Anreicherung wie vermutet konzentrationsabhängig, denn der relative Konzentrationsunterschied war mit zunehmender absoluter Konzentration immer geringer. Bei der kleinsten eingesetzten Konzentration von 1 mmol l^{-1} war die Konzentration am Material etwa zehnfach erhöht gegenüber der in Lösung, bei 10 mmol l^{-1} war es nur noch ein Faktor von etwa 4, und bei 50 mmol l^{-1} war die Konzentration noch etwa doppelt so hoch. Somit gleichen sich die hier unterschiedenen Milieus mit steigender Konzentration aneinander an. Dabei handelt es sich offensichtlich nicht um zwei eindeutig trennbare Phasen mit klarer Phasengrenze, da es wässrige Lösungen der selben Bestandteile in unterschiedlicher Zusammensetzung sind. Der Übergang vom einen in den anderen Bereich ist stattdessen als graduell anzusehen.

Da für alle drei untersuchten Konzentrationen mehr Natrium in der Extraktionslösung gefunden wurde, als der Vergleich der Gehalte der eingesetzten Lösungen vor und nach dem Rühren mit dem Material als Differenz ergab, wurde ein weiterer, vom ersten unabhängiger Rechenweg zur Bestimmung von c_{stag} und c_{mob} verfolgt. Anstatt für beide Werte als Grundlage die in der Salzsäure gefundene Menge Natrium zu verwenden, kann auch der gemessene Gehalt der zugegebenen und nach

dem Rühren entnommenen Lösung herangezogen werden, wobei die benötigte Angabe zur Menge dieser Lösung als Differenz aus zugegebener und zurückgebliebener Lösung bestimmt werden muss, wie im Folgenden deutlich wird:

- Unter Verwendung von Menge (12,06 g) und Gehalt (43,21 ppm) der zugegebenen Lösung sowie Menge (11,83 g) und Gehalt (39,98 ppm) der entnommenen Lösung kann die zurückgebliebene Menge Natrium-Ionen bestimmt werden (2,10 µmol). Dies macht eine Konzentration in der verbliebenen Lösung von 8,97 mmol l^{-1} aus.
- Die Konzentration der entnommenen Lösung kann ebenfalls aus dem Gehalt und der Menge bestimmt werden und beträgt 1,74 mmol l^{-1}.

Auf diese Weise konnte ein neuer Datensatz vergleichbar zu dem in Tabelle 17 generiert werden, die folgende Tabelle 18 zeigt die erhaltenen Werte.

Tabelle 18: Ergebnisse der zweiten Bestimmung der Natrium-Konzentrationen. Angaben in mmol l^{-1} Na^+.

	I (1 mmol l^{-1})	**II** (10 mmol l^{-1})	**III** (50 mmol l^{-1})
Konzentration der stagnanten Lösung c_{stag}	8,97	42,39	220,2
Konzentration der mobilen Lösung c_{mob}	1,74	18,36	97,29
Quotient c_{stag} / c_{mob}	5,16	2,31	2,26

Vor allem an den Quotienten wird im Vergleich zu dem ersten Tripel ein großer Unterschied deutlich zwischen den Ergebnissen der beiden Rechenwege. Hintergrund ist vor allem die Diskrepanz zwischen den Natrium-Mengen, die in den Salzsäure-Lösungen gefunden wurden, und jenen, die sich aus den Gehalten der Lösung als Verlust berechnen lassen. Der Trend mit der Abnahme der Quotienten mit steigenden absoluten Konzentrationen ist im zweiten Tripel zwar ebenfalls erkennbar, aber

wesentlich weniger ausgeprägt; zudem kann der Unterschied zwischen II und III innerhalb einer gewissen Unsicherheit auch als nicht vorhanden angesehen werden (vgl. Tabelle 19).

Tabelle 19: Gegenüberstellung der Ergebnisse der beiden Rechenwege.

	I (1 mmol l^{-1})	**II** (10 mmol l^{-1})	**III** (50 mmol l^{-1})
1. Quotient c_{stag} / c_{mob}	10,63	4,40	2,45
2. Quotient c_{stag} / c_{mob}	5,16	2,31	2,26

Die bereits in Kapitel 5.2.7 vermutete, nicht-lineare Korrelation der Oberflächen- mit der Volumenkonzentration lässt sich anhand der Ergebnisse dennoch feststellen. Der Unterschied zwischen beiden ist größer, je kleiner die globale, also die im Lösungsmittel vorgelegte Konzentration ist.

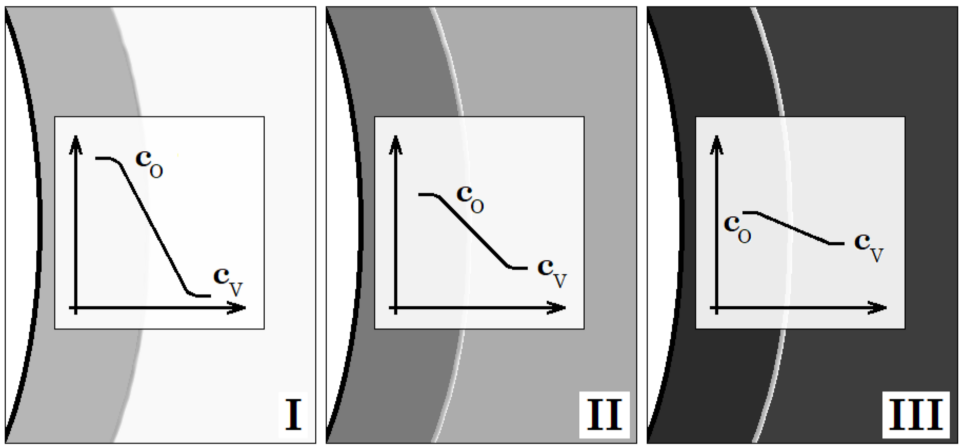


Abbildung 56: Schema der Anreicherung. Bei niedriger Volumenkonzentration (Fall I) ist der Unterschied zur Oberflächenkonzentration am größten (im Vergleich wesentlich kräftigeres Grau, c_O weit höher als c_V). Bei hoher Volumenkonzentration (Fall III) ist der Unterschied klein (Graustufen ähnlich, c_O nahe an c_V).

Eine zumindest qualitative Fehlerbetrachtung konzentriert sich für diesen Versuch vor allem auf die Ergebnisse der Natrium-Bestimmung durch ICP-AES. Die während der Ein- und Auswaage oder Verdünnung von Lösungen entstandenen möglichen Abweichungen liegen gerätebedingt im Rahmen der vierten oder fünften Stelle einer

Gewichts- oder Konzentrationsangabe. Anhand der Ergebnisse der Wiederholungsmessungen der Kalibrierstandards lässt sich eine wesentlich größere Unsicherheit erkennen, hier trat eine absolute Abweichung von bis zu 3 ppm (8 % Überbestimmung beim 40 ppm Kalibrierstandard) beziehungsweise eine relative Abweichung von bis zu 10 % (1 ppm Unterbestimmung beim 10 ppm Kalibrierstandard) auf.

Für die Auswertungen verwendet wurden Messwerte des ICP-AES, die zum größten Teil zwischen 20 und 25 ppm lagen (Gehalte der Natriumcarbonat-Lösungen vor und nach Rühren), zum Teil aber auch zwischen 0,5 und 2 ppm (Gehalte der Salzsäure nach Extraktion). Gerade die niedrigen Konzentrationen sind durch absolute Fehler stark beeinflusst, während im höheren Wertebereich relative Fehler eine größere Abweichung verursachen. Um eine größere Sicherheit und Belastbarkeit der Messergebnisse und damit eine fundiertere Grundlage für die Auswertung und Interpretation der Daten zu erhalten, wäre von Vorteil, einen weiteren Versuch zu entwerfen, der unabhängig von dem hier beschriebenen ist und zur Bestätigung der diskutierten Ergebnisse dienen kann.

5.4 Abschließende Diskussion

Eine Chromatographie ionischer Analyten als Ionenchromatographie zu bezeichnen und ihr aufgrund der zwitterionischen Funktionalisierung der stationären Phase das entsprechende Attribut zu verleihen, ist nicht mehr und nicht weniger als naheliegend. Insofern ist die Bezeichnung Zwitterionische Ionenchromatographie sicherlich passender gewählt als Elektrostatische Ionenchromatographie. Jedoch wird den ganz speziellen Eigenarten dieser Methode hiermit keinesfalls Rechnung getragen, und von Beginn an wiesen die gewonnenen Ergebnisse und Erkenntnisse darauf hin, dass eine Assoziation zu dem in der IC vorherrschenden Mechanismus des Ionenaustauschs keine Grundlage besitzt.

Eine Uneinheitlichkeit der Messsysteme verschiedener Arbeitsgruppen macht einen Vergleich der Ergebnisse schwierig und verhindert in gewisser Weise auch, dass Forschung aufeinander aufbauend betrieben werden kann. Dabei handelt es sich bei der ZIC um eine zwar spezielle, dabei aber leicht zu definierende Methode mit klaren Vorgaben bezüglich der zu verwendenden zentralen Bausteine: ionische Analyten, eingrenzbar auf anionische und gegebenenfalls sogar nur anorganische Spezies; ein ebenfalls „anorganischer" Eluent im Sinne einer Lösung eines anorganischen Salzes, einer Säure oder Base in Wasser; dazu ein Säulenmaterial, welches kovalent und damit dauerhaft funktionalisiert wird mit permanent geladenen Gruppen beider Ladungsvorzeichen in jeweils gleicher Anzahl und räumlich nah beieinander liegend, etwa im selben Strukturmotiv, dabei mit möglichst hoher Kapazität. Damit ist das experimentelle Gebiet klar abzugrenzen von ähnlichen chromatographischen Methoden, insbesondere der HILIC.

Eine weitere Einschränkung der Komponenten führt zu einer Vereinfachung der theoretischen Beschreibung, hinzu kommt die Einfachheit des apparativen Aufbaus und dadurch des Zugangs zur Datenerhebung, wie sie in den Vorarbeiten vorgeschlagen und in der vorliegenden Arbeit vorgenommen wurde.[80] Durch unterschiedliche Schwerpunktsetzung, wie eine Variation des Materials oder der Eluenten, ist das Forschungsfeld weiter untergliederbar. Die Herausforderung liegt dann im Verständnis und der Interpretation der Daten, um neue Erkenntnisse zu erlangen.

Mit der Bestätigung eines umfassenden Trennprinzips der ZIC rückt der Übertritt dieser Methode in das nächste Stadium nach LAITINEN in greifbare Nähe. Sollten die in dieser Arbeit gefundenen Abhängigkeiten der Retention anionischer Analyten von der Eluentspezies und ihrer Konzentration auf andere ZIC-Systeme übertragbar sein, könnte die Methode vom zweiten nahtlos in das vierte Stadium der weiteren Erforschung des Trennmechanismus übergehen, da keine neuartige Instrumentierung entwickelt werden muss. Die in dieser Arbeit getroffenen Einschränkungen lassen

sich teilweise aufheben, ohne das Feld der ZIC zu verlassen, etwa durch die Veränderung von Parametern wie der Art der Funktionalisierung, dem pH-Wert des Eluenten oder des Ladungsvorzeichens der Analyten. Ein Einfluss der Hydratisierungsstärke der Eluentionen ließe sich durch eine möglichst breite Variation kompatibler Salze und der Betrachtung ihrer Fähigkeit, Wasser zu binden, also ihrer Hydratisierungsenthalpien und weiterer Eigenschaften feststellen. Auch die in der Arbeitsgruppe SEUBERT bereits hergestellten Materialien mit Variation der Funktionalisierung sollten auf ihr Verhalten unter ZIC-Bedingungen untersucht und mit den Ergebnissen des SB3-Materials verglichen werden, der Fokus könnte hierbei auf einen längeren oder kürzeren Ladungsabstand, das inverse Sulfobetain-Motiv oder auch völlig neue Ladungsarchitekturen[109] gelegt werden. Als zusätzlicher Parameter ist die Natur der Ladung tragenden Gruppen der Funktionalisierung zu betrachten, etwa durch einen Vergleich endständiger Sulfonsäuren mit Carbonsäuren.

6 Zusammenfassung

Für Messungen zur ZIC wurde ein zwitterionisch funktionalisiertes PS/DVB-Material mit hoher Kapazität synthetisiert und als stationäre Phase verwendet. Die genaue Konformation der zwitterionischen Einheiten ist unbekannt. Gestützt auf NMR-spektroskopische Untersuchungen wird eine insbesondere innerhalb der Messreihen von den äußeren Bedingungen unabhängige räumliche Anordnung angenommen.
Für die Messungen wurden 30 anionische und neutrale Analyten getestet. Davon erwiesen sich abhängig von der verwendeten Anlage 24 beziehungsweise 20 als geeignet für systematische Untersuchungen. Als Eluenten wurden Lösungen von sieben verschiedenen Salzen (Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumtetraborat, Natriumglycinat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogen-carbonat und Ammoniumacetat) mit basischem und neutralem pH-Wert eingesetzt und ihre Konzentration von 0 bis zu 50 mmol l^{-1} variiert. Damit wurde ein umfassender Datensatz als Grundlage für mechanistische Betrachtungen geschaffen.

Für alle Analyten werden steigende Retentionszeiten mit zunehmender Eluent-konzentration festgestellt. Der aus früheren Arbeiten bekannte Effekt extrem hoher Retention bei Verwendung von Reinstwasser und stark verdünnten Eluenten wird beobachtet und diskutiert, in der vorliegenden Arbeit aber nicht näher untersucht.
13 Analyten zeigen nach Normierung einen nahezu identischen Verlauf der Retentionsveränderung mit der Eluentkonzentration. Für das abweichende Verhalten anderer Analyten werden mögliche Gründe wie Ladungs- oder Größenunterschiede diskutiert.
Innerhalb keiner der sieben untersuchten Eluentspezies bleiben die Elutions-reihenfolgen der Analyten, das heißt die Selektivität des Systems, erhalten. Systematische Positionswechsel von 6 Analyten werden diskutiert. Beim Wechsel der Eluentspezies treten nur geringfügige Änderungen in der Elutionsreihenfolge auf.

Bei einer Auswahl von Analyten, deren Position zueinander bei allen Variationen konstant blieb, wurde eine Analogie zur HOFMEISTER-Reihe festgestellt. Die literaturbekannten Deutungsversuche für die HOFMEISTER-Reihe wurden mit der gefundenen Elutionsreihenfolge verknüpft. Eine Korrelation der Elutionsreihenfolge einiger Analyten mit ihrer Hydratisierungsenthalpie und -entropie wird gefunden.

Anhand bekannter Modelle wird eine mechanistische Untersuchung der Methode durchgeführt und ein Ionenaustauschmechanismus ausgeschlossen. Auf der Grundlage der Daten und weiterer Experimente wird von einem weiteren Festhalten an bereits postulierten Modellen Abstand genommen. Stattdessen wird ein Vorschlag zu einem neuartigen Retentionsmechanismus für die chromatographische Trennung ionischer Analyten mit einem ZIC-System ausgearbeitet. Es handelt sich um eine Form der Ionen-Verteilungschromatographie, in der der Charakter der Hydratisierung der Analyten eine tragende Rolle spielt. Dieser bestimmt den Verteilungskoeffizienten zwischen der mobilen und der stationären Phase. Letztere bildet sich durch die Anreicherung von Eluentionen an der Oberfläche des zwitterionisch funktionalisierten Materials. Dadurch wird eine flüssige stationäre Phase hoher Ionenkonzentration gebildet, in der die Aufenthaltsdauer von Analytionen von der Konzentration frei verfügbarer, nicht in Hydrathüllen gebundener Wassermoleküle abhängig ist. Die mobile und stationäre Phase besitzen vermutlich eine diffuse Phasengrenze und es herrscht ein gradueller Übergang von der Oberflächen- zur Volumenkonzentration. Der Charakter und Effekt der Schicht an der stationären Phase sind eine Besonderheit, da ihre Dicke keinen ausschlaggebenden Einfluss besitzt und sich die Konzentrationen mit steigender, globaler Konzentration aneinander angleichen.

Mögliche Anwendungen der Methode beispielsweise zur Analyse von Mischproben werden durch den identischen Retentionsverlauf mit der Eluentkonzentration und in Einzelfällen durch die nicht konstante Elutionsreihenfolge eingeschränkt.

7 Experimente und Methoden

7.1 Synthesen und Analytik zur Darstellung der zwitterionischen stationären Phasen

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen wurden an Material vorgenommen, welches nach den in der Arbeitsgruppe von Prof. SEUBERT etablierten Methoden hergestellt wurde. Nach der Synthese des Grundpolymers erfolgte eine Funktionalisierung durch radikalische Polymerisation styrolbasierter Monomere.

7.1.1 Synthese und Charakterisierung des Grundpolymers

Der für die Synthese des Grundpolymers KJP001 benötigte Saatlatex wurde von L. BOHRA hergestellt und zur Verfügung gestellt (Charge LMSL_001).[82] Der Syntheseweg entsprach der in [82] beschriebenen allgemeinen Vorgehensweise, einschließlich der Ansatzgröße mit 40 ml eingesetzter Saatlatex-Emulsion. Anstelle des dort verwendeten Tensids Berol 276 (Nonylphenylethoxylat) kam Igepal CA-630 (Octylphenoxypolyethoxyethanol) zum Einsatz. Erhalten wurden nach Sieben (Maschenweite 20 µm) 53 g Polymer.

Zur Charakterisierung des Materials wurde zunächst der prozentuale Anteil der enthaltenen Elemente bestimmt (weitere Informationen zur Elementanalytik: siehe Kapitel 7.5.1).

Elementanalytik: Gefunden: 90,0 % C, 7,8 % H, 1,6 % Cl. Vergleichswerte der Charge LMP 203 (hergestellt von L. BOHRA): 89 % C, 8 % H, 2 % Cl.

Außerdem wurden Aufnahmen einzelner Polymer-Partikel am Rasterelektronenmikroskop aufgenommen, um deren Form, Durchmesser und Monodispersität zu beurteilen.

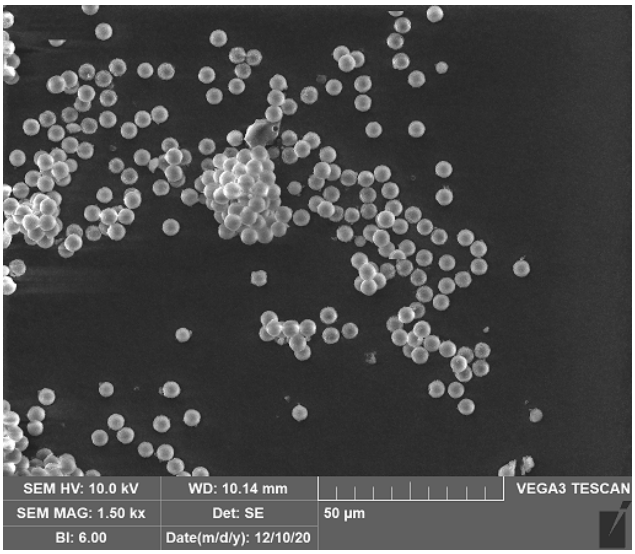


Abbildung 57

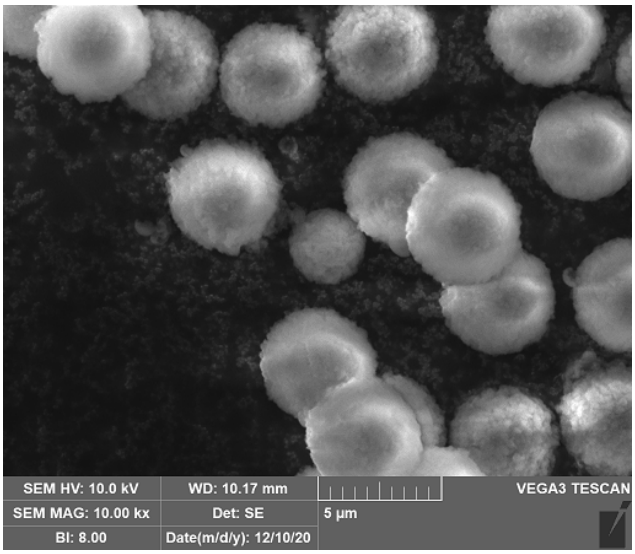


Abbildung 58

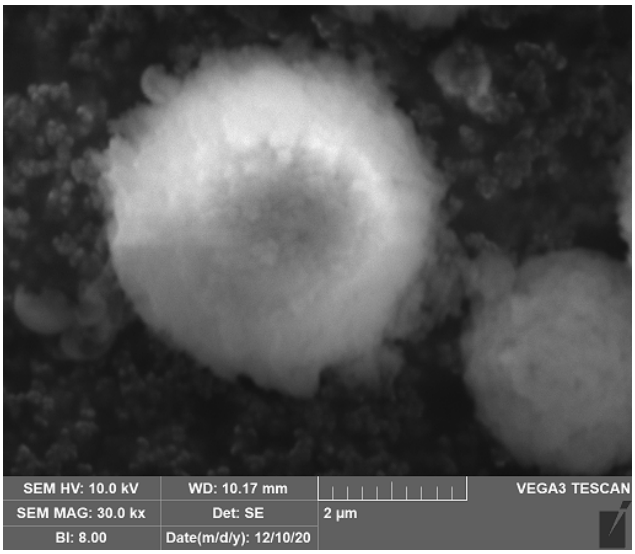


Abbildung 59

Abbildungen 57 bis 59: REM-Aufnahmen der Polymer-Partikel nach der Synthese. Dank an F. FILLSACK für die Bereitstellung der Aufnahmen.

Zur Porositätsbestimmung wurde eine Messreihe mit inverser Größenausschluss-Chromatographie (iSEC, von en.: *inverse size exclusion chromatography*) durchgeführt und nach der von HALÁSZ vorgestellten Methode ausgewertet.[110,111] Dazu wurde ein Edelstahl-Säulenkörper verwendet und nach der allgemeinen Packvorschrift (siehe Kap. 7.5.2) mit dem Grundpolymer unter Verwendung von Ethanol als Packeluent gepackt. Für die iSEC-Messungen wurde Tetrahydrofuran als Eluent bei einer Flussrate von 0,25 ml min^{-1} und einer Temperatur von 35 °C verwendet. 14 Kalibrierstandards aus Polystyrol mit definierten Molekulargewichten sowie 1-Phenylhexan, 1-Phenylpropan und Toluol dienten als Analyten.

Tabelle 20: Elutionszeiten t_E der iSEC-Analyten in Doppelbestimmung.

M / g mol^{-1}	$\mathbf{t_{E,1}}$ / min	$\mathbf{t_{E,2}}$ / min		**M** / g mol^{-1}	$\mathbf{t_{E,1}}$ / min	$\mathbf{t_{E,2}}$ / min
7.110.000	4,700	4,694		10.850	6,074	6,075
3.900.000	4,735	4,732		5.460	6,479	6,480
3.150.000	4,764	4,766		2.100	7,197	7,193
1.290.000	4,953	4,956		1.050	7,756	7,754
520.000	5,101	5,110		580	8,129	8,129
220.500	5,230	5,226		162	9,137	9,133
96.000	5,352	5,353		120	9,500	9,497
39.000	5,506	5,507		92	10,000	10,001
20.650	5,765	5,770				

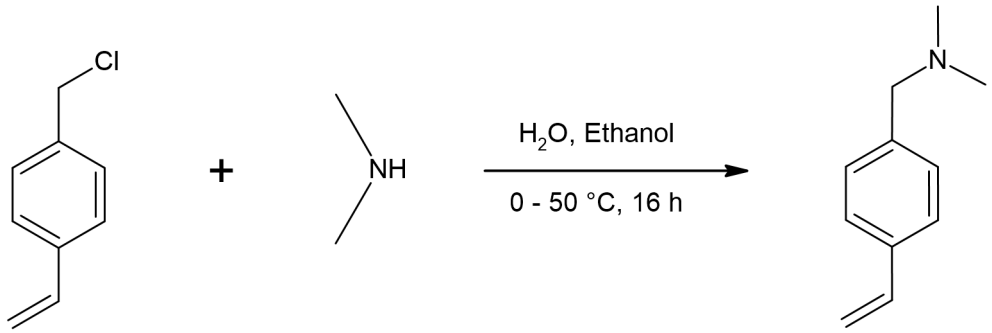
Aus den Elutionszeiten und der Systemtotzeit (0,456 min) lassen sich nach HALÁSZ die im Folgenden aufgeführten Eigenschaften des Materials bestimmen:

Tabelle 21: Porositäts-Eigenschaften des hergestellten PS/DVB/VBC-Materials KJP001.

Eigenschaft	**Wert**
Porenvolumen pro Masse Material	1,44 ml g^{-1}
Anteil Mikroporen (Ø < 2 nm)	35,3 %
Anteil Mesoporen (Ø 2 bis 50 nm)	52,4 %
Anteil Makroporen (Ø > 50 nm)	12,4 %

7.1.2 Darstellung des zwitterionischen Monomers für die Funktionalisierung

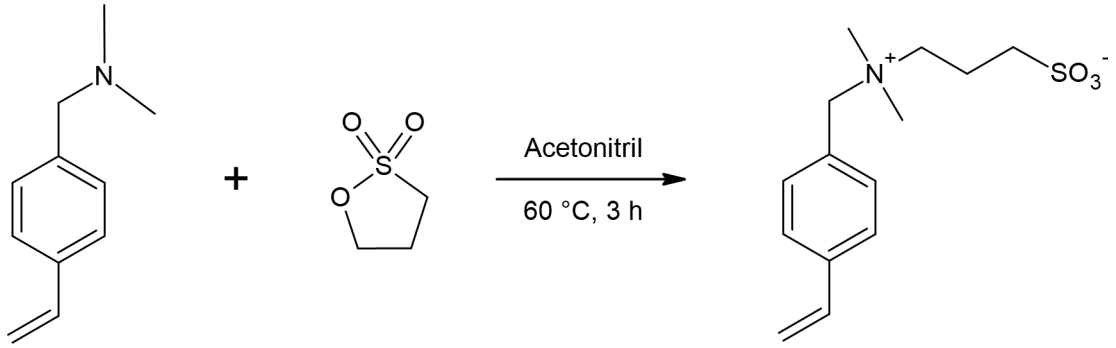
Das Monomer für die SB3-Funktionalisierung, 4-Vinylbenzyldimethylammonio-propansulfonat, wurde in einer zweistufigen Synthese dargestellt.[75]



Für die erste Stufe wurde 4-Vinylbenzylchlorid (13,9 ml, 90 %; entspricht etwa 89 mmol, 1 Äq.) unter Eiskühlung in 60 ml Ethanol vorgelegt. Über einen Tropftrichter wurde eine wässrige Lösung von Dimethylamin (31,5 ml, 40 %; entspricht etwa 249 mmol, 2,8 Äq.) während 40 min zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für etwa 16 h auf bis zu 53 °C erwärmt. Der Überschuss an Dimethylamin sowie das Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit etwa 50 ml Chloroform aufgenommen. Die Lösung wurde mit 2 x 50 ml Wasser gewaschen, das Lösungsmittel erneut unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand über einen Faltenfilter filtriert. Erhalten wurden 12,8 g einer orangeroten Flüssigkeit (Ausbeute: 89 %).

^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7,36 (d, $^3J_{H\text{-}H}$ = 8 Hz, 2 H, H_{arom}), 7,26 (d, $^3J_{H\text{-}H}$ = 8 Hz, 2 H, H_{arom}), 6,71 (dd, $^3J_{H\text{-}H}$ = 18 Hz, $^3J_{H\text{-}H}$ = 11 Hz, 1 H, H_{gem}), 5,73 (dd, $^2J_{H\text{-}H}$ = 18 Hz, $^3J_{H\text{-}H}$ = 0,6 Hz, 1 H, H_{cis}), 5,22 (dd, $^2J_{H\text{-}H}$ = 11 Hz, $^3J_{H\text{-}H}$ = 0,6 Hz, 1 H, H_{trans}), 3,41 (s, 2 H, H_{benzyl}), 2,24 (s, 6 H, H_{methyl}) ppm.

^{13}C{1H}-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 138,64 (s, 1 C, C_{quart}), 136,77 (s, 1 C, CH_{olef}), 136,61 (s, 2 C, C_{arom}), 129,41 (s, 2 C, C_{arom}), 126,24 (s, 1 C, C_{quart}), 113,58 (s, 1 C, $CH_{2\ olef}$), 64,21 (s, 1 C, C_{benzyl}), 45,46 (s, 2 C, C_{methyl}) ppm.



Für die zweite Stufe wurde 4-Vinylbenzyldimethylamin aus der ersten Stufe (6,4 g, 39,7 mmol, 1 Äq.) in 90 ml Acetonitril gelöst. Propan-1,3-sulton (3,4 ml, 38,7 mmol, 0,97 Äq.) wurde mit einer Spritze zugegeben und das Reaktionsgemisch für etwa 3 h auf bis zu 63 °C erwärmt. Der entstandene Feststoff wurde über einen BÜCHNER-Trichter abfiltriert und mit Acetonitril (HPLC-*grade*) gewaschen. Erhalten wurden 4,84 g weißer Feststoff (Ausbeute: 42 %), wobei sich mit der Zeit im Filtrat weiterer Feststoff bildete.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7,64 (d, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 8 Hz, H_{arom}), 7,53 (d, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 8 Hz, H_{arom}), 6,85 (dd, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 18 Hz, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 11 Hz, H_{gem}), 5,97 (d $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 18 Hz, 1 H, H_{trans}), 5,44 (d $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 11 Hz, 1 H, H_{cis}), 4,51 (s, 2H, H_{benz}), 3,46 (m, 2 H, $H_{N\text{-}methylen}$), 3,07 (s, 6 H, H_{methyl}), 3,00 (t, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 7 Hz, 2 H, $H_{S\text{-}methylen}$), 2,34 (m, 2 H, $H_{methylen}$) ppm.

^{13}C{1H}-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 139,8 (s, 1 C, C_{quart}), 135,8 (s, 1 C, CH_{olef}), 133,2 (s, 2 C, C_{arom}), 126,8 (s, 2 C, C_{arom}), 126,3 (s, 1 C, C_{quart}), 116,4 (s, 1 C, $CH2_{olef}$), 67,9 (s, 1 C, C_{benzyl}), 62,4 (s, 1 C, $C_{N\text{-}methylen}$), 49,6 (s, 2 C, C_{methyl}), 47,4 (s, 1C, $C_{S\text{-}methylen}$), 18,3 (s, 1C, $C_{methylen}$) ppm.

Elementanalytik: Theorie $C_{14}H_{21}NO_3S$: 59,34 % C, 7,47 % H, 4,94 % N, 16,94 % O, 11,31 % S. Gefunden: 59,18 % C, 7,66 % H, 4,86 % N, 17,10 % O, 10,92 % S.

7.1.3 Funktionalisierung des Grundpolymers

Durch radikalische Atomtransferpolymerisation wurde nach der von D. NEHLES optimierten Vorschrift die Funktionalisierung des Grundpolymers mit dem Sulfobetain-Monomer durchgeführt.

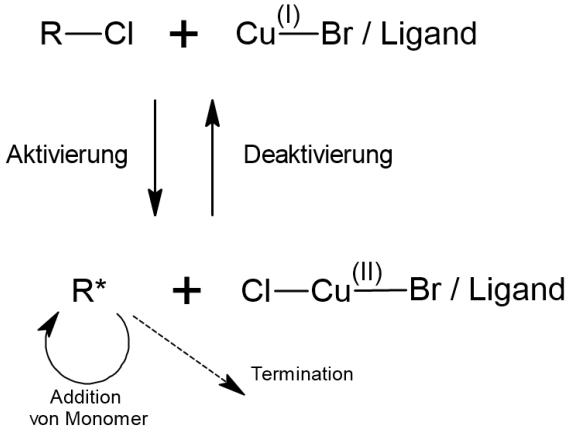


Abbildung 60: Reaktionsschema der Funktionalisierung.

Das Grundpolymer (2,04 g KJP001, entspricht 938 µmol Cl-Substituenten) wurde zusammen mit dem SB3-Monomer (4,01 g, 14,15 mmol, 15 Äq.) in einem SCHLENK-Rohr vorgelegt und unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) gesetzt. In einer durch die *freeze-pump-thaw*-Methode entgasten Methanol-Wasser-Mischung (8 ml H_2O, 13 ml Methanol) wurde unter Schutzgasatmosphäre Kupfer(I)bromid (145 mg, 1 mmol, 1 Äq.) und Tris(2-pyridylmethyl)amin (290 mg, 1 mmol, 1 Äq.) gelöst. Unter Eiskühlung wurde diese Lösung in das SCHLENK-Rohr mit der Polymer-Monomer-Mischung gegeben und etwa 90 min gerührt. Nach weiteren 20 min Rühren ohne Eiskühlung wurde das Reaktionsgemisch über einen BÜCHNER-Trichter filtriert. Zur Aufarbeitung wurde das Material jeweils für 15 min in einem 1-zu-1-Gemisch aus Wasser und Aceton, 0,1 M Salzsäure sowie absolutiertem Ethanol mit Ultraschall behandelt. Dazwischen wurde jeweils abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Elementanalytik: 71,8 % C, 7,8 % H, 2,3 % N, 13,4 % O, 4,5 % S.

7.2 ZIC mit Leitfähigkeits-Detektion

An der Anlage mit Leitfähigkeits-Detektion wurden die Konzentrationsvariationen der Natrium-Eluenten durchgeführt sowie einzelne Messreihen der Ammonium-Eluenten zum Vergleich mit der ESI-MS-Anlage vorgenommen.

Eine Konzentrationsvariation wurde stets bei der höchsten Konzentration begonnen und mit abnehmender Konzentration bis zum Reinstwasser-Eluenten geführt, daraufhin wurde zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit die höchste Konzentration wiederholt. Die Messreihen für einen Eluenten wurden unter Verwendung eines Autosamplers mit programmierter Messliste durchgeführt. Dabei wurden die Proben, an dieser Anlage als Einzelproben eingesetzt, in gleicher Reihenfolge je dreimal gemessen, um auch auch innerhalb der Messreihe durch die zeitlich gestreckte Wiederholung die Reproduzierbarkeit überprüfen zu können.

7.2.1 Analyten und Proben (Leitfähigkeits-Detektion)

Die folgende Tabelle enthält die an der Anlage mit Leitfähigkeits-Detektion getesteten und verwendeten Analyten sowie weitere dazu relevante Angaben.
Die Proben wurden als Einzelproben in Eluent in Phiolen zu 10 ml angesetzt und, falls nicht anders angegeben, unter Verwendung von Eppendorf-Pipetten aus Stammlösungen verdünnt, die das jeweilige Anion in einer Konzentration von 1000 ppm enthielten. Die folgende Tabelle gibt die am häufigsten eingesetzte Probenkonzentration an. Diese wurde bei Bedarf auf minimal 5 ppm und maximal 100 ppm angepasst.

Tabelle 22: Analyten und Probenkonzentrationen für die Anlage mit Leitfähigkeitsdetektion.

Anion	**c** / ppm	**c** / mmol l^{-1}	**Anion**	**c** / ppm	**c** / mmol l^{-1}
Fluorid	5	0,26	Trifluoracetat	50	0,44
Chlorid	5	0,14	Iodid	50	0,39
Nitrit	10	0,22	Tetrafluoro-borat	50	0,58
Nitrat	10	0,16	Perchlorat	100	1,01
Sulfat	10	0,1	Dipersulfat	100	0,52
Oxalat	10	0,11	Thiocyanat	100	0,86
Thiosulfat	20	0,18	Trichloracetat	100	0,62
Bromid	20	0,25	Triflat	100	0,67
Chlorat	20	0,24	Tosylat	100	0,58
Bromat	20	0,16	Permanganat*	100	0,84
Glykolat	20	0,27	Cyanat*	50	1,19
Hydrogen-phosphat	20	0,21	Mono-persulfat*	50	0,45
Cyanid	20	0,77	Hexafluoro-phosphat*	100	0,69
Acetat	50	0,85	Hexacyanido-ferrat (II)*	50	0,24
Azid	50	1,19	Hexacyanido-ferrat (III)*	50	0,24

*: diese Analyten wurden nach einigen Tests als ungeeignet verworfen.

7.2.2 Eluenten (Leitfähigkeits-Detektion)

In folgender Tabelle sind die an der Anlage mit Leitfähigkeits-Detektion verwendeten Eluenten mit X markiert. Außerdem ist die Art der Herstellung der Eluent-Lösung angegeben. Die höheren Konzentrationen wurden gravimetrisch aus dem Salz durch Auffüllen auf die entsprechende Gesamtmasse hergestellt (mit s gekennzeichnet). Die niedrigeren Konzentrationen wurden durch Entnahme eines entsprechenden

Volumens von höher konzentrierter Lösung und Auffüllen auf die Gesamtmasse hergestellt (mit l und der verwendeten Konzentration in mmol l^{-1} gekennzeichnet).

Tabelle 23: An der Anlage mit Leitfähigkeits-Detektion verwendete Eluenten und ihre Herstellung.

c / mmol l^{-1}	**Natrium-carbonat**	**Natrium-hydrogen-carbonat**	**Natrium-tetraborat**	**Natrium-glycinat***	**Ammonium-carbonat**
15	-			$X^{l(500)}$	-
10	X^{s}	X^{s}	X^{s}	$X^{l(500)}$	X^{s}
5	X^{s}	X^{s}	X^{s}	$X^{l(500)}$	-
2	X^{s}	X^{s}	X^{s}	$X^{l(500)}$	-
1	X^{s}	$X^{l(50)}$	X^{s}	$X^{l(500)}$	-
0,5	$X^{l(50)}$	$X^{l(50)}$	$X^{l(50)}$	$X^{l(500)}$	-
0,2	-	-	-	$X^{l(500)}$	-
0,1	$X^{l(50)}$	$X^{l(50)}$	$X^{l(50)}$	$X^{l(10)}$	-
0,05	$X^{l(50)}$	$X^{l(50)}$	$X^{l(50)}$	$X^{l(10)}$	-
0,02	-	-	-	$X^{l(10)}$	-
0,01	$X^{l(1)}$	$X^{l(50)}$	$X^{l(50)}$	$X^{l(10)}$	-
0	X	X	X	X	-
Wdh.	10^{s}	10^{s}	-	$10^{l(500)}$	-

*: für die Natriumglycinat-Eluenten wurden volumetrisch 500 ml einer 0,5 M Stammlösung mit 18,7677 g Glycin und 25,126 ml 30%iger Natronlauge hergestellt.

7.2.3 Geräteaufbau und Parameter (Leitfähigkeits-Detektion)

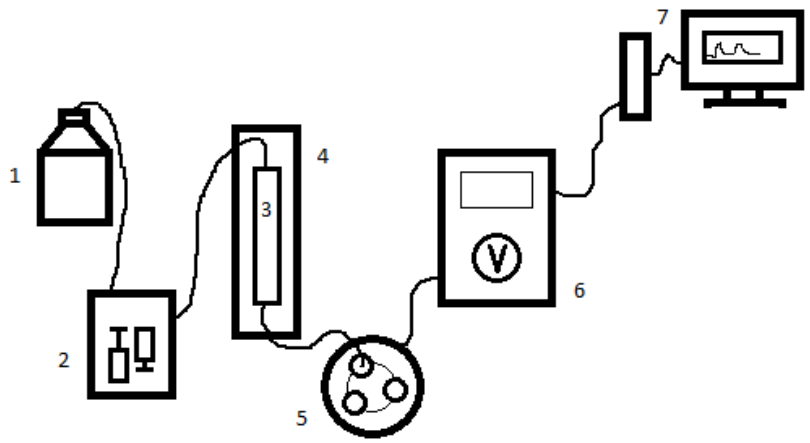


Abbildung 61: Schematischer Aufbau und wichtige Bauteile der Chromatographie-Anlage mit Leitfähigkeits-Detektor. 1: Eluent-Reservoir; 2: Pumpe; 3: Säule im 4: Säulenofen; 5: Revolver-suppressor; 6: Detektor; 7: elektronische Datenverarbeitung.

Flussrate: 0,8 ml min^{-1}

Temperatur: 45 °C

Injektionsvolumen: 20 µl

Die Probenaufgabe erfolgte über einen Autosampler sowie ein 6-Wege-Ventil.

7.2.4 Einfluss der chemischen Suppression auf die chromatographischen Ergebnisse

An der Anlage mit Leitfähigkeits-Detektion wurde eine der Messreihen mit Reinstwasser als Eluent direkt aufeinanderfolgend dreimal durchgeführt.

Die erste Messreihe wurde unter Einsatz der Suppressoreinheit durchgeführt. Bei der zweiten Messreihe wurde die Einheit abgeschaltet, jedoch im System belassen. Das

Eluat wurde also kontinuierlich durch eine der drei Ionentauschersäulen geleitet. Für die dritte Messreihe wurde die Suppressoreinheit überbrückt.

Die Ergebnisse der drei Messreihen zeigen keine Veränderung der Elutionsreihenfolge. Möglicherweise kommt durch die Suppressorsäule eine zusätzliche, gleichmäßige Retardierung zustande. Eine Beeinflussung der Selektivität durch die Suppression kann jedoch weitestgehend ausgeschlossen werden, jedenfalls bei der Verwendung von Reinstwasser als Eluent.

Die anfänglichen Schwierigkeiten bei der Detektion der Anionen schwacher Säuren nach der Suppression kamen höchstwahrscheinlich zustande durch die Umwandlung der Salze, beispielsweise Natriumcyanid oder Natriumazid, in die korrespondierenden, wenig dissoziierten Säuren, die dadurch im Detektor nicht oder nur schwach erfasst werden können. Eine Anpassung der Probenkonzentration reichte hier als Problemlösung.

7.3 ZIC mit ESI-MS-Detektion

An der Anlage mit ESI-MS-Detektion wurden die Konzentrationsvariationen der Ammonium-Eluenten durchgeführt sowie einzelne Messreihen der Natrium-Eluenten zum Vergleich mit der Anlage mit Leitfähigkeitsdetektion vorgenommen.

Eine Konzentrationsvariation wurde stets bei der höchsten Konzentration begonnen und mit abnehmender Konzentration bis zum Reinstwasser-Eluenten geführt, daraufhin wurde zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit die höchste Konzentration wiederholt. Die Messreihen für einen Eluenten wurden unter Verwendung eines Autosamplers mit programmierter Messliste durchgeführt. Dabei wurden die Proben, an dieser Anlage als Mischproben eingesetzt, in gleicher Reihenfolge je zweimal im *single ion monitoring* (SIM-)Negativ-Modus gemessen, um auch auch innerhalb der Messreihe durch die zeitlich gestreckte Wiederholung die Reproduzierbarkeit überprüfen zu können.

7.3.1 Analyten und Proben (ESI-MS-Detektion)

Für die Messungen an der Anlage mit ESI-MS-Detektion wurden aus den 1000 ppm-Stammlösungen vier Mischproben in Wasser hergestellt. Dafür konnten nur die Analyten mit einer Molmasse von über 50 g mol^{-1} verwendet werden, da niedrigere Massen im Massenspektrometer nicht detektiert wurden.

Tabelle 24: Informationen zu den Mischproben für die ESI-MS-Anlage.

Mischprobe I			**Mischprobe II**		
Anion	SIM	ppm	Anion	SIM	ppm
Phosphat	97	20	Sulfat	97	10
Thiocyanat	58	100	Iodid	127	20
Chlorat	83, 85	10	Acetat	59	100
Nitrat	62	100	Bromid	79, 81	20
Oxalat	89	50	Trifluoracetat	113	20
Mischprobe III			**Mischprobe IV**		
Anion	SIM	ppm	Anion	SIM	ppm
Dipersulfat	193	100	Perchlorat	99, 101	100
Trichloracetat	117, 119	100	Thiosulfat	113	10
Tetrafluoroborat	87	20	Tosylat	171	100
Glykolat	75	50	Triflat	149	20
Bromat	127, 129	20	Glycin	74	40

7.3.2 Eluenten (ESI-MS-Detektion)

In folgender Tabelle sind die an der Anlage mit ESI-MS-Detektion verwendeten Eluenten mit X markiert. Außerdem ist die Art der Herstellung der Eluent-Lösung angegeben. Die höheren Konzentrationen wurden gravimetrisch aus dem Salz durch Auffüllen auf die entsprechende Gesamtmasse hergestellt (mit s gekennzeichnet). Die niedrigeren Konzentrationen wurden durch Entnahme eines entsprechenden Volumens von höher konzentrierter Lösung und Auffüllen auf die Gesamtmasse hergestellt (mit l und der verwendeten Konzentration in mmol l^{-1} gekennzeichnet).

Tabelle 25: An der ESI-MS-Anlage verwendete Eluenten und ihre Herstellung (Ammonium = Amm.).

c / mmol l^{-1}	**Amm.-carbonat**	**Amm.-hydrogen-carbonat**	**Amm.-acetat***	**Natrium-carbonat**	**Natrium-tetraborat**	**Natrium-hydrogen-carbonat**
50	X^{s}	X^{s}	$X^{l(500)}$	-	-	-
40	X^{s}	-	-	-	-	-
30	X^{s}	-	-	-	-	-
20	X^{s}	X^{s}	$X^{l(500)}$	-	-	-
10	X^{s}	X^{s}	$X^{l(500)}$	-	-	-
5	X^{s}	X^{s}	$X^{l(500)}$	-	-	-
2	X^{s}	X^{s}	$X^{l(500)}$	-	-	-
1	$X^{l(50)}$	X^{s}	$X^{l(500)}$	X^{s}	X^{s}	$X^{l(50)}$
0,5	$X^{l(50)}$	$X^{l(10)}$	$X^{l(500)}$	-	-	-
0,2	-	$X^{l(10)}$	-	-	-	-
0,1	$X^{l(50)}$	$X^{l(10)}$	-	-	-	-
0,05	$X^{l(50)}$	$X^{l(10)}$	-	-	-	-
0,02	$X^{l(50)}$	$X^{l(10)}$	-	-	-	-
0,01	$X^{l(50)}$	$X^{l(10)}$	-	-	-	-
0	X	X	-	-	-	-
Wdh.	$10^{l(50)}$	X^{s}	-	-	-	-

*: für die Ammoniumacetat-Eluenten wurden volumetrisch 500 ml einer 0,5 M Stammlösung hergestellt. Durch Titration wurde der Gehalt dieser Lösung überprüft und festgestellt, dass der Gehalt tatsächlich nur 0,31 M war.

7.3.3 Geräteaufbau und Parameter (ESI-MS-Detektion)

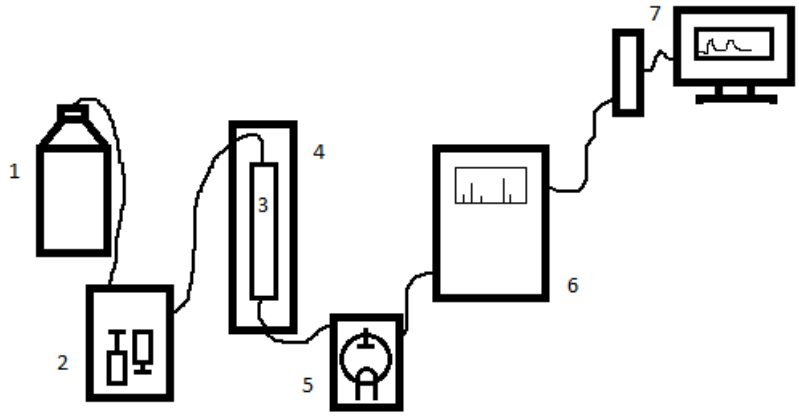


Abbildung 62: Schematischer Aufbau und wichtige Bauteile der Chromatographie-Anlage mit ESI-MS-Detektor. 1: Eluent-Reservoir; 2: Pumpe; 3: Säule im 4: Säulenofen; 5: Diodenarray-Detektor; 6: massenspektrometrischer Detektor; 7: elektronische Datenverarbeitung.

Flussrate: 0,2 ml min^{-1}

Temperatur: 45 °C

Injektionsvolumen: 5 µl

Die Probenaufgabe erfolgte über einen Autosampler sowie ein 6-Wege-Ventil. Im Diodenarray-Detektor wurden vier Wellenlängen detektiert: 200 nm, 210 nm, 225 nm, 254 nm.

Der ESI-MS-Detektor wurde im SIM-Negativ-Modus betrieben. Folgende Masse-zu-Ladung-Verhältnisse wurden detektiert: 58, 59, 62, 74, 75, 79, 81, 83, 85, 87, 89, 97, 99, 101, 113, 117, 119, 121, 127, 129, 149, 161, 171, 193 Da e^{-1}.

Modus: Negativ

Massenbereich: 50 bis 300 Da

Trockengas: N_2, 12,0 l min^{-1}, 350 °C

Kapillarspannung: 3250 V

Nebulizer-Druck: 50 psig

7.4 Materialstudien

7.4.1 NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Konformation der SB3-Einheiten in wässrigen Lösungen unterschiedlicher Ionenstärke

Zur Herstellung der NMR-Proben mit SB3-Monomer und unterschiedlichem Salzgehalt wurde eine Lösung aus Natriumchlorid in deuteriertem Wasser hergestellt (2,066 g NaCl in 22,20 g D_2O; Gehalt: 1,76 mol l^{-1}). Dies entspricht etwa 1,06 mmol in 600 µl, was als Volumen einer NMR-Probe angesetzt wurde. Vom SB3-Monomer wurden 15 mg für eine Probe angesetzt (53 µmol), somit enthielte eine mit der hergestellten Lösung aufgefüllte Probe die 20-fache molare Menge an Natriumchlorid. Die folgende Tabelle enthält die tatsächlich eingesetzten Mengen.

Tabelle 26: Eingesetzte Komponenten für die NMR-Proben der Materialstudie.

Gehalt NaCl (Soll, in Äq.)	**SB3-Monomer** / mg	**NaCl-Lösung** / µl (in D_2O)	**D_2O** / µl	**Gehalt NaCl** (tats., in Äq.)
0,2	15,9	6*	594	0,19
0,5	15,3	15*	585	0,49
1	14,9	30	570	1
2	15,6	60	540	1,9
5	15,5	150	450	4,8
10	15,4	300	300	9,8
20	15,1	600	0	19,9

*: Angabe unsicher aufgrund hohen anzunehmenden Pipettierfehlers.

7.4.2 Versuch zur Anreicherung von Ionen an der Materialoberfläche

Für diesen Versuch wurde als Methode die Atomemissionsspektroskopie (ICP-AES) verwendet. Als Analyt dienten gelöste Natriumionen, die mittels der Emissionslinien bei 588,995 nm und 589,592 nm detektiert wurden.

Für den Versuch wurde SB3-funktionalisiertes Material zwei Mal in verdünnter Salzsäure (0,1 M) gerührt und abzentrifugiert, daraufhin mit Reinstwasser gewaschen und dieses nach Abzentrifugieren auf gelöste Natriumionen untersucht.
Das Material wurde anschließend zweimal in absolutiertem Ethanol aufgenommen und abzentrifugiert. Als ethanolische Suspension wurde es auf drei Zentrifugenröhrchen aufgeteilt und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.
Nach der Trocknung wurde Natriumcarbonat-Lösung in drei unterschiedlichen Konzentrationen (1, 10 und 50 mmol l^{-1}; im Folgenden mit I, II und III gekennzeichnet) in jeweils eins der Gefäße zugegeben und für etwa 3 h gerührt. Die Lösung wurde abzentrifugiert, abgenommen und auf den Natrium-Gehalt untersucht.
In die drei Zentrifugenröhrchen wurden jeweils dreimal etwa 8 ml 1 M Salzsäure zugegeben, die Suspensionen gerührt (30, 20 und 10 min), nach dem Rühren abzentrifugiert und die Lösungen jeweils vereinigt und ebenfalls auf ihren Natrium-Gehalt untersucht.
Zur Überprüfung eines möglichen Restgehalts an gelöstem Natrium wurde eine weitere Extraktion mit verdünnter Salzsäure (0,1 M, etwa 14 ml, 20 min) durchgeführt.

Aus einer Stammlösung (536 mg Na_2CO_3 in 100,64 g Lösung, entspricht einem Gehalt von 50,42 mmol l^{-1}) wurden die zwei weiteren Natriumcarbonat-Lösungen wie folgt angesetzt:

Tabelle 27: Herstellung der Lösungen niedriger Konzentration.

	1 mmol l^{-1}	**10 mmol l^{-1}**
Masse Stammlösung / g	0,99	10,09
Gesamtmasse / g	50,30	49,88
Gehalt / mmol l^{-1}	0,99	10,20

Tabelle 28 enthält die Auswaagen der Gefäße, wie sie während der Versuchsdurchführung aufgenommen wurden.

Tabelle 28: Auswaagen der Gefäße zur Studie der Natrium-Anreicherung.

alle Angaben in g	**I** 1 mmol l^{-1} Na_2CO_3		**II** 10 mmol l^{-1} Na_2CO_3		**III** 50 mmol l^{-1} Na_2CO_3	
Aktion	**Masse**	**Differenz**	**Masse**	**Differenz**	**Masse**	**Differenz**
Tara	13,429		13,482		13,397	
Gewichts-konstanz erreicht	14,090	Menge Polymer: 0,661	14,128	Menge Polymer: 0,646	14,065	Menge Polymer: 0,668
Zugabe Lösung	26,151	Lösung: 12,061	26,161	Lösung: 12,033	26,134	Lösung: 12,069
Lösung ab-zentrifugiert	14,985	Nassgewicht: 0,895 Δ: 0,234	15,017	Nassgewicht: 0,889 Δ: 0,243	14,996	Nassgewicht: 0,931 Δ: 0,263
1. Zugabe 1 M HCl	22,748	7,763	22,889	7,872	23,415	8,419
2. Zugabe 1 M HCl	25,041		24,125		24,619	
3. Zugabe 1 M HCl	23,024		22,963		23,206	
Zugabe 0,1 M HCl	29,170		29,442		29,501	
gesammelte 1 M HCl	37,087 (Tara: 13,266)	23,821	37,133 (Tara: 13,345)	23,788	38,184 (Tara: 13,290)	24,894

Um die Natriumcarbonat-Lösungen als Proben innerhalb der geplanten Kalibrierung (0 bis 50 ppm Na^+) messen zu können, wurden daraus Verdünnungen nach folgender Tabelle hergestellt:

Tabelle 29: Verdünnung der Proben vor der ICP-AES-Messung.

	I (1 mmol l^{-1})	**II** (10 mmol l^{-1})	**III** (50 mmol l^{-1})
Lösung / ml	6	0,6	0,1
H_2O / g	5,997	11,495	9,913
Gehalt / mmol l^{-1}	0,500	0,496	0,499
Gehalt / ppm	23,00	22,82	22,95

Ebenso wurden alle weiteren Lösungen, bei denen eine außerhalb der Kalibrierung liegende Konzentration erwartet wurde, vor der Messung nach folgender Tabelle verdünnt:

Tabelle 30: Verdünnung der Proben vor der ICP-AES-Messung (2).

	III Lösung nach Rühren mit Material	**III** 1 M HCl nach Rühren mit behandeltem Material	**II** Lösung nach Rühren mit Material	**II** 1 M HCl nach Rühren mit behandeltem Material	**I** Lösung nach Rühren mit Material	**I** 1 M HCl nach Rühren mit behandeltem Material
Verdünnung (Soll)	0,01	0,01	0,05	0,05	0,5	0,5
Probelösung	2 * 60 µl	2 * 60 µl	600 µl	600 µl	6 ml	6 ml
H_2O / g	12,187 g	11,772 g	11,412 g	11,408 g	5,996 g	6,323 g
Verdünnung (tats.)	0,00975	0,01009	0,04995	0,05	0,5	0,4869

Auch wenn in diesem Versuch die Bestimmung relativer Natrium-Mengen bereits ein bewertbares Ergebnis liefern würde, wurde zur Validierung der Methode eine Kalibrierung durchgeführt. Dafür wurden aus einem vorhandenen 1000 ppm-Standard für Natrium (als NaCl in 7 % HNO_3) nach folgender Tabelle eine Reihe von Kalibrierstandards angesetzt.

Tabelle 31: Informationen zu den Kalibrierstandards.

Sollgehalt / ppm	**0** (Blind)	**10**	**20**	**25**	**30**	**40**	**50**
Volumen / ml	0	0,4	0,8	1,0	1,2	1,6	2,0
Einwaage / g	0,00	0,40	0,80	1,00	1,19	1,59	1,99
gesamt / g	40,94	39,53	40,24	40,22	39,96	40,36	40,14
c / ppm	0	10,12	19,88	24,86	30,03	39,64	49,83

Zunächst wurden die Kalibrierstandards einmal gemessen und in der verwendeten Software die Kalibrierung hinterlegt. Dadurch wurden für die weiteren Proben direkt die Gehalte in ppm als Ergebnis erhalten. Um eine mögliche zeitliche Veränderung der Messergebnisse zu registrieren, wurden zuletzt die Kalibrierstandards als Probe erneut gemessen.

Tabelle 32: ICP-AES-Ergebnisse wie vom Gerät laut hinterlegter Kalibrierung angegeben (umfassende Daten siehe Anhang, Tabelle 44).

Probe	**Gehalt** / ppm (Na_D 589,592 nm)*
Letzte Spülung Material (H_2O)	0,411
Lösung für I (50 %)	21,6
Lösung für II (5 %)	21,7
Lösung für III (1 %)	23,0
Lösung aus I nach Rühren (50 %)	20,0
Lösung aus II nach Rühren (5 %)	21,1
Lösung aus III nach Rühren (1 %)	22,4
Salzsäure aus I nach Rühren (50 %)	1,90
Salzsäure aus II nach Rühren (5 %)	0,912
Salzsäure aus III nach Rühren (1 %)	0,577
verd. Salzsäure (4. Extraktion) aus I	0,097
verd. Salzsäure (4. Extraktion) aus II	0,075
verd. Salzsäure (4. Extraktion) aus III	0,203
Wdh 50 ppm Std. (49,8 ppm)	50,5
Wdh 30 ppm Std. (30,0 ppm)	31,9
Wdh 20 ppm Std. (19,9 ppm)	20,2
Wdh 10 ppm Std. (10,1 ppm)	9,09
Wdh 40 ppm Std. (39,6 ppm)	42,7
Wdh 25 ppm Std. (24,9 ppm)	25,7
Wdh 0 ppm Std. (0 ppm)	0,148

*: abzüglich der Blindwerte

Tabelle 45 im Anhang ist zu entnehmen, welcher Blindwert für welche Probe zur Anwendung gekommen ist. Blindwerte von verwendeten Pipettenspitzen oder Spritzen wurden vernachlässigt.

7.5 Allgemeine Methoden

7.5.1 Elementanalytik

Zur Charakterisierung des synthetisierten Monomers sowie insbesondere des unfunktionalisierten sowie funktionalisierten Polymers wurde die Elementanalytik zur Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel, Sauerstoff und Chlor verwendet. Die Ergebnisse konnten zur Beurteilung der Reinheit bei definierter Zusammensetzung, zur Ermittlung des Gehalts an Chlorid-Substituenten im Grundpolymer sowie zur Generierung von Vergleichsgrößen zu anderen Materialien verwendet werden. Insbesondere die Kapazität des zwitterionisch funktionalisierten Materials wurde auf diese Weise bestimmt.
Durchgeführt wurden die Analysen durch die Serviceabteilung für Massenspektrometrie und Elementanalytik der Philipps-Universität Marburg. Durch Hochtemperaturverbrennung einer bekannten Menge eines Materials und anschließende Quantifizierung der entstehenden Verbrennungsgase kann der prozentuale Elementgehalt der Probe bestimmt werden. Die Abteilung verwendet den CHN(S)-Analysator *vario MICRO CUBE* sowie den O-Analysator *rapid OXI CUBE* (beide von der Firma Elementar). Die Bestimmung von Chlor erfolgt nach dem Aufschluss durch Verbrennung mittels Titration des entstehenden Chlorwasserstoffs aus der Absorptionslösung.

7.5.2 Allgemeine Packvorschrift für Säulen

Die verwendeten Säulen wurden nach folgender, allgemeiner Anweisung mit den jeweils geforderten Komponenten gepackt. Verwendet werden für das zwitterionisch funktionalisierte Material Säulenkörper aus Polyetheretherketon (PEEK) mit einer Länge von 100 mm und einem Innendurchmesser von 2 oder 4 mm, für die iSEC-Messungen des unfunktionalisierten Grundpolymers Säulenkörper aus Edelstahl mit einer Länge von 250 mm und einem Innendurchmesser von 4 mm.

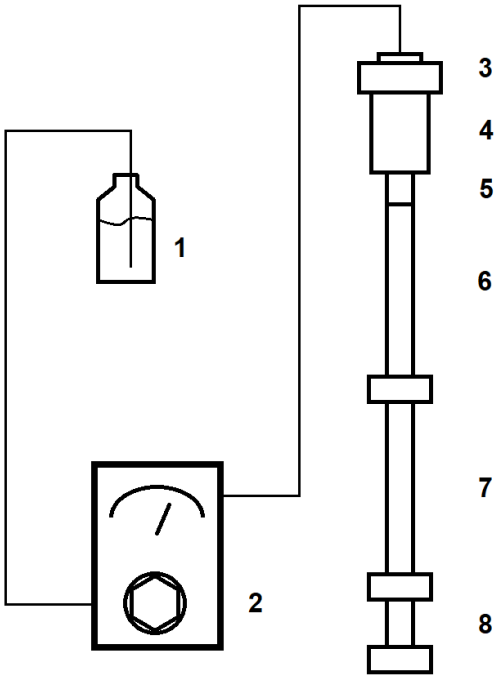


Abbildung 63: Aufbau der Apparatur zum Packen von Partikelsäulen. 1: Reservoir für Packeluent; 2: Packpumpe; 3: Schraubkappe; 4: Vorratsbehälter; 5: Adapter; 6: Vorsäule; 7: zu packende Säule; 8: Nachsäule.

Eine angemessene Menge des zu packenden Polymers wird in etwa 25 ml Packeluent suspendiert und für 15 bis 30 min mit Ultraschall behandelt, um Agglomerate zu lösen. Alle benötigten losen Teile der Packapparatur (vgl. Abb. 63) sowie die obere Schraubkappe und die Halterung des Vorratsbehälters werden gründlich mit Ethanol und Reinstwasser gespült. Dann wird die Apparatur vollständig aufgebaut und durch

die Packpumpe mit etwa 100 ml Packeluent gespült. Die Apparatur wird nun am unteren Ende mit einem Schraubstopfen verschlossen, um einen Dichtigkeitstest bei mindestens 300 bar durchzuführen. War dieser erfolgreich, wird der Stopfen gelockert, die obere Schraubkappe gelöst und der Vorratsbehälter mit einer Spritze um etwa 30 ml geleert. Das Pumpenventil wird geschlossen und ein Vordruck von 500 bar aufgebaut. Die Polymersuspension wird unter Schwenken aus dem Ultraschallbad genommen. Alle folgenden Arbeitsschritte sollen zügig durchgeführt werden, um eine Neubildung von Agglomeraten im Polymer zu vermeiden. Die Suspension wird ohne Blasenbildung in den Vorratsbehälter gegeben und dieser anschließend mit Packeluent aufgefüllt, bis sich ein überstehender Flüssigkeitsmeniskus bildet. Die Apparatur wird verschlossen, der Stopfen entfernt und der Vordruck durch eine rasche Öffnung des Ventils auf die Apparatur gegeben. Nachdem erneut die Dichtigkeit aller Verbindungen überprüft wurde, wird der Druck gegebenenfalls auf 500 bar nachgeregelt. Mit einem Auffangbehälter unter der Apparatur wird der Durchfluss kontrolliert. Sobald etwa 300 ml Durchflussvolumen erreicht sind, wird die Pumpe abgestellt. Nach 30 min oder wenn der Druck auf 0 bar gesunken ist, wird die Säule von der Apparatur getrennt. An beiden Enden wird überschüssiges Polymer bündig entfernt und die Säule mit Teflonfritte, Dichtring, PEEK- beziehungsweise Stahl-Konus, PEEK- beziehungsweise Stahl-Schraubkappe und Stopfen verschlossen.
In der Packapparatur verbliebenes Polymer wird gesammelt und kann erneut verwendet werden. Die anschließende Reinigung der Apparatur erfolgt durch Spülen aller Teile mit Reinstwasser und Ethanol.

7.6 Chemikalien und Materialien

Tabelle 33: Chemikalien und Materialien.

Verbindung	CAS-Nummer	Hersteller	Reinheit	Anmerkungen
		Analyten		
Kaliumcyanat	590-28-3	Merck	Zur Synthese	-
Kaliumcyanid	151-50-8	-	-	nicht im Originalgebinde
Kaliumhexa-cyanidoferrat (II)	13943-58-3	-	-	nicht im Originalgebinde
Kaliumhexacya-nidoferrat (III)	13746-66-2	-	-	nicht im Originalgebinde
Kalium-permanganat	7722-64-7	Riedel-de Haën AG Seelze-Hannover	p.a.	-
Kalium-monopersulfat	70693-62-8	Sigma-Aldrich	-	Handelsname Oxone Compound (Tripelsalz)
Lithiumhexa-fluorophosphat	21324-40-3	-	-	nicht im Originalgebinde
Natriumacetat	127-09-3	KMF OptiChem	min. 99 %	wasserfrei, zur Analyse
Natriumazid	26628-22-8	-	-	nicht im Originalgebinde
Natriumbromat	7789-38-0	Fluka AG, Buchs SG Switzerland	> 99,5 %	puriss. p.a.
Natriumbromid	7647-15-6	Riedel-de Haën AG Seelze-Hannover	reinst (99 - 100,5 %)	-
Natriumchlorat	7775-09-9	-	„rein“	nicht im Originalgebinde

Verbindung	CAS-Nummer	Hersteller	Reinheit	Anmerkungen
Natriumchlorid	7647-14-5	AppliChem Panreac ITW Companies BioChemica	min. 99,5 %	-
Natriumfluorid	7681-49-4	Riedel-de Haën AG Seelze-Hannover	min. 99 %	-
Natriumglykolat	2836-32-0	Alfa Aesar	97 %	-
Natriumiodid	7681-82-5	Acros Organics	> 99 %	-
Natriumnitrat	7631-99-4	Merck	min. 99 %	-
Natriumnitrit	7632-00-0	Merck	99,0 %, p.a.	-
Natriumoxalat	62-76-0	-	„p.a.“	nicht im Originalgebinde
Natrium-perchlorat	7601-89-0 (-)	Riedel-de Haën AG Seelze-Hannover	99 %	-
Natrium-peroxodisulfat (Natrium-dipersulfat)	775-27-1	Riedel-de Haën AG Seelze-Hannover	min. 99,0 %	-
Natrium-phosphat	7601-54-9	-	-	nicht im Originalgebinde
Natriumsulfat Decahydrat	7727-73-3	Grüssing	99 %	-
Natriumsulfit	7757-83-7	Grüssing	98 %	-
Natrium-tetrafluoroborat	13755-29-8	-	-	nicht im Originalgebinde
Natrium-thiocyanat	540-72-7	-	-	nicht im Originalgebinde
Natrium-thiosulfat Pentahydrat	10102-17-7	Acros Organics	99,5 %	-
Natrium-trichloracetat	650-51-1	-	-	nicht im Originalgebinde
Natrium-trifluoracetat	2923-18-4	-	-	nicht im Originalgebinde

Verbindung	CAS-Nummer	Hersteller	Reinheit	Anmerkungen
Natriumtrifluor-methansulfonat (Natriumtriflat)	2926-30-9	-	-	nicht im Originalgebinde
Natrium-p-toluolsulfonat (Natriumtosylat)	657-84-1	-	-	nicht im Originalgebinde
Eluenten				
Ammonium-acetat	631-31-8	-	-	nicht im Originalgebinde
Ammonium-carbonat	506-87-6	VWR Life Science	ultrapure	-
Ammoniumhy-drogencarbonat	1066-33-7	Roth	≥ 99 %	-
Glycin	56-40-6	-	-	nicht im Originalgebinde
Natriumcarbonat	497-19-8	ORG Laborchemie	99,5 %	-
Natriumhydro-gencarbonat	144-55-8	Grüssing	99,5 %	-
Natriumtetra-borat Decahydrat	1303-96-4	-	-	nicht im Originalgebinde
Natronlauge	1310-73-2	Panreac AppliChem ITW Reagents	99,9 - 100,1 %	1 mol l^{-1} in Wasser
Natronlauge	1310-73-2	Merck	-	Suprapur; 30 % in Wasser
Edukte für Synthesen				
Dimethylamin (Lsg.)	124-40-3	Fluka	-	40 % in H_2O
Kupfer(I)bromid	7787-70-4	-	-	nicht im Originalgebinde
Propan-1,3-sulton	1120-71-4	TCI	> 99 %	-
Tris(2-pyridyl-methyl)-amin	16858-01-8	Sigma-Aldrich	98 %	-
4-Vinylbenzyl-chlorid	1592-20-7	Aldrich	90 %	-

Verbindung	CAS-Nummer	Hersteller	Reinheit	Anmerkungen
		Lösungsmittel		
Acetonitril	75-05-8	VWR	≥ 99,9 %	HPLC grade
Chloroform	67-66-3	Roth	≥ 99 %	-
Ethanol, absolutiert	-	-	-	Ethanol (tech.), über Rotations-verdampfer destilliert
Methanol	67-56-1	VWR	≥ 99,9 %	HPLC grade

Als Lösungsmittel verwendetes Wasser wurde aus einer Wasseraufbereitungsanlage der Firma Merck Millipore (*MilliQ Reference A+*) (Leitwert: 0,055 µS cm^{-1}) entnommen.

7.7 Verwendete Geräte und Software

Tabelle 34: Verwendete Geräte und Software.

Gerät / Software	Typ / Seriennummer / Version	Hersteller / Herausgeber	Bemerkungen
	Ionenchromatographie mit Leitfähigkeitsdetektion		
Säule	KJ001_SB3_II	Kathrin Jähme	
Steuerung	762 IC Interface	Metrohm	
Pumpe	818 IC Pump	Metrohm	
Thermostat	782 IC Column Thermostat	Metrohm	
Detektor	732 IC Detector	Metrohm	
Autosampler	766 IC Sample Processor	Metrohm	
Suppressor	Revolversuppressor	Metrohm	
Software	ICNet 2.3	Metrohm	

Gerät / Software	Typ / Seriennummer / Version	Hersteller / Herausgeber	Bemerkungen
Peristaltik	833 IC Liquid Handling Unit	Metrohm	
Ionenchromatographie mit ESI-MS-Detektion			
Säule	KJ001_SB3_I	Kathrin Jähme	
Pumpe	Series 1100 Binary Pump G1312A	Hewlett Packard	
Entgaser	Series 1100 Degasser G1322A	Hewlett Packard	
Thermostat	Series 1100 Colcom G1316A	Hewlett Packard	
Detektor 1	1100 Series LC/MSD	Agilent	
Detektor 2	Series 1100 VWD G1314A	Agilent	
Autosampler	1100 Autosampler	Hewlett Packard	
Software	ChemStation LC B.04.02	Agilent	
Inverse Größenausschluss-Chromatographie			
Säule	KJP_001_iSEC	Kathrin Jähme	Nach Gebrauch ausgedrückt
Pumpe	Series 1050	Hewlett Packard	
Ofen	Mistral™	Spark Holland	
Detektor	Series 1050	Hewlett Packard	
Entgaser	Series 1050	Hewlett Packard	
Autosampler	Series 1050	Hewlett Packard	
Durchflussmesser	Digital Flowmeter 4085	Alltech	
Software	ChemStation LC, A.10.02	Agilent	
Sonstige Laborgeräte			
Waage 1	Kern 770	Kern	max 220 g d = 0,1 mg

Gerät / Software	**Typ / Seriennummer / Version**	**Hersteller / Herausgeber**	**Bemerkungen**
Waage 2	SI-602	Denver Instrument	max 600 g d = 0,01 g
Waage 3	Explorer	Ohaus	max 10200 g d = 0,01 g
Rotations-verdampfer	Laborota 4001 - efficient	Heidolph	
Pumpe Rotations-verdampfer	PC 2001 VARIO	vacuubrand	
pH-Meter	914 pH/Conductometer	Metrohm	
Titriergerät	809 Titrando	Metrohm	
Rührer zu Titrando	801 Stirrer	Metrohm	
Ultraschallbad	Sonorex Super RK 514 BH	Bandelin	
Zentrifuge	Heraeus Megafuge 8 Centrifuge	Thermo Scientific	Max. Umdrehungen: 4500 rpm
Pneumatische Pumpe	DSTV-122	Haskel	*Air Driven Fluid Pump*, zum Packen von Trennsäulen
Reinstwasser-zubereitung	Milli-Q Reference A+	Merck Millipore	
	Software		
ICNet	2.3	Metrohm	
Apache Open Office	4.1.2	OpenOffice Community	
QtiPlot	0.9.8.10	Ion Vasilief	
tiamo	1.2	Metrohm	
ChemSketch	2021.1.3	ACD/Labs	
Citavi	5.7.1.0	Swiss Academic Software GmbH	
MestreNova	6.0.2-5475	MestreLab Research S.L.	

8 Literatur

[1] H. A. Laitinen, *The Seven Ages of an Analytical Method*, *Analytical Chemistry*, **1973**, *45*, 2305; DOI: 10.1021/ac60336a600.

[2] H. Small, T. S. Stevens, W. C. Bauman, *Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection*, *Analytical Chemistry*, **1975**, *47*, 1801; DOI: 10.1021/ac60361a017.

[3] D. T. Gjerde, J. S. Fritz, G. Schmuckler, *Anion chromatography with low-conductivity eluents*, *Journal of Chromatography A*, **1979**, *186*, 509; DOI: 10.1016/S0021-9673(00)95271-3.

[4] C. A. Lucy, *Recent advances in ion chromatography*, *Journal of Chromatography A*, **1996**, *739*, 3; DOI: 10.1016/0021-9673(96)00034-9.

[5] P. R. Haddad, *Comparison of ion chromatography and capillary electrophoresis for the determination of inorganic ions*, *Journal of Chromatography A*, **1997**, *770*, 281; DOI: 10.1016/S0021-9673(96)01085-0.

[6] S. D. Chambers, K. M. Glenn, C. A. Lucy, *Developments in ion chromatography using monolithic columns*, *Journal of Separation Science*, **2007**, *30*, 1628; DOI: 10.1002/jssc.200700090.

[7] W. Hu, T. Takeuchi, H. Haraguchi, *Electrostatic ion chromatography*, *Analytical Chemistry*, **1993**, *65*, 2204; DOI: 10.1021/ac00065a007.

[8] W. Hu, H. Tao, H. Haraguchi, *Electrostatic Ion Chromatography. 2. Partitioning Behaviors of Analyte Cations and Anions*, *Analytical Chemistry*, **1994**, *66*, 2514; DOI: 10.1021/ac00087a016.

[9] W. Hu, P. R. Haddad, *Electrostatic ion chromatography*, *Trends in Analytical Chemistry*, **1998**, *17*, 73; DOI: 10.1016/S0165-9936(97)00117-9.

[10] L. W. Yu, T. R. Floyd, R. A. Hartwick, *The synthesis and characterization of chemically bonded silica-based zwitterion-exchangers for HPLC*, *Journal of Chromatographic Science*, **1986**, *24*, 177; DOI: 10.1093/chromsci/24.5.177.

[11] W. Hu, *Studies on Behaviors of Interactions between Zwitterionic Surfactants and Inorganic Ions by Using an Ion Chromatographic Technique*, *Langmuir*, **1999**, *15*, 7168; DOI: 10.1021/la981753q.

[12] W. Hu, P. R. Haddad, K. Hasebe, K. Tanaka, P. Tong, C. Khoo, *Direct Determination of Bromide, Nitrate, and Iodide in Saline Matrixes Using Electrostatic Ion Chromatography with an Electrolyte as Eluent*, *Analytical Chemistry*, **1999**, *71*, 1617; DOI: 10.1021/ac980860m.

[13] H. A. Cook, W. Hu, J. S. Fritz, P. R. Haddad, *A mechanism of separation in electrostatic ion chromatography*, *Analytical Chemistry*, **2001**, *73*, 3022; DOI: 10.1021/ac001442w.

[14] C. F. Poole, *The Essence of Chromatography*, Elsevier Amsterdam, Boston, **2003**.

[15] I. D. Wilson (Ed.), *Encyclopedia of Separation Science*, Elsevier Science Amsterdam, **2000**.

[16] L. S. Ettre, *Nomenclature for chromatography (IUPAC Recommendations 1993)*, *Pure and Applied Chemistry*, **1993**, *65*, 819; DOI: 10.1351/pac199365040819.

[17] H. Engelhardt, L. Rohrschneider, *Deutsche chromatographische Grundbegriffe zur IUPAC-Nomenklatur*, Gesellschaft Deutscher Chemiker Baden-Baden, **1995**.

[18] U. D. Neue, *HPLC columns: Theory, technology, and practice*, Wiley VCH New York, **1997**.

[19] A. Braithwaite, F. J. Smith, R. Stock, C. B. F. Rice, *Chromatographic Methods*, Springer Netherlands Dordrecht, **1999**.

[20] C. A. Lucy, P. W. Carr, *Analysis of the separability of plate height into overload and intrinsic contributions using the kinetic model of non-linear chromatography*, *Journal of Chromatography A*, **1991**, *556*, 159; DOI: 10.1016/S0021-9673(01)96218-1.

[21] P. Hemström, K. Irgum, *Hydrophilic interaction chromatography*, *Journal of Separation Science*, **2006**, *29*, 1784; DOI: 10.1002/jssc.200600199.

[22] A. J. Martin, R. L. Synge, *A new form of chromatogram employing two liquid phases: A theory of chromatography. 2. Application to the micro-determination of the higher monoamino-acids in proteins*, *The Biochemical Journal*, **1941**, *35*, 1358; DOI: 10.1042/bj0351358.

[23] A. J. Alpert, *Hydrophilic-interaction chromatography for the separation of peptides, nucleic acids and other polar compounds*, *Journal of Chromatography A*, **1990**, *499*, 177; DOI: 10.1016/S0021-9673(00)96972-3.

[24] J. Rybka, A. Höltzel, S. M. Melnikov, A. Seidel-Morgenstern, U. Tallarek, *A new view on surface diffusion from molecular dynamics simulations of solute mobility at chromatographic interfaces*, *Fluid Phase Equilibria*, **2016**, *407*, 177; DOI: 10.1016/j.fluid.2015.05.040.

[25] J. Weiss, *Handbook of ion chromatography*, Wiley-VCH Weinheim, **2004**.

[26] J. Weiss, *Ionenchromatographie*, Wiley-VCH Hoboken, **2008**.

[27] D. T. Gjerde, G. Schmuckler, J. S. Fritz, *Anion Chromatography with low-conductivity eluents. II*, *Journal of Chromatography A*, **1980**, *187*, 35; DOI: 10.1016/S0021-9673(00)87871-1.

[28] P. R. Haddad, C. E. Cowie, *Computer-assisted optimization of eluent concentration and pH in ion chromatography*, *Journal of Chromatography A*, **1984**, *303*, 321; DOI: 10.1016/S0021-9673(01)96088-1.

[29] P. R. Haddad, P. E. Jackson, *Ion chromatography: Principles and applications*, Elsevier Amsterdam, **1990**.

[30] R. M. Wheaton, W. C. Bauman, *Ion Exclusion - A Unit Operation Utilizing Ion Exchange Materials*, *Industrial & Engineering Chemistry*, **1953**, *45*, 228; DOI: 10.1021/ie50517a067.

[31] B. Buszewski, S. Noga, *Hydrophilic interaction liquid chromatography (HILIC) – a powerful separation technique*, *Analytical and BioAnalytical Chemistry*, **2012**, *402*, 231; DOI: 10.1007/s00216-011-5308-5.

[32] E. Bacalum, M. Tanase, M. Cheregi, H. Y. Aboul-Enein, V. David, *Retention mechanism in zwitterion hydrophilic interaction liquid chromatography (ZIC-HILIC) studied for highly polar compounds under different elution conditions*, *Revue Roumaine de Chimie,* **2016**, *61*, 531 (keine DOI gefunden).

[33] P. Jandera, T. Hájek, *Mobile phase effects on the retention on polar columns with special attention to the dual hydrophilic interaction-reversed-phase liquid chromatography mechanism, a review*, *Journal of Separation Science*, **2018**, *41*, 145; DOI: 10.1002/jssc.201701010.

[34] S. M. Melnikov, A. Höltzel, A. Seidel-Morgenstern, U. Tallarek, *How ternary mobile phases allow tuning of analyte retention in hydrophilic interaction liquid chromatography*, *Analytical Chemistry*, **2013**, *85*, 8850; DOI: 10.1021/ac402123a.

[35] D. V. McCalley, *Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography. An Update*, *LCGC Europe*, **2019**, *32*, 114 (keine DOI gefunden).

[36] F. Gritti, A. Höltzel, U. Tallarek, G. Guiochon, *The relative importance of the adsorption and partitioning mechanisms in hydrophilic interaction liquid chromatography*, *Journal of Chromatography A*, **2015**, *1376*, 112; DOI: 10.1016/j.chroma.2014.11.087.

[37] Y. Guo, B. Fattal, *Relative significance of hydrophilic partitioning and surface adsorption to the retention of polar compounds in hydrophilic interaction chromatography*, *Analytica Chimica Acta*, **2021**, *1184*, 339025; DOI: 10.1016/j.aca.2021.339025.

[38] Y. Guo, N. Bhalodia, B. Fattal, I. Serris, *Evaluating the Adsorbed Water Layer on Polar Stationary Phases for Hydrophilic Interaction Chromatography (HILIC)*, *Separations*, **2019**, *6*, 19; DOI: 10.3390/separations6020019.

[39] P. Jandera, T. Hájek, *A New Definition of the Stationary Phase Volume in Mixed-Mode Chromatographic Columns in Hydrophilic Liquid Chromatography*, *Molecules*, **2021**, *26*; DOI: 10.3390/molecules26164819.

[40] M. Gilar, K. D. Berthelette, T. H. Walter, *Contribution of ionic interactions to stationary phase selectivity in hydrophilic interaction chromatography*, *Journal of Separation Science*, **2022**, *45*, 3264; DOI: 10.1002/jssc.202200165.

[41] G. Weber, N. von Wirén, H. Hayen, *Hydrophilic interaction chromatography of small metal species in plants using sulfobetaine- and phosphorylcholine-type zwitterionic stationary phases*, *Journal of Separation Science*, **2008**, *31*, 1615; DOI: 10.1002/jssc.200800060.

[42] D. Yu, Z. Guo, A. Shen, J. Yan, X. Dong, G. Jin, Z. Long, L. Liang, X. Liang, *Synthesis and evaluation of sulfobetaine zwitterionic polymer bonded stationary phase*, *Talanta*, **2016**, *161*, 860; DOI: 10.1016/j.talanta.2016.09.003.

[43] X. Liu, Y. Jiang, F. Zhang, Z. Li, B. Yang, *Preparation and evaluation of a polymer-based sulfobetaine zwitterionic stationary phase*, *Journal of Chromatography A*, **2021**, *1649*, 462229; DOI: 10.1016/j.chroma.2021.462229.

[44] R.-I. Chirita, C. West, S. Zubrzycki, A.-L. Finaru, C. Elfakir, *Investigations on the chromatographic behaviour of zwitterionic stationary phases used in hydrophilic interaction chromatography*, *Journal of Chromatography A*, **2011**, *1218*, 5939; DOI: 10.1016/j.chroma.2011.04.002.

[45] C. West, E. Auroux, *Deconvoluting the effects of buffer salt concentration in hydrophilic interaction chromatography on a zwitterionic stationary phase*, *Journal of Chromatography A*, **2016**, *1461*, 92; DOI: 10.1016/j.chroma.2016.07.059.

[46] L. Sonnenschein, A. Seubert, *Separation of inorganic anions using a series of sulfobetaine exchangers*, *Journal of Chromatography A*, **2011**, *1218*, 1185; DOI: 10.1016/j.chroma.2010.12.101.

[47] A. S. Rasheed, B. A. Al-Phalahy, A. Seubert, *Studies on Behaviors of Interactions Between New Polymer-based ZIC-HILIC Stationary Phases and Carboxylic Acids*, *Journal of chromatographic science*, **2017**, *55*, 52; DOI: 10.1093/chromsci/bmw149.

[48] M. A. Abbas, A. S. Rasheed, *Retention characteristic of ranitidine hydrochloride on new polymer-based in zwitter ion chromatography - hydrophilic interaction chromatography stationary phases*, *Journal of the Chemical Society of Pakistan,* **2018**, *40*, 89 (keine DOI gefunden).

[49] L. Redón, X. Subirats, M. Rosés, *HILIC characterization: Estimation of phase volumes and composition for a zwitterionic column*, *Analytica Chimica Acta*, **2020**, *1130*, 39; DOI: 10.1016/j.aca.2020.06.035.

[50] H. Stach, *Bewertung von Ionen-Austauschern unter bes. Berücksichtigung ihrer Austauschgeschwindigkeiten*, *Angewandte Chemie*, **1951**, *63*, 263; DOI: 10.1002/ange.19510631106.

[51] J. H. Knox, J. Jurand, *Zwitterion-Pair chromatography of nucleotides and related species*, *Journal of Chromatography A*, **1981**, *203*, 85; DOI: 10.1016/S0021-9673(00)80283-6.

[52] L. W. Yu, R. A. Hartwick, *Zwitterionic Stationary Phases in HPLC*, *Journal of Chromatographic Science*, **1989**, *27*, 176; DOI: 10.1093/chromsci/27.4.176.

[53] P. N. Nesterenko, *Silica-bonded L-hydroxyproline and its application to the separation of inorganic anions*, *Journal of High Resolution Chromatography*, **1991**, *14*, 767; DOI: 10.1002/jhrc.1240141116.

[54] P. N. Nesterenko, *Application of amino acid-bonded silicas as ion exchangers for the separation of anions by single-column ion chromatography*, *Journal of Chromatography A*, **1992**, *605*, 199; DOI: 10.1016/0021-9673(92)85237-N.

[55] P. N. Nesterenko, A. I. Elefterov, D. A. Tarasenko, O. A. Shpigun, *Selectivity of chemically bonded zwitterion-exchange stationary phases in ion chromatography*, *Journal of Chromatography A*, **1995**, *706*, 59; DOI: 10.1016/0021-9673(95)00300-C.

[56] W. Hu, M. Tominaga, H. Tao, A. Itoh, T. Umemura, H. Haraguchi, *Direct Determination of Inorganic Ions at Sub-ppb Levels by Ion Chromatography Using Water as a Mobile Phase*, *Analytical Chemistry*, **1995**, *67*, 3713; DOI: 10.1021/ac00116a015.

[57] W. Hu, S.-a. Cao, M. Tominaga, A. Miyazaki, *Direct determination of bromide ions in sea water by ion chromatography using water as the mobile phase*, *Analytica Chimica Acta*, **1996**, *322*, 43; DOI: 10.1016/0003-2670(95)00573-0.

[58] W. Hu, P. R. Haddad, K. Tanaka, K. Hasebe, *Electrostatic ion chromatography using a carboxybetaine-type zwitterionic surfactant as the stationary phase*, *Analytical and BioAnalytical Chemistry*, **2003**, *375*, 259; DOI: 10.1007/s00216-002-1670-7.

[59] W. Jiang, K. Irgum, *Covalently Bonded Polymeric Zwitterionic Stationary Phase for Simultaneous Separation of Inorganic Cations and Anions*, *Analytical Chemistry*, **1999**, *71*, 333; DOI: 10.1021/ac9804083.

[60] W. Hu, K. Hasebe, K. Tanaka, P. R. Haddad, *Electrostatic ion chromatography of polarizable anions in saline waters with N-2-acetyl(3-sulfopropyl)aminoethyl-N,N-dimethyldodecanaminium hydroxide (ammonium sulfobetaine-1) as the stationary phase and a dilute electrolytic solution as the mobile phase*, *Journal of Chromatography A*, **1999**, *850*, 161; DOI: 10.1016/S0021-9673(99)00436-7.

[61] W. Hu, H. Tao, M. Tominaga, A. Miyazaki, H. Haraguchi, *A new approach for the simultaneous determination of inorganic cations and anions using ion chromatography*, *Analytica Chimica Acta*, **1994**, *299*, 249; DOI: 10.1016/0003-2670(94)00347-5.

[62] W. Hu, K. Hasebe, D. Michael Reynolds, T. Umemura, S. Kamiya, A. Itoh, H. Haraguchi, *A Novel Ion Chromatographic Method Using Zwitterionic Surfactants as the Stationary Phase and Water as the Mobile Phase*, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, **1997**, *20*, 1903; DOI: 10.1080/10826079708005551.

[63] M. Macka, P. R. Haddad, *Elution mechanism in electrostatic ion chromatography with histidine as an isoelectric ampholytic mobile phase*, *Journal of Chromatography A*, **2000**, *884*, 287; DOI: 10.1016/S0021-9673(00)00167-9.

[64] W. Hu, H. Haraguchi, *New approach for controlling the partitioning of analyte ions in ion chromatography with a water mobile phase*, *Journal of Chromatography A*, **1996**, *723*, 251; DOI: 10.1016/0021-9673(95)00871-3.

[65] W. Hu, P. R. Haddad, K. Hasebe, H. A. Cook, J. S. Fritz, *Analysis of inorganic anions by electrostatic ion chromatography using zwitterionic/cationic mixed micelles as the stationary phase*, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **2000**, *367*, 641; DOI: 10.1007/s002160000436.

[66] W. Hu, K. Tanaka, P. R. Haddad, K. Hasebe, *Suppressed electrostatic ion chromatography with tetraborate as eluent and its application to the determination of inorganic anions in snow and rainwater*, *Journal of Chromatography A*, **2000**, *884*, 161; DOI: 10.1016/S0021-9673(00)00340-X.

[67] W. Hu, K. Hasebe, K. Tanaka, J. S. Fritz, *Determination of total acidity and of divalent cations by ion chromatography with n-hexadecylphosphocholine as the stationary phase*, *Journal of Chromatography A*, **2002**, *956*, 139; DOI: 10.1016/S0021-9673(02)00040-7.

[68] W. Hu, P. R. Haddad, K. Tanaka, S. Sato, M. Mori, Q. Xu, M. Ikedo, S. Tanaka, *Determination of monovalent inorganic anions in high-ionic-strength samples by electrostatic ion chromatography with suppressed conductometric detection*, *Journal of Chromatography A*, **2004**, *1039*, 59; DOI: 10.1016/j.chroma.2004.01.069.

[69] W. Hu, P. R. Haddad, *Electrostatic ion chromatography using dilute electrolytes as eluents*, *Analytical Communications*, **1998**, *35*, 317; DOI: 10.1039/a806149a.

[70] T. Umemura, S. Kamiya, R. Kitaguchi, H. Haraguchi, *Partitioning of Cations and Anions of Electrolytes in Electrostatic Ion Chromatography Using Pure Water as Mobile Phase*, *Chemistry Letters*, **1997**, *26*, 755; DOI: 10.1246/cl.1997.755.

[71] T. Umemura, *Elucidation of Ion-Pairing Elution Behavior of Anions and Cations in Electrostatic Ion Chromatography Using Water as a Mobile Phase*, *CHROMATOGRAPHY*, **2019**, *40*, 143; DOI: 10.15583/jpchrom.2019.018.

[72] T. Umemura, S. Kamiya, A. Itoh, K. Chiba, H. Haraguchi, *Evaluation of sulfobetaine-type zwitterionic stationary phases for ion Chromatographic separation using water as a mobile phase*, *Analytica Chimica Acta*, **1997**, *349*, 231; DOI: 10.1016/s0003-2670(97)00222-5.

[73] H. A. Cook, G. W. Dicinoski, P. R. Haddad, *Mechanistic studies on the separation of cations in zwitterionic ion chromatography*, *Journal of Chromatography A*, **2003**, *997*, 13; DOI: 10.1016/s0021-9673(03)00063-3.

[74] Y. Marcus, *Ions in Solution and their Solvation*, John Wiley & Sons Inc Hoboken, New Jersey, **2015**.

[75] L. Sonnenschein, *Synthese und Charakterisierung neuer zwitterionischer stationärer Phasen für die Zwitterionenchromatographie und die ZIC-HILIC*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2010**.

[76] L. Sonnenschein, A. Seubert, *Synthesis of a series of monomeric styrene sulfobetaine precursors*, *Tetrahedron Letters*, **2011**, *52*, 1101; DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.12.100.

[77] A. Saad Rasheed, *Influence of capacity on the retention characteristics in Zwitter Ion Chromatography (ZIC) and ZIC-Hydrophilic Interaction Chromatography (HILIC) on four different sulfobetaine stationary phases*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2014**.

[78] D. Schmidt, *Untersuchungen zum Retentionsmechanismus kationischer Verbindungen auf zwitterionischen stationären Phasen*, Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2015**.

[79] K. Jähme, *Untersuchungen zum Retentionsmechanismus von Anionen auf hochkapazitiven Sulfobetain-Trennsäulen unter Variation des Abstands der zwitterionischen Funktionalitäten*, Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2017**.

[80] D. Nehles, *Synthese und Charakterisierung neuer zwitterionischer stationärer Phasen unterschiedlicher Ladungsarchitektur zur Untersuchung des ZIC-Retentionsmechanismus*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2021**.

[81] S. Schütze, *Stationäre Phasen für die Anionenchromatographie - Neue Strategien zur Synthese und Modifizierung makroporöser Methacrylat-Copolymere*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2004**.

[82] L. Bohra, *Untersuchungen zur Hydrophilie und Selektivität polymerer stationärer Phasen für die Ionenchromatographie*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2020**.

[83] J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, R. H. Ottewill, *The preparation and characterisation of polymer latices formed in the absence of surface active agents*, *British Polymer Journal*, **1973**, *5*, 347; DOI: 10.1002/pi.4980050503.

[84] J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, R. H. Ottewill, *Studies on the preparation and characterisation of monodisperse polystyrene latices*, *Colloid and Polymer Science*, **1974**, *252*, 464; DOI: 10.1007/BF01554752.

[85] J. Ugelstad, P. C. Mork, P. Dahl, P. Rangnes, *A kinetic investigation of the emulsion polymerization of vinyl chloride*, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, **1969**, *27*, 49; DOI: 10.1002/polc.5070270106.

[86] T. Fornstedt, G. Zhong, G. Guiochon, *Peak tailing and mass transfer kinetics in linear chromatography*, *Journal of Chromatography A*, **1996**, *741*, 1; DOI: 10.1016/0021-9673(96)00152-5.

[87] D. Jensen, *Grundlagen der Ionenchromatographie: Modernste Trenntechnik* Waltham, Massachusetts, **2013**.

[88] T. S. Stevens, E. M. Creighton, A. B. Gordon, M. MacNicol, *CCCCXXIII.—Degradation of quaternary ammonium salts. Part I*, *Journal of the Chemical Society*, **1928**, *0*, 3193; DOI: 10.1039/JR9280003193.

[89] T. Laue, A. Plagens, *Named organic reactions*, Wiley Hoboken, New Jersey, **2005**.

[90] S. Lewith, *Zur Lehre von der Wirkung der Salze*, *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie*, **1887**, *24*, 1; DOI: 10.1007/BF01918180.

[91] F. Hofmeister, *Zur Lehre von der Wirkung der Salze*, *Archiv für pathologische Anatomie und Pathologie,* **1888**, *24*, 247 (keine DOI gefunden).

[92] Y. Zhang, P. S. Cremer, *Chemistry of Hofmeister anions and osmolytes*, *Annual review of Physical Chemistry*, **2010**, *61*, 63; DOI: 10.1146/annurev.physchem.59.032607.093635.

[93] D. Bastos-González, L. Pérez-Fuentes, C. Drummond, J. Faraudo, *Ions at interfaces*, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **2016**, *23*, 19; DOI: 10.1016/j.cocis.2016.05.010.

[94] H. I. Okur, J. Hladílková, K. B. Rembert, Y. Cho, J. Heyda, J. Dzubiella, P. S. Cremer, P. Jungwirth, *Beyond the Hofmeister Series*, *Journal of Physical Chemistry B*, **2017**, *121*, 1997; DOI: 10.1021/acs.jpcb.6b10797.

[95] H. Zhou, F. Zhu, H. Liu, W. Zhang, Y. Zhou, C. Fang, *Mechanism for hydrolysis of double six-membered ring tetraborate anion*, *International Journal of Quantum Chemistry*, **2020**, *120*, 583; DOI: 10.1002/qua.26118.

[96] C. B. Craven, C. W. Joyce, C. A. Lucy, *Effect of nature of electrolytes on retention and selectivity in hydrophilic interaction liquid chromatography*, *Journal of Chromatography A*, **2019**, *1584*, 80; DOI: 10.1016/j.chroma.2018.11.020.

[97] *Acros.com*, https://www.acros.com/, zuletzt geprüft: 15. November 2022.

[98] *ChemicalBook---Chemical Search Engine*, https://www.chemicalbook.com/, zuletzt geprüft: 15. November 2022.

[99] *Merck | Germany*, https://www.sigmaaldrich.com/DE/de, zuletzt geprüft: 15. November 2022.

[100] *Thermo Fisher Scientific - DE*, https://www.thermofisher.com/de/de/home.html, zuletzt geprüft: 15. November 2022.

[101] Y. Marcus, *The thermodynamics of solvation of ions. Part 2.—The enthalpy of hydration at 298.15 K*, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, **1987**, *83*, 339; DOI: 10.1039/f19878300339.

[102] D. N. Schulz, D. G. Peiffer, P. K. Agarwal, J. Larabee, J. J. Kaladas, L. Soni, B. Handwerker, R. T. Garner, *Phase behaviour and solution properties of sulphobetaine polymers*, *Polymer*, **1986**, *27*, 1734; DOI: 10.1016/0032-3861(86)90269-7.

[103] L. G. Wade, *Organic chemistry*, Pearson Prentice Hall Upper Saddle River, New Jersey, **2006**.

[104] P. Y. Bruice, *Organic chemistry*, Prentice Hall Boston, **2011**.

[105] J. Clayden, *Organic chemistry*, Oxford University Press Oxford, **2009**.

[106] J. G. Weers, J. F. Rathman, F. U. Axe, C. A. Crichlow, L. D. Foland, D. R. Scheuing, R. J. Wiersema, A. G. Zielske, *Effect of the intramolecular charge separation distance on the solution properties of betaines and sulfobetaines*, *Langmuir*, **1991**, *7*, 854; DOI: 10.1021/la00053a008.

[107] M. Galin, A. Chapoton, J.-C. Galin, *Dielectric increments, intercharge distances and conformation of quaternary ammonioalkylsulfonates and alkoxydicyanoethenolates in aqueous and trifluoroethanol solutions*, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2,* **1993**, 545; DOI: 10.1039/P29930000545.

[108] Y. Chevalier, P. Le Perchec, *Intercharge distance of flexible zwitterionic molecules in solution*, *The Journal of Physical Chemistry*, **1990**, *94*, 1768; DOI: 10.1021/j100368a013.

[109] A. Laschewsky, *Structures and Synthesis of Zwitterionic Polymers*, *Polymers*, **2014**, *6*, 1544; DOI: 10.3390/polym6051544.

[110] I. Halász, K. Martin, *Bestimmung der Porenverteilung (10 - 4000 Å) von Festkörpern mit der Methode der Ausschluß-Chromatographie*, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **1975**, *79*, 731; DOI: 10.1002/bbpc.19750790905.

[111] I. Halász, K. Martin, *Pore Sizes of Solids*, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1978**, *17*, 901; DOI: 10.1002/anie.197809011.

[112] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition*, CRC Press Hoboken, **2014**.

[113] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch für Anorganische Chemie*, Gruyter Berlin, **2007**.

[114] C. Bliefert, *pH-Wert-Berechnungen*, Verlag Chemie Weinheim, **1978**.

[115] J. P. Guthrie, *Hydrolysis of esters of oxy acids*, *Canadian Journal of Chemistry*, **1978**, *56*, 2342; DOI: 10.1139/v78-385.

[116] J. Bessiére, *Réactions acide-base dans l'acide trifluoroacétique et dans quelques milieux acides*, *Analytica Chimica Acta*, **1970**, *52*, 55; DOI: 10.1016/S0003-2670(01)80041-6.

Erklärung an Eides statt

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel „Untersuchungen zum Retentionsmechanismus von Anionen in der zwitterionischen Ionenchromatographie“ selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe Dritter angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Dritte waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der Dissertation nicht beteiligt; insbesondere habe ich hierfür nicht die Hilfe eines Promotionsberaters in Anspruch genommen. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden. Mit dem Einsatz von Software zur Erkennung von Plagiaten bin ich einverstanden.

Ort, Datum Unterschrift

Anhang

Retentionsdaten aller Analyten und Eluenten

Tabelle 35: Brutto-Retentionszeiten für die Natriumcarbonat-Eluenten an der Anlage mit Leitfähigkeitsdetektion.

c / mmol l^{-1}	**H_xPO_4**	**Sulfat**	**Oxalat**	**Fluorid**	**Glykolat**	**Acetat**	**Cyanid**	**Thiosulfat**	**Chlorid**	**Bromat**	**Nitrit**	**Bromid**
0		1,02	1,22	0,92	1,04	3,15	5,80	1,53	1,61	1,31		2,94
0,01	0,80	0,80	0,81	0,84	0,83	0,97	0,86	0,80	0,83	0,83	0,87	0,92
0,05	0,80	0,80	0,81	0,84	0,83	0,89	0,84	**0,79**	0,82	0,82	0,85	0,86
0,1	0,81	0,81	0,81	0,85	0,84	0,89	0,85	0,80	0,84	0,85	0,86	0,88
0,5	0,83	0,83	0,83	0,86	0,86	0,91	0,90	0,84	0,88	0,88	0,91	0,96
1	0,84	0,84	0,85	0,87	0,87	0,91	0,89	0,87	0,91	0,91	0,95	1,03
2	0,84	0,86	0,86	0,88	0,88	0,92	0,92	0,91	0,96	0,95	1,01	1,16
5	0,85	0,88	0,88	0,90	0,91	0,94	0,94	0,97	1,04	1,04	1,11	1,40
10	0,86	0,88	0,89	0,90	0,91	0,95		1,01	1,12	1,13	1,23	1,68

c / mmol l^{-1}	**Azid**	**Nitrat**	**TFA**	**Chlorat**	**Iodid**	**BF_4^-**	**Thiocyanat**	**TCA**	**Dipersulfat**	**Triflat**	**Perchlorat**	**Tosylat**
0		2,33	3,12	3,24	9,52	3,89				24		
0,01	1,52	0,90	0,91	0,96	1,55	1,56	3,30	2,22	1,29	2,20	4,0	2,64
0,05	1,12	0,86	0,84	0,88	1,09	1,19	1,54	1,17	1,00	1,30	1,98	1,40
0,1	1,10	0,87	0,88	0,89	1,11	1,18		1,19	1,07	1,35	1,99	1,55
0,5	1,14	0,98	0,96	1,00	1,46	1,58	2,17	2,03	1,42	2,36	3,56	4,3
1	1,19	1,07	1,04	1,10	1,85	2,04	2,87	3,09	2,31	3,55	5,37	7,9
2	1,28	1,21	1,17	1,26	2,52	2,9	4,15	4,9	4,4	5,67	8,5	14,4
5	1,48	1,49	1,49	1,63	4,08		7,4	9,7	9,9	11,2	16,6	32
10	1,72	1,84	1,91	2,08	6,1	7,5	12,3	17,6	18,0	18,8	30,2	54

Verwendete Anlagentotzeit mit Suppressor: 0,18 min.

Verwendete Anlagentotzeit ohne Suppressor: 0,13 min (bei c = 0 mmol l^{-1}).

Säulentotzeit: (0,79-0,18) min, Thiosulfat bei 0,05 mmol l^{-1}.

Tabelle 36: Brutto-Retentionszeiten für die Natriumhydrogencarbonat-Eluenten an der Anlage mit Leitfähigkeitsdetektion.

c / mmol l^{-1}	**HPO_4^{2-}**	**Sulfat**	**Oxalat**	**Fluorid**	**Glykolat**	**Acetat**	**Cyanid**	**Thiosulfat**	**Chlorid**	**Bromat**	**Nitrit**	**Bromid**
0	**0,72**	0,95	1,01	0,90	0,97	2,04	1,12		1,32	1,21	1,83	1,97
0,01	0,81	0,83	0,84	0,87	0,88	1,33	0,91	0,90	0,94	0,93	1,03	1,17
0,05	0,80	0,79	0,79	0,83	0,84	0,96	0,86	0,81	0,82	0,83	0,85	0,91
0,1	0,82	0,80	0,80	0,84	0,84	0,92	0,87	0,82	0,84	0,85	0,87	0,90
0,5	0,84	0,84	0,85	0,86	0,86	0,91	0,88	0,85	0,88	0,88	0,91	0,94
1	0,85	0,85	0,85	0,86	0,87	0,92	0,89	0,86	0,89	0,89	0,93	0,99
2	0,85	0,86	0,86	0,87	0,88	0,92	0,89	0,88	0,92	0,92	0,96	1,07
5	0,85	0,86	0,86	0,87	0,88	0,93	0,90	0,90	0,97	0,96	1,02	1,20
10	0,85	0,86	0,86	0,88	0,89	0,93	0,92	0,93	1,01	1,02	1,09	1,35

c / mmol l^{-1}	**Azid**	**Nitrat**	**TFA**	**Chlorat**	**Iodid**	**BF_4^-**	**Thiocyanat**	**TCA**	**Dipersulfat**	**Triflat**	**Perchlorat**	**Tosylat**
0	0,83	1,78	2,51	2,73	0,91	0,91	0,96	0,91	1,18		0,97	
0,01	2,15	1,14	1,38	1,32	2,28	2,85	4,75	4,73	6,0	4,9	5,86	9,8
0,05	1,43	0,90	1,01	0,95	1,34		2,80	1,95	2,85	2,25	3,25	3,30
0,1	1,24	0,89	0,92	0,93	1,21		2,18	1,56	1,02	1,80	2,57	2,40
0,5	1,15	0,95	0,95	0,97	1,33	1,43	2,02	1,89	1,19	2,16	3,08	3,62
1	1,18	1,01	1,00	1,04	1,60	1,77	2,49	2,59	1,87	2,95	4,36	6,0
2	1,25	1,11	1,10	1,16	2,09	2,39	3,52	4,04	3,25	4,55	6,81	11,0
5	1,35	1,27	1,28	1,36	3,02	3,53	5,55	6,87	5,9	7,66	12,0	21,2
10	1,48	1,46	1,51	1,62	4,15	5,07	8,2	10,8	8,8	12,3	18,1	34,5

Verwendete Anlagentotzeit mit Suppressor: 0,18 min.

Verwendete Anlagentotzeit ohne Suppressor: 0,13 min (bei c = 0 mmol l^{-1}).

Säulentotzeit: (0,72-0,13) min, Hydrogenphosphat bei 0 mmol l^{-1}.

Tabelle 37: Brutto-Retentionszeiten für die Natriumtetraborat-Eluenten an der Anlage mit Leitfähigkeitsdetektion.

c / mmol l^{-1}	**H_xPO_4**	**Sulfat**	**Oxalat**	**Fluorid**	**Glykolat**	**Acetat**	**Cyanid**	**Thiosulfat**	**Chlorid**	**Bromat**	**Nitrit**	**Bromid**
0	0,84	1,02	1,13	1,02	1,11	2,28	5,80	1,53	1,38	1,29	1,74	1,83
0,01	0,80	0,79	0,78	0,83	0,82	0,87	0,83	0,80	0,81	0,81	0,84	0,85
0,05	0,80	0,79	0,79	0,84	0,83	0,86	0,84	0,80	0,82	0,82	0,85	0,85
0,1	0,81	0,80	0,80	0,85	0,84	0,87	0,85	0,81	0,84	0,84	0,86	0,87
0,5	0,83	0,83	0,83	0,86	0,86	0,89	0,86	0,84	0,88	0,88	0,91	0,96
1	0,83	0,84	0,84	0,87	0,87	0,90	0,88	0,87	0,91	0,91	0,95	1,04
2	0,85	0,86	0,86	0,88	0,89	0,92	0,90	0,93	0,97	0,96	1,02	1,17
5	0,86	0,88	0,89	0,89	0,90	0,94	0,93	1,00	1,05	1,05	1,13	1,41
10	0,86	0,90	0,91	0,90	0,92	0,95	0,94	1,07	1,14	1,14	1,24	1,70

c / mmol l^{-1}	**Azid**	**Nitrat**	**TFA**	**Chlorat**	**Iodid**	**BF_4^-**	**Thiocyanat**	**TCA**	**Dipersulfat**	**Triflat**	**Perchlorat**	**Tosylat**
0		1,79	2,52	3,24	9,52	3,89		17,5	1,3	24		
0,01	1,52	0,83	0,85	0,87	1,55	1,56	3,30	1,25	1,00	2,20	4,0	2,64
0,05	1,01	0,85	0,83	0,86	1,02	1,05	1,36	1,08	1,00	1,30	1,74	1,36
0,1	1,03	0,87	0,86	0,88	1,06	1,24	1,47	1,12	1,02	1,39	1,9	1,57
0,5	1,10	0,97	0,95	0,99	1,46	1,58	2,17	2,08	1,48	2,43	3,55	4,4
1	1,17	1,07	1,04	1,10	1,86	2,10	2,96	3,10	2,48	3,59	5,33	7,89
2	1,29	1,22	1,18	1,28	2,55	2,93	4,45	4,99	4,87	5,68	8,66	14,3
5	1,48	1,51	1,50	1,66	4,16	4,93	8,1	9,8	11,5	11,0	16,8	30,8
10	1,71	1,84	1,91	2,10	6,14	7,5	12,3	16,4	20,5	18,4	27,6	52

Verwendete Anlagentotzeit: 0,18 min.

Alle Messungen mit Suppressoreinheit im System durchgeführt.

Säulentotzeit: (0,78-0,18) min, Oxalat bei 0,01 mmol l^{-1}.

Tabelle 38: Brutto-Retentionszeiten für die Natriumglycinat-Eluenten an der Anlage mit Leitfähigkeitsdetektion.

c / mmol l^{-1}	**H_xPO_4**	**Sulfat**	**Oxalat**	**Fluorid**	**Glykolat**	**Acetat**	**Cyanid**	**Thiosulfat**	**Chlorid**	**Bromat**	**Nitrit**	**Bromid**
0	**0,70**	0,90	0,92	0,86	0,91	2,22	1,17		0,95	1,00	1,34	1,38
0,01	0,82	0,86	0,86	0,87	0,88	1,30	0,92	0,92	0,93	0,94	1,02	1,15
0,02	0,81	0,80	0,81	0,83	0,83	0,92	0,86	0,82	0,83	0,84	0,85	0,88
0,05	0,80	0,81	0,82	0,85	0,84	1,00	0,87	0,83	0,85	0,86	0,90	0,96
0,1	0,81	0,80	0,80	0,83	0,83	0,90	0,86	0,81	0,82	0,82	0,85	0,85
0,2	0,82	0,82	0,82	0,84	0,84	0,90	0,87	0,82	0,84	0,84	0,86	0,87
0,5	0,82	0,83	0,83	0,85	0,85	0,90	0,88	0,83	0,86	0,86	0,88	0,91
1	0,83	0,84	0,84	0,86	0,86	0,91	0,88	0,85	0,88	0,88	0,91	0,95
2	0,84	0,85	0,85	0,87	0,87	0,92	0,90	0,88	0,91	0,91	0,95	1,03
5	0,85	0,86	0,86	0,87	0,88	0,93	0,91	0,92	0,97	0,96	1,01	1,17
10	0,85	0,87	0,88	0,88	0,90	0,94	0,92	0,96	1,02	1,02	1,08	1,33
15	0,85	0,88	0,89	0,89	0,90	0,94	0,93	0,97	1,06	1,05	1,13	1,46

Tabelle 38 Brutto-Retentionszeiten für die Natriumglycinat-Eluenten an der Anlage mit Leitfähigkeitsdetektion (Fortsetzung).

c / mmol l^{-1}	**Azid**	**Nitrat**	**TFA**	**Chlorat**	**Iodid**	**BF_4^-**	**Thiocyanat**	**TCA**	**Dipersulfat**	**Triflat**	**Perchlorat**	**Tosylat**
0		1,46	1,84	1,78								
0,01	1,85	1,16	1,38	1,31	2,39	3,00	3,96	4,33		4,9	5,9	9,3
0,02	1,16	0,87	0,88	0,90	1,12		1,57	1,30		1,46	2,1	1,58
0,05	1,36	0,96	1,06	1,04	1,60	1,86	2,68	2,60	4,07	3,05	4,2	5,7
0,1	1,08	0,85		0,86	1,01	1,25	1,27	1,08		1,19	1,63	1,3
0,2	1,08	0,88	0,87	0,88	1,05	1,11	1,4	1,12	0,98	1,27	1,72	1,44
0,5	1,09	0,92	0,91	0,93	1,18	1,24	1,59	1,38	1,12	1,62	2,31	2,13
1	1,12	0,97	0,95	0,99	1,39	1,48	1,98	1,92	1,56	2,16	3,25	3,72
2	1,17	1,05	1,03	1,08	1,76	1,92	2,63	2,79	2,57	3,2	5,0	6,73
5	1,28	1,22	1,18	1,28	2,62	2,99	4,34	5,11	5,74	5,84	9,2	14,27
10	1,38	1,42	1,39	1,53	3,71	4,37	6,68	8,33	10,23	9,5	14,9	
15	1,46	1,58	1,58	1,73	4,58	5,54	8,74	11,3	13,1		19,7	

Verwendete Anlagentotzeit mit Suppressor: 0,18 min.

Verwendete Anlagentotzeit ohne Suppressor: 0,13 min (bei c = 0 mmol l^{-1}).

Säulentotzeit: (0,70-0,13) min, Hydrogenphosphat bei 0 mmol l^{-1}.

Tabelle 39: Brutto-Retentionszeiten für die Ammoniumcarbonat-Eluenten an der Anlage mit ESI-MS-Detektion.

c / mmol l^{-1}	**H_xPO_4**	**Sulfat**	**Glykolat**	**Glycin**	**Thiosulfat**	**Acetat**	**Bromat**	**Bromid**	**Nitrat**	**Chlorat**
0	**0,86**	0,91	1,06	1,00	0,89		1,16	1,49	1,41	1,53
0,01	0,90	0,93	0,97	1,03	0,88	1,03	1,03	1,18	1,10	1,20
0,05	0,91	0,95	0,96	1,03	0,89	0,98	1,01	1,11	1,06	1,14
0,1	0,92	0,92	0,95	1,02	0,89	0,97	1,00	1,09	1,05	1,11
0,5	0,93	0,95	0,95	1,01	0,94	0,96	1,00	1,10	1,09	1,14
1	0,94	0,95	0,95	1,01	0,96	0,97	1,03	1,14	1,14	1,20
2	0,95	0,97	0,97	1,01	0,98	0,98	1,04	1,22	1,24	1,33
5	0,97	0,96	0,97	1,01	1,00	0,97	1,10	1,37	1,47	1,64
10	0,97	0,97	0,99	1,01	1,03		1,19	1,58	1,76	2,05
20	0,97	0,98	1,01	1,00	1,04		1,25	1,84	2,09	2,53
30	0,97	0,99	1,02	1,00	1,06		1,32	2,03	2,33	2,87
40	0,97	0,99	1,02	1,01	1,07		1,39	2,16	2,50	3,12
50	0,97	1,01	1,03	1,01	1,07		1,44	2,31	2,65	3,40

Tabelle 39: Brutto-Retentionszeiten für die Ammoniumcarbonat-Eluenten an der Anlage mit ESI-MS-Detektion (Fortsetzung).

c / mmol l^{-1}	**TFA**	**Iodid**	**BF_4^-**	**Thiocyanat**	**Dipersulfat**	**Triflat**	**TCA**	**Perchlorat**	**Tosylat**
0	1,60	1,97	2,26			5,10	5,30	5,8	13,5
0,01	1,27	1,42	1,40	5,3	1,16	2,24	2,10	3,5	5,0
0,05	1,19	1,32	1,32	3,22	1,10	2,00	1,90	2,93	4,0
0,1	1,17	1,32	1,34	3,03	1,12	2,00	1,90	2,85	4,0
0,5	1,17	1,57	1,70	2,86	1,43	2,92	2,87	3,8	7,3
1	1,23	1,90	2,13	2,93	1,95	4,18	4,32	5,44	10,54
2	1,35	2,50	2,93	3,68	3,15	6,17	6,35	8,13	17,3
5	1,66	3,66	4,73	4,96	6,75	11,45	11,7	15,15	34,3
10	2,08	5,56	7,0	7,47	11,8	18,0	18,7	24	56
20	2,63	7,73	9,88	11,05	18,7	27,7	28,4	36	87
30	3,07	9,28	12,04	13,9	23,3	34,7	36,0	44,6	112
40	3,34	10,5	13,7	16,33	27,0	40	43	51	132
50	3,70	12,0	15,15	18,2	31,0	45	49	57	151

Verwendete Anlagentotzeit für mit ESI-MS detektierte Ionen: 0,33 min.

Verwendete Anlagentotzeit für Thiocyanat (DAD-Detektion): 0,19 min.

Säulentotzeit: (0,86-0,33) min, Hydrogenphosphat bei 0 mmol l^{-1}.

Tabelle 40: Brutto-Retentionszeiten für die Ammoniumhydrogencarbonat-Eluenten an der Anlage mit ESI-MS-Detektion.

c / mmol l^{-1}	**H_xPO_4**	**Sulfat**	**Glykolat**	**Glycin**	**Acetat**	**Thiosulfat**	**Bromat**	**Bromid**	**Nitrat**	**Chlorat**
0	0,90	0,91	1,09	1,00	1,31	0,95	1,24	1,44	1,68	1,77
0,01	0,89	0,89	0,99	1,04	1,00	**0,88**	1,06	1,08	1,17	1,28
0,02	0,90	0,89	0,98	1,03	0,98	0,88	1,05	1,06	1,15	1,25
0,05	0,91	0,90	0,98	1,03	0,97	0,89	1,04	1,04	1,11	1,20
0,1	0,92	0,92	0,96	1,03	0,96	0,90	1,02	1,04	1,10	1,18
0,2	0,93	0,92	0,96	1,03	0,96	0,93	1,01	1,04	1,10	1,17
0,5	0,94	0,93	0,96	1,02	0,96	0,96	1,01	1,06	1,12	1,18
1	0,95	0,95	0,96	1,02	0,97	0,97	1,02	1,11	1,17	1,24
2	0,95	0,96	0,97	1,03	0,98	0,99	1,05	1,17	1,24	1,33
5	0,96	0,97	0,98	1,03	1,00	1,02	1,10	1,34	1,43	1,60
10	0,97	0,98	1,00	1,02	1,00	1,02	1,17	1,54	1,65	1,95
20	0,98	0,99	1,02	1,01	1,03	1,04	1,26	1,78	1,98	2,41
50	0,98	0,99	1,03	1,01	1,05	1,07	1,39	2,13	2,42	3,09

Tabelle 40: Brutto-Retentionszeiten für die Ammoniumhydrogencarbonat-Eluenten an der Anlage mit ESI-MS-Detektion (Fortsetzung).

c / mmol l^{-1}	**TFA**	**Iodid**	**BF_4^-**	**Thiocyanat**	**Dipersulfat**	**Triflat**	**TCA**	**Perchlorat**	**Tosylat**
0		2,58	2,77	4,30	1,11	5,23	6,0	5,95	14,3
0,01	1,14	1,34	1,45	2,50		2,62	2,40	4,06	6,5
0,02	1,13	1,33	1,40	2,34	1,01	2,34		3,66	5,8
0,05	1,12	1,30	1,39	2,10		2,09	2,30	3,14	4,75
0,1	1,10	1,33	1,39	2,10	1,11	2,10	2,20	2,92	4,6
0,2	1,11	1,37	1,47	2,12	1,17	2,35	2,33	3,03	5,0
0,5	1,13	1,51	1,67	2,30	1,33	3,10	2,90	3,75	7,0
1	1,21	1,87	2,14	2,97	1,82	4,70	4,31	5,49	11,8
2	1,33	2,37	2,81	3,93	2,83	6,81	6,20	8,27	18,3
5	1,63	3,59	4,45	6,69	6,24	12,23	11,0	14,58	33,7
10	2,01	5,09	6,45	10,1	10,7	19,1	17,0	22,8	54
20	2,53	7,05	9,15	14,9	16,8	29	26	34,5	83
50	3,34	10,13	13,3	23	26,5	46	41	54	133

Verwendete Anlagentotzeit für mit ESI-MS detektierte Ionen: 0,33 min.

Verwendete Anlagentotzeit für Thiocyanat (DAD-Detektion): 0,19 min.

Säulentotzeit: (0,88-0,33) min, Thiosulfat bei 0,01 mmol l^{-1}.

Tabelle 41: Brutto-Retentionszeiten für die Ammoniumacetat-Eluenten an der Anlage mit ESI-MS-Detektion.

c / mmol l^{-1}	**HPO_4^{2-}**	**Sulfat**	**Glykolat**	**Glycin**	**Thiosulfat**	**Bromat**	**Bromid**	**Nitrat**	**Chlorat**
0,3	0,95	0,93	0,97	1,02	0,99		1,26	1,38	1,49
0,6	0,96	0,94	0,98	1,02	1,00		1,30	1,42	1,57
1,2	0,97	0,96	0,99	1,02	1,03		1,46	1,55	1,79
3	0,99	0,98	1,01	1,01		1,24	1,78	1,85	2,30
6	1,00	1,01	1,02	1,01		1,32	2,01	2,18	2,80
12	1,00	1,00	1,03	1,02	1,08	1,44	2,32	2,58	3,38
30	0,98	0,99	1,04	1,02	1,20	1,55	2,65	3,06	4,06

c / mmol l^{-1}	**TFA**	**Iodid**	**BF_4^-**	**Thiocyanat**	**Triflat**	**TCA**	**Perchlorat**	**Tosylat**
0,3	1,58	3,98	3,7	7	10,05	10,6	10,9	32
0,6	1,65		4,3	7,75	12,64	12,5	13,8	43
1,2	1,94	6,3	6,0	11,2	16,7	17,1	18,4	54
3	2,53	9,7	8,9	17,4	28	27	31,5	85
6	3,10	11,8	11,9	22	38,7	36	44	115
12	3,77		15,5	29	52	48	60	153
30	4,5	14,6	19,73		67,5	60	79,5	

Verwendete Anlagentotzeit für mit ESI-MS detektierte Ionen: 0,33 min.

Verwendete Anlagentotzeit für Thiocyanat (DAD-Detektion): 0,19 min.

Säulentotzeit: (0,87-0,33) min, Mittelwert der anderen beiden Ammonium-Eluenten.

Thermodynamische und weitere Eigenschaften der auftretenden Spezies

Tabelle 42: Polarisierbarkeit α[74], *Ionenradius* r[74] *der nicht hydratisierten Ionen in Lösung, Hydratisierungszahl bei unendlicher Verdünnung* h_{iw}[74], *molare Standard-Hydratisierungsenthalpie* $\Delta_{hyd}H°$[74] *und -entropie* $\Delta_{hyd}S°$[74], *partielles Standard-Molvolumen* $V_i°$[74] *und Dissoziationskonstanten der korrespondierenden Säuren (als* pK_S*-Werte).*

	α / Å³	r / pm	h_{iw}			$\Delta_{hyd}H°$ / kJ mol⁻¹	$\Delta_{hyd}S°$ / J K⁻¹ mol⁻¹	$V_i°$ / cm³ mol⁻¹	pK_S
Hydrogenphosphat		200	16,4[b)]	9,8[c)]	3,6[d)]		-272,1	18,7	7,21; 12,32[112]
Sulfat	5,47	230	10,6[b)]	6,9[c)]	3,1[d)]	-1035	-200,4	25	1,99[112]
Oxalat		210				-1261	-205,1	27	3,81[112]
Fluorid	0,88	133	5,5[b)]	4,9[c)]	2,7[d)]	-510	-137,2	4,3	3,2[112]
Acetat	5,50	232	4[b)]	5,7[c)]	2,2[d)]	-425	-169,4	46,2	4,77[112]
Thiosulfat	9,20	250					-179,7	38,2	0,6; 1,74[113]
Chlorid	3,42	181	2,1[b)]	2,3[c)]	2[d)]	-367	-75,7	23,3	-6[114]
Bromat	6,03	191	2,6[b)]	2,7[c)]	1,9[d)]	-376	-94,8	40,8	~0[113]
Cyanid	3,13	191		2,1[c)]	1,9[d)]	-346	-80,4	29,7	9,21[112]
Nitrit	3,45	192		2,6[c)]	1,9[d)]	-412	-93,7	31,7	3,25[112]
Azid	4,36	195		2,2[c)]	1,9[d)]	-302	-82,1	30,5	4,6[112]
Bromid	4,85	196	0,8[b)]		1,8[d)]	-336	-58,8	30,2	-9[114]
Nitrat	4,13	200	0,8[b)]	2[c)]	2[d)]	-312	-86,4	34,5	-1,32[114]
Chlorat	4,80	200	1,7[b)]	2,1[c)]	1,8[d)]	-299	-79,8	42,2	-2,7[113]
Iodid	7,51	220	0,6[b)]		1,6[d)]	-291	-35,9	41,7	-10[114]
Tetrafluoroborat		230		1,6[c)]	1,6[d)]	-227	-65,7	49,7	0,5[112]
Thiocyanat	6,74	213	0,1[b)]	1,6[c)]	1,7[d)]	-311	-66	41,2	-1,8[112]
Dipersulfat								90	
Triflat									-5,2[115]
Perchlorat	5,06	240		1,2[c)]	1,4[d)]	-246	-56,8	49,6	-10[114]
Tosylat									-5,4[116]

Tabelle 42: Fortsetzung.

	a / Å^3	r / pm		h_{iw}		$\Delta_{hyd}H°$ / kJ mol^{-1}	$\Delta_{hyd}S°$ / J K^{-1} mol^{-1}	$V_i°$ / cm^3 mol^{-1}	pK_S
Phosphat	5,99	238	30,9[b)]	15,8[c)]	4,5[d)]	-2879	-421,8	-14,1	12,32[112]
Dihydrogenphosphat	5,79	200	6,2[b)]	5,6[c)]	1,8[d)]	-522	-166	34,6	2,16; 7,21[112]
Hydrogensulfat		190		4,1[c)]	1,9[d)]	-368	-129	37,1	-3[114]
Carbonat	4,54	178	14,4[b)]	8,8[c)]	3,6[d)]	-1397	-245,2	6,7	10,33[112]
Hydrogencarbonat	4,32	156	1,7[b)]	4,4[c)]	2,3[d)]	-384	-137,3	28,9	6,35; 10,33[112]
Lithium	0,03	69	2,9[b)]	4,3[c)]	5,2[d)]	-531	-141,8	-6,4	13,8[112]
Natrium	0,26	102	3,9[b)]	3[c)]	3,5[d)]	-416	-111,2	-6,7	14,8[112]
Kalium	1,07	138	3,1[b)]	1,6[c)]	2,6[d)]	-334	-74,3	3,5	
Ammonium	1,86	148	0,4[b)]	3,4[c)]	2,4[d)]	-329	-111,6	12,4	9,25[112]

h_{iw} ermittelt aus b): Kompressibilität; c): Hydratisierungsentropie; d): empirisch nach MARCUS.[101]

Hydrogenoxalat:[112] pK_S = 1,25

Borsäure:[114] pK_{S1} = 9,23; pK_{S2} = 12,74; pK_{S3} = 13,8

Glycin:[112] pK_{S1} = 2,35; pK_{S2} = 9,78

Glykolsäure:[112] pK_S = 3,83

Tetraborat:[114] pK_{S1} = 4,0; pK_{S2} = 9,0

Trifluoressigsäure:[112] pK_S = 0,52

Trichloressigsäure:[112] pK_S = 0,66

Herleitungen zur pH-Wert-Berechnung der Eluentlösungen

zu Kapitel 5.2.4.2 (ab Seite 99)

Gesucht ist die Konzentration der Protonen / Hydroniumionen, da gilt:

$$pH = -\log([H^+]) \quad .$$

Die Schreibweise in eckigen Klammern wird anstelle von c und runden Klammern für die Konzentration der Spezies in wässriger Lösung verwendet.

Für alle Berechnungen werden die Gleichgewichtskonstanten K_S der Reaktion der Protonen-Freisetzung benötigt. Eine Herleitung ist ebenso möglich über die Gegenreaktion der Hydroxid-Freisetzung und deren Gleichgewichtskonstante K_B, da eine einfache Verknüpfung durch das Ionenprodukt des Wassers K_W besteht. K_B und K_S enthalten jeweils die Konzentrationen des an der Reaktion teilnehmenden Wassers, da dieses gleichzeitig das Lösungsmittel darstellt, in verdünnten Lösungen im Überschuss mehrerer Größenordnungen vorhanden ist und seine Konzentration somit als konstant angesehen werden kann.

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \qquad K_S = \frac{[H_3O^+]\cdot[A^-]}{[HA]}$$

$$B^- + H_2O \rightleftharpoons BH + OH^- \qquad K_B = \frac{[BH]\cdot[OH^-]}{[HA]}$$

$$K_W = [H^+]\cdot[OH^-] = 10^{-14}$$

In der Literatur werden für Säuren und Basen die pK_S- und pK_B-Werte angegeben. Diese entsprechen dem negativen Logarithmus zur Basis 10 der Gleichgewichts-konstanten der Reaktion eines Paares aus korrespondierender Säure und Base mit Wasser unter Bildung von Protonen (pK_S) beziehungsweise Hydroxid-Ionen (pK_B).

$$pK_S = -\log(K_S)$$

$$pK_B = -\log(K_B)$$

$$pK_S + pK_B = 14$$

pK_S (H_2CO_3/HCO_3^-) = 6,35
pK_S (HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,33
pK_S ($H_2B_4O_7/HB_4O_7^-$) = 4
pK_S ($HB_4O_7^-/B_4O_7^{2-}$) = 9
pK_S (Glycinium/Glycin) = 2,35
pK_S (Glycin/Glycinat) = 9,78
pK_S (Essigsäure/Acetat) = 4,76
pK_S (NH_4^+/NH_3) = 9,25

Außerdem werden abhängig von den betrachteten Spezies einige Näherungen und Vereinfachungen angewandt, diese werden im Folgenden an entsprechender Stelle eingeführt.

Eluentspezies 1: Natriumcarbonat

betrachtete Reaktionsgleichung:

1.1) $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$

Gleichgewichtskonstante:

$$K_B = \frac{[HCO_3^-] \cdot [OH^-]}{[CO_3^{2-}]}$$

Verwendete Nebenbeziehungen:

$$[HCO_3^-] = [OH^-] \quad , \qquad [OH^-] = \frac{K_W}{[H^+]} \quad , \qquad K_B = \frac{K_W}{K_S}$$

Es folgt:

$$K_B = \frac{[OH^-]^2}{[CO_3^{2-}]}$$

$$\frac{K_W}{K_S} = \frac{\left(\frac{K_W}{[H^+]}\right)^2}{[CO_3^{2-}]}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_S \cdot \frac{K_W}{[CO_3^{2-}]}}$$

mit $K_W = 10^{-14} mol\, l^{-1}$

und $K_S = 10^{-10,33}$

Für $[CO_3^{2-}]$ wird die eingesetzte Konzentration von Natriumcarbonat verwendet. Dabei wird vorausgesetzt, dass Reaktion 1.1) nur zu einem geringen Anteil abläuft. Die Ergebnisse belegen allerdings, dass diese Näherung bei den verwendeten Konzentrationen unter 0,1 mol l^{-1} nicht haltbar ist, da hier bereits mehr als 10 % der Carbonat-Ionen zu Hydrogencarbonat und Hydroxid reagieren und dieser Anteil mit geringerer Konzentration weiter steigt. Unter 1 mmol l^{-1} übersteigt rechnerisch die Hydroxid-Konzentration die der eingesetzten Carbonat-Ionen, was kein sinnvolles Ergebnis ist.

c(Na_2CO_3)	c(OH^-)	pH
$1*10^{-2}$	$1,5*10^{-3}$	11,17
$5*10^{-3}$	$1,0*10^{-3}$	11,01
$2*10^{-3}$	$6,5*10^{-4}$	10,82
$1*10^{-3}$	$4,6*10^{-4}$	10,67
$5*10^{-4}$	$3,3*10^{-4}$	10,51
$2*10^{-4}$	$2,1*10^{-4}$	10,32
$1*10^{-4}$	$1,5*10^{-4}$	10,17
$5*10^{-5}$	$1,0*10^{-4}$	10,01
$2*10^{-5}$	$6,5*10^{-5}$	9,81
$1*10^{-5}$	$4,6*10^{-5}$	9,67

Eluentspezies 2: Natriumhydrogencarbonat

betrachtete Reaktionsgleichungen:

2.1) $HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$

2.2) $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$

Gleichgewichtskonstanten:

$$K_{S2} = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

$$K_{S1} = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[CO_2]}$$

Ansatz: Multiplikation der Gleichgewichtskonstanten:

$$K_{S1} \cdot K_{S2} = [H^+]^2 \cdot \frac{[CO_3^{2-}] \cdot [HCO_3^-]}{[HCO_3^-] \cdot [CO_2]}$$

Verwendete Nebenbeziehung:

$[CO_3^{2-}] = [CO_2]$ Reaktionen 2.1) und 2.2) laufen in gleichem Maß ab

Es folgt:

$$[H^+] = \sqrt{K_{S1} \cdot K_{S2}}$$

Durch den amphoteren Charakter des Hydrogencarbonat-Anions ist nach diesem Ansatz die Protonenkonzentration und damit der pH-Wert der Lösung von der Konzentration unabhängig.

c($NaHCO_3$)	**c(H^+)**	**pH**
$1*10^{-2}$	$2,2*10^{-6}$	8,34
$5*10^{-3}$	$2,2*10^{-6}$	8,34
$2*10^{-3}$	$2,2*10^{-6}$	8,34
$1*10^{-3}$	$2,2*10^{-6}$	8,34
$5*10^{-4}$	$2,2*10^{-6}$	8,34
$2*10^{-4}$	$2,2*10^{-6}$	8,34
$1*10^{-4}$	$2,2*10^{-6}$	8,34
$5*10^{-5}$	$2,2*10^{-6}$	8,34
$2*10^{-5}$	$2,2*10^{-6}$	8,34
$1*10^{-5}$	$2,2*10^{-6}$	8,34

Die errechneten Konzentrationen von Protonen und Hydroxid-Ionen und der resultierende pH-Wert ungleich 7 unterstützen nicht die getroffene Annahme der gleichmäßig ablaufenden Reaktionen 2.1) und 2.2). Auch die Konzentrationsunabhängigkeit sollte zumindest bei sehr niedrigen Konzentrationen aufgehoben sein und der pH-Wert gegen 7 streben.

Eluentspezies 3: Natriumtetraborat

Tetraborat ist formal betrachtet das Anion der zweibasigen Säure $H_2B_4O_7$. Damit erfolgt die Berechnung des pH-Wertes analog zu Eluentspezies 1, Natriumcarbonat.

$$[H^+] = \sqrt{K_S \cdot \frac{K_W}{[B_4O_7{}^{2-}]}} \qquad \text{mit} \quad K_W = 10^{-14}\, mol\, l^{-1}$$

$$\text{und} \quad K_S = 10^{-9}$$

Für $[B_4O_7^{2-}]$ wird die eingesetzte Konzentration von Natriumtetraborat verwendet. Dabei wird wieder vorausgesetzt, dass die (formal zu betrachtende) Reaktion zu Hydrogentetraborat und Hydroxid-Ionen nur zu einem geringen Anteil abläuft. Die Ergebnisse belegen auch hier, dass diese Näherung nicht haltbar ist. Durch den geringeren pK_S-Wert übersteigt die Hydroxid-Konzentration im betrachteten Bereich nicht die eingesetzte Tetraborat-Konzentration, befindet sich aber auch nicht in einem tatsächlich vernachlässigbaren Bereich.

$c(Na_2B_4O_7)$	**$c(OH^-)$**	**pH**
$1*10^{-2}$	3,2*10^-3	10,50
$5*10^{-3}$	2,2*10^-3	10,35
$2*10^{-3}$	1,4*10^-4	10,15
$1*10^{-3}$	1,0*10^-4	10,00
$5*10^{-4}$	7,1*10^-5	9,85
$2*10^{-4}$	4,5*10^-5	9,65
$1*10^{-4}$	3,2*10^-5	9,50
$5*10^{-5}$	2,2*10^-5	9,35
$2*10^{-5}$	1,4*10^-5	9,15
$1*10^{-5}$	1,0*10^-5	9,00

Insgesamt ist die Berechnung von pH-Werten für Lösungen von Tetraborat-Anionen (im Sinne von $B_4O_7^{2-}$) aufgrund des Hydrolyse-Verhaltens dieser Spezies als rein formale Betrachtung einzuschätzen.

Eluentspezies 4: Natriumglycinat

Auch das Glycinat-Anion entspricht der vollständig deprotonierten Form einer zweibasigen Säure und wird daher ebenfalls wie Natriumcarbonat behandelt.

$$[H^+] = \sqrt{K_S \cdot \frac{K_W}{[H_2N-CH_2-COO^-]}} \qquad \text{mit} \quad K_W = 10^{-14}\, mol\, l^{-1}$$

$$\text{und} \quad K_S = 10^{-9,78}$$

Für *[H_2N-CH_2-COO^-]* wird die eingesetzte Konzentration von Natriumglycinat verwendet. Dabei wird wieder vorausgesetzt, dass die Reaktion zu Glycin und Hydroxid-Ionen nur zu einem geringen Anteil abläuft. Die Ergebnisse belegen wieder, dass diese Näherung nicht haltbar ist. Wie bei Carbonat übersteigt die Hydroxid-Konzentration im betrachteten Bereich zum Teil die eingesetzte Glycinat-Konzentration und befindet sich auch bei den höheren betrachteten Konzentrationen nicht in einem vernachlässigbaren Bereich.

c(H_2N-CH_2-COONa)	**c(OH^-)**	**pH**
$1*10^{-2}$	$7,8*10^{-4}$	10,89
$5*10^{-3}$	$5,5*10^{-4}$	10,74
$2*10^{-3}$	$3,5*10^{-4}$	10,54
$1*10^{-3}$	$2,5*10^{-4}$	10,39
$5*10^{-4}$	$1,7*10^{-4}$	10,24
$2*10^{-4}$	$1,1*10^{-4}$	10,04
$1*10^{-4}$	$7,8*10^{-5}$	9,89
$5*10^{-5}$	$5,5*10^{-5}$	9,74
$2*10^{-5}$	$3,5*10^{-5}$	9,54
$1*10^{-5}$	$2,5*10^{-5}$	9,39

Eluentspezies 5: Ammoniumcarbonat

betrachtete Reaktionsgleichungen:	Gleichgewichtskonstanten:
5.1) $HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	$K_{S2} = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$
5.2) $NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3$	$K_{S3} = \frac{[H^+] \cdot [NH_3]}{[NH_4^+]}$

Ansatz: Multiplikation der Gleichgewichtskonstanten:

$$K_{S2} \cdot K_{S3} = [H^+]^2 \cdot \frac{[CO_3^{2-}] \cdot [NH_3]}{[HCO_3^-] \cdot [NH_4^+]}$$

Verwendete Nebenbeziehungen:

$[CO_3^{2-}] / [HCO_3^-]$ entspricht dem Kehrwert von $[NH_3] / [NH_4^+]$, da beide Reaktionen (Ammonium zu Ammoniak und Carbonat zu Hydrogencarbonat) in gleichem Maß und sehr geringem Umfang ablaufen. Daraus folgt, dass der Term nach Multiplikation der Gleichgewichtskonstanten gekürzt werden kann.
Es folgt:

$$[H^+] = \sqrt{K_{S2} \cdot K_{S3}}$$

Nach diesem Ansatz ist der pH-Wert von der eingesetzten Konzentration unabhängig. Die Stöchiometrie des Salzes geht nicht in die Berechnung ein.

$c((NH_4)_2CO_3)$	**$c(H^+)$**	**pH**
$1*10^{-2}$	$1,6*10^{-10}$	9,79
$5*10^{-3}$	$1,6*10^{-10}$	9,79
$2*10^{-3}$	$1,6*10^{-10}$	9,79
$1*10^{-3}$	$1,6*10^{-10}$	9,79
$5*10^{-4}$	$1,6*10^{-10}$	9,79
$2*10^{-4}$	$1,6*10^{-10}$	9,79
$1*10^{-4}$	$1,6*10^{-10}$	9,79
$5*10^{-5}$	$1,6*10^{-10}$	9,79
$2*10^{-5}$	$1,6*10^{-10}$	9,79
$1*10^{-5}$	$1,6*10^{-10}$	9,79

Eluentspezies 6: Ammoniumhydrogencarbonat

betrachtete Reaktionsgleichungen:	Gleichgewichtskonstanten:
6.1) $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	$K_{S1} = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[CO_2]}$
6.2) $HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	$K_{S2} = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$
6.3) $NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3$	$K_{S3} = \frac{[H^+] \cdot [NH_3]}{[NH_4^+]}$

Ansatz: Multiplikation der Gleichgewichtskonstanten

$$K_{S1} \cdot K_{S2} \cdot K_{S3} = [H^+]^3 \cdot \frac{[CO_3^{2-}] \cdot [NH_3]}{[CO_2] \cdot [NH_4^+]}$$

An dieser Stelle wird die Annahme vorweg genommen, dass der pH-Wert einer Ammoniumhydrogencarbonat-Lösung leicht basisch sei, also ungefähr den Wert 8 annimmt.

Dann kann für $[NH_4^+]$ die eingesetzte Konzentration von Ammoniumhydrogencarbonat verwendet werden, da der pH um mehr als 1 vom pK_S-Wert zur Reaktion 6.3) entfernt ist. Außerdem sind die Konzentrationen von Carbonat und Kohlenstoffdioxid gleich und ihr Quotient damit 1, da der pH sich in der Mitte der beiden pK_S-Werte von 6.1) und 6.2) befindet. Schließlich wird die Definition von K_{S3} umgestellt nach $[NH_3]$, $[NH_4^+]$ wieder ersetzt durch $[NH_4HCO_3]$ und der resultierende Term eingefügt. Daraus folgt entsprechend:

$$[H^+]^3 = K_{S1} \cdot K_{S2} \cdot K_{S3} \cdot \frac{[NH_4^+] \cdot [CO_2]}{[NH_3] \cdot [CO_3^{2-}]} = K_{S1} \cdot K_{S2} \cdot K_{S3} \cdot \frac{[NH_4HCO_3]}{[NH_3]}$$

mit $[NH_3] = K_{S3} \cdot \frac{[NH_4HCO_3]}{[H^+]}$ folgt:

$$[H^+] = \sqrt{K_{S1} \cdot K_{S2}}$$

Damit ist der pH-Wert von Ammoniumhydrogencarbonat-Lösungen nach diesem Ansatz nicht nur unabhängig von der Konzentration, sondern auch unabhängig von den vorhandenen Ammonium-Ionen und nimmt rechnerisch den selben Wert an wie bei Natriumhydrogencarbonat. Die verwendeten Näherungen ermöglichen also eher eine Abschätzung als eine exakte Bestimmung des pH-Wertes.

Eluentspezies 7: Ammoniumacetat

betrachtete Reaktionsgleichungen:	Gleichgewichtskonstanten:
7.1) $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	$K_{S1} = \frac{[H^+] \cdot [OAc^-]}{[HOAc]}$
7.2) $NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3$	$K_{S2} = \frac{[H^+] \cdot [NH_3]}{[NH_4^+]}$

Ansatz: Multiplikation der Gleichgewichtskonstanten:

$$K_{S1} \cdot K_{S2} = [H^+]^2 \cdot \frac{[OAc^-] \cdot [NH_3]}{[HOAc] \cdot [NH_4^+]}$$

An dieser Stelle wird wie bei Natriumhydrogencarbonat die Annahme getroffen, dass in gleichem Maß von den Ammonium-Ionen Protonen freigesetzt werden, wie durch die Reaktion von Acetat zu Essigsäure Hydroxid-Ionen entstehen, wodurch der Quotient der Konzentrationen aller vier teilnehmenden Spezies 1 wird und für *[H⁺]* folgt:

$$[H^+] = \sqrt{K_{S1} \cdot K_{S2}}$$

Wieder ist der pH-Wert der Lösung von der eingesetzten Konzentration unabhängig. Da der pK_S-Wert von Essigsäure genau dem pK_B-Wert von Ammoniak entspricht, reagieren Ammoniumacetat-Lösungen neutral.

Thermodynamische Daten und log k, zur Auftragung verwendet

Tabelle 43: Für die Auftragung in Abbildung 53 (Seite 125) verwendete Werte (zu Kapitel 5.2.7).

	log k	$\Delta_{hyd}H°$	$\Delta_{hyd}S°$
	10 mmol l^{-1} Na_2CO_3	/ kJ mol^{-1}	/ J K^{-1} mol^{-1}
Hydrogenphosphat	-0,94		-272,1
Sulfat	-0,83	-1035	-200,4
Oxalat	-0,79	-1261	-205,1
Fluorid	-0,74	-510	-137,2
Acetat	-0,58	-425	-169,4
Thiosulfat	-0,44		-179,7
Chlorid	-0,27	-367	-75,7
Bromat	-0,25	-376	-94,8
Nitrit	-0,14	-412	-93,7
Bromid	0,16	-336	-58,8
Azid	0,18	-302	-82,1
Nitrat	0,24	-312	-86,4
Chlorat	0,33	-299	-79,8
Iodid	0,94	-291	-35,9
Tetrafluoroborat	1,04	-227	-65,7
Thiocyanat	1,28	-311	-66
Dipersulfat	1,45		-53
Perchlorat	1,68	-246	-56,8

ICP-AES-Ergebnisse

Tabelle 44: ICP-AES-Ergebnisse beider Na-Linien (zu Kapitel 5.3.2).

Probe	**Gehalt** / ppm (Na_D 588,995)	**Gehalt** / ppm (Na_D 589,592)
Blindwert 50 ml Vial	1,369	0,035
Letzte Spülung Material (H_2O)	1,777	0,446
Blindwert 1 M HCl	1,624	0,125
Blindwert 0,1 M HCl	1,465	-0,054
Blindwert 12 ml IC-Vial	1,430	-0,066
Lösung für I (50 %)	21,446	21,540
Lösung für II (5 %)	21,493	21,595
Lösung für III (1 %)	22,719	22,916
Lösung aus I nach Rühren (50 %)	20,144	19,957
Lösung aus II nach Rühren (5 %)	21,030	21,042
Lösung aus III nach Rühren (1 %)	21,952	22,300
Salzsäure aus I nach Rühren (50 %)	3,274	1,910
Salzsäure aus II nach Rühren (5 %)	2,322	0,854
Salzsäure aus III nach Rühren (1 %)	2,039	0,513
Salzsäure aus I (4. Extraktion)	1,528	-0,023
Salzsäure aus II (4. Extraktion)	1,534	-0,045
Salzsäure aus III (4. Extraktion)	1,689	0,083

Tabelle 44: ICP-AES-Ergebnisse beider Linien (zu Kapitel 5.3.2) (Fortsetzung).

Probe	**Gehalt (ppm; Na_D 588,995)**	**Gehalt (ppm; Na_D 589,592)**
Wdh 50 ppm Std. (49,83)	51,336	50,544
Wdh 30 ppm Std. (30,03)	31,417	31,935
Wdh 20 ppm Std. (19,88)	20,178	20,189
Wdh 10 ppm Std. (10,12)	9,964	9,087
Wdh 40 ppm Std. (39,64)	41,9	42,749
Wdh 25 ppm Std. (24,86)	25,472	25,670
Wdh 0 ppm Std. (0)	1,546	0,148

Blindwerte der ICP-AES-Untersuchungen

Tabelle 45: Verwendete Blindwerte (zu Kapitel 5.3.2).

Probe	**Blindwert 12 ml Gefäß**	**Blindwert 50 ml Gefäß**
Na_2CO_3-Lösungen	X	–
Na_2CO_3-Lösungen nach Rühren mit Material	X (Probe nach Verdünnen)	X X (Material-Gefäß und weiteres zur vollständigen Entnahme; vor Verdünnung)
Vereinigte 1 M HCl nach Rühren mit Material	X (Probe nach Verdünnen sowie Direktmessung)	X (Gefäß zur Sammlung bzw. Aufbewahrung; vor Verdünnung)
0,1 M HCl zur 4. Extraktion und Überprüfung	X	–
Wasser aus letzter Spülung vor Ethanolzugabe und Trocknung	-	X
Blindwerte der 0,1 M und 1 M HCl	X	–

Einfluss der Suppression auf die ermittelten Retentionszeiten

Tabelle 46: Retentionszeiten mit Reinstwasser als Eluent mit und ohne Suppression.

Alle Angaben in min	**Suppressor aktiv im System** Totzeit: 0,18 min	**Suppressor inaktiv im System** Totzeit: 0,18 min	**Suppressor nicht im System** Totzeit: 0,13 min
Fluorid	1,03	1,06	0,92
Chlorid	1,39	1,36	1,20
Nitrit	1,74	1,75	1,60
Nitrat	1,79	1,78	1,65
Sulfat	1,03	1,03	0,90
Oxalat	1,13	1,13	0,97
Thiosulfat	1,34	1,31	n.a.
Bromid	1,83	1,81	1,68
Bromat	1,30	1,32	1,20
Glykolat	1,11	1,11	0,96
Phosphat	0,84	0,85	0,71
Triflat	18	18,4	19
Acetat	2,29	2,31	2,17
Azid	12	12,1	n.a.
Trifluoracetat	2,53	2,53	2,42
Iodid	7,6	7,5	7,5
Trichloracetat	17,5	18,2	n.a.

n.a.: Chromatogramm nicht auswertbar