

Herstellung und Charakterisierung pfropfpolymerisierter Anionenaustauscher für die Ionenaustauschchromatographie

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaft

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Vanessa Theis

aus Mittenaar

Marburg 2011

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Februar 2007 bis Mai 2011 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Andreas Seubert angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Andreas Seubert danke ich für die Überlassung des Themas und die fachliche Unterstützung während der gesamten Promotionszeit.

Bei Herrn Prof. Dr. Ulrich Tallarek möchte ich mich für die freundliche Übernahme des Korreferats bedanken.

Der Service Abteilung Kristallstrukturanalyse, insbesondere Herrn Prof. Dr. Werner Massa und Herrn Dr. Klaus Harms bin ich für die Kristallstrukturbestimmung des Styrolderivates VB-TEA zum Dank verpflichtet. Ebenfalls gebührt der NMR-Abteilung ein großer Dank für die Durchführung zahlreicher Messungen unter besonderen Bedingungen.

Der Metrohm AG, Herisau danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Für das ausgesprochen angenehme Arbeitsklima bedanke ich mich herzlich bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises Seubert, mit denen ich während meiner Promotion zusammenarbeiten durfte. Ein besonderer Dank gilt dabei meinen Laborkollegen Anne Rieß und Jürgen Knöll für die zahlreichen fachlichen Diskussionen, sowie für den Spaß bei der täglichen Arbeit. Karsten Müller danke ich für den allmorgendlichen Kaffee zu Beginn eines jeden Arbeitstages, für die heiteren Gespräche und für die stets schnelle Hilfe bei Computerfragen. Katrin Gröticke danke ich für die Anfertigung von REM-Aufnahmen und Rüdiger Penzel für die Unterstützung bei technischen Fragestellungen. Bei unserem „AK-Adoptivkind“ Judith Janikowski möchte ich mich für die schöne Zeit in Marburg und die abwechslungsreiche Freizeitgestaltung bedanken.

Bei meinen Vertiefungsstudenten David Nette, Eduard Deibel, Julian Kuttner und Daniel Sinka, die mit ihren eigenen Projekten einen nicht unbedeutenden Teil zu dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich mich ebenfalls ausdrücklich bedanken. Für die Korrektur der Arbeit bedanke ich mich bei Anna Teiz, Lukas Sonnenschein, Anne Rieß, Michael Raskop und vor allem bei Kathrin Fehlberg und Daniel Kress, die sich tapfer durch die komplette Arbeit gekämpft haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, auf deren Hilfe ich mich immer verlassen kann und die mich bei allen Entscheidungen auf meinem bisherigen Lebensweg stets unterstützt haben.

Abschließend möchte ich mich bei Michael Raskop bedanken, der mir in den vergangenen Jahren fortwährend liebevoll und motivierend zur Seite gestanden hat.

Kurzzusammenfassung

Vanessa Theis

Herstellung und Charakterisierung pfropfpolymerisierter Anionenaustauscher für die Ionenaustauschchromatographie

Stichworte: Stationäre Phasen, Anionenchromatographie, Ppropfpolymerisation, ionische Monomere

Polystyrol/Divinylbenzol-Copolymere wurden durch die Anwendung einer radikalischen Ppropfpolymerisation zu Anionenaustauschern mit unterschiedlichen Eigenschaften funktionalisiert. Durch Untersuchungen zum Polymerisationsverhalten verschiedener kationischer Styrollderivate, die als Austauschergruppen fungieren, konnte gezeigt werden, dass die Austauschkapazität maßgeblich von der Polarität der funktionellen Gruppen abhängt.

Des Weiteren wurden relevante Funktionalisierungsparameter wie Lösungsmittel, Trägermaterial, und Initiator variiert und deren Einfluss auf die Eigenschaften der Anionenaustauscher untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Funktionalisierungsmethode mit der Homopolymerisation der funktionellen Gruppen und der eigentlichen Ppropfpolymerisation zwei miteinander konkurrierende Reaktionen beinhaltet. Auf Basis des so ermittelten Funktionsprinzips wurde eine Verfahrensoptimierung entwickelt, die durch das gezielte Zudosieren des Initiators sowohl zu einer gesteigerten Umsatzrate als auch zu verbesserten Eigenschaften der Anionenaustauscher führte.

Mit der Synthese einer neuen funktionellen Gruppe und der Funktionalisierung von PS/DVB-Trägern mit diesem Styrolderivat gelang die Entwicklung von Alternativen zu kommerziellen Säulen, die zur Separation anorganischer Anionen dienen.

Ferner wurde durch die Funktionalisierung von PS/DVB-Harzen mit einem vergleichsweise unpolaren kationischen Styrolderivat ein Anionenaustauscher generiert, der sowohl in der Elementspeziesanalytik als auch in der Analytik von Kohlenhydraten Anwendung finden kann.

Abstract

Vanessa Theis

Synthesis and characterization of graft polymerized anion exchangers for ion chromatography

Keywords: stationary phases, anion chromatography, graft polymerization, ionic monomers

Anion exchangers were synthesized via graft polymerization of cationic styrene derivatives to a polystyrene-divinylbenzene backbone. It was shown that the capacity of anion exchangers depended on the varied polarity and polymerization properties of the cationic styrene derivatives.

Relevant synthetic parameters as solvent, initiator and polymeric backbone were modified and the influence to the separation characteristics evaluated. The functionalization included homopolymerization of functional groups and graft polymerization to the polystyrene-divinylbenzene core as competing reactions. Based on the determined functional principle of this graft method, a process optimization was developed which led both to an increased synthesis yield and improved performance properties by controlled addition of the initiator.

By synthesizing a novel functional group and grafting to polystyrene-divinylbenzene resins, new alternatives to the current commercial anion exchangers for separation of small inorganic anions were rendered possible.

Further functionalization of polymeric resins with a cationic styrene derivative of marginal polarity led to anion exchangers suitable for element speciation and determination of carbohydrates.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung und Aufgabenstellung | 1 |
| 2 | Grundlagen der Chromatographie | 5 |
| 2.1 | Historische Entwicklung und Klassifizierung der Chromatographie | 5 |
| 2.2 | Chromatographische Kenngrößen | 9 |
| 2.3 | Chromatographische Trenneffizienz | 12 |
| 3 | Grundlagen der Ionenchromatographie | 16 |
| 3.1 | Klassifizierung der Ionenchromatographie | 16 |
| 3.2 | Apparativer Aufbau der Ionenchromatographie | 19 |
| 3.3 | Suppressortechniken in der Ionenaustauschchromatographie | 20 |
| 3.4 | Detektionsmöglichkeiten und Elutionsmittel in der Anionenchromatographie | 22 |
| 3.5 | Das Retentionsmodell der Anionenchromatographie | 26 |
| 3.6 | Die Thermodynamik des Ionenaustausches | 30 |
| 3.7 | Die Ionenaustauschkapazität Q | 32 |
| 3.8 | Aufbau und Klassifizierung stationärer Phasen für die Ionenaustauschchromatographie | 35 |
| 3.9 | Kommerziell erhältliche stationäre Phasen für die Anionenchromatographie | 37 |
| 3.9.1 | Polystyrol/Divinylbenzol-Trägermaterialien | 37 |
| 3.9.2 | Ethylvinylbenzol/Divinylbenzol-Trägermaterialien | 40 |
| 3.9.3 | Polymethacrylat- und Polyvinylalkoholphasen | 42 |
| 3.9.4 | Pellikulare Anionenaustauschermaterialien | 45 |
| 3.9.5 | Trägermaterialien auf Kieselgelbasis | 48 |
| 3.9.6 | Monolithische Phasen | 48 |
| 3.9.7 | HILIC-Phasen | 49 |
| 3.10 | Funktionelle Gruppen in der Anionenchromatographie | 50 |
| 3.11 | Funktionalisierungsmethoden zur Herstellung von Ionenaustauschern | 53 |
| 3.11.1 | Funktionalisierung durch Einführung von Chlormethylgruppen | 53 |
| 3.11.2 | Funktionalisierung mittels <i>Friedel-Crafts-Acylierung</i> | 56 |
| 3.11.3 | Direkte Sulfonierung von organischen Polymerharzen | 56 |

| | |
|--|------------|
| 4 Die radikalische Polymerisation zur Herstellung von Trägermaterialien und Ionenaustauschern | 58 |
| 4.1 Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Trägermaterialien für die Ionenchromatographie | 60 |
| 4.1.1 Suspensionspolymerisation (Perlpolymerisation) | 60 |
| 4.1.2 Emulsionspolymerisation | 61 |
| 4.1.3 Das Zwei-Schritt-Quellverfahren nach <i>Ugelstad</i> | 62 |
| 4.1.4 Copolymerisation | 63 |
| 4.2 Techniken der Pffropfcopolymerisation zur Funktionalisierung von Trägermaterialien | 66 |
| 5 Das Pffropfpolymerisationsverfahren zur Herstellung von Ionenaustauschern | 68 |
| 5.1 Entwicklung der Pffropf-Methode | 69 |
| 5.2 Anwendungsmöglichkeiten der Pffropf-Methode | 72 |
| 6 Untersuchungen zum Mechanismus der Pffropf-Methode | 76 |
| 6.1 Polymerisation in homogener Phase – Untersuchungen zur Homopolymerisationskinetik von ionischen Monomeren | 78 |
| 6.1.1 Analyse des Polymerisationsverlaufes mittels Kernresonanzspektroskopie | 78 |
| 6.1.2 Ermittlung kinetischer Parameter mit Hilfe der Hochleistungsflüssigchromatographie | 82 |
| 6.1.3 Wege zur Bestimmung von Polykationen unter Einsatz chromatographischer Methoden | 99 |
| 6.2 Polymerisation in heterogener Phase – Einfluss verschiedener Syntheseparameter auf die EVO-Methode | 106 |
| 6.2.1 Einfluss der Homopolymerisationsdauer der funktionellen Gruppe | 106 |
| 6.2.2 Bedeutung des Trägermaterials | 112 |
| 6.2.3 Relevanz des Initiators | 122 |
| 6.2.4 Wirkung des Lösungsmittels | 144 |
| 6.2.5 Reaktionspfade der Pffropf-Methode | 151 |
| 7 Synthese und Charakterisierung pffropfpolymerisierter Anionenaustauscher mit unterschiedlichen Funktionalitäten | 155 |
| 7.1 N-Vinylbenzyl-N,N,N-trimethylammoniumchlorid (VB-TMA) | 157 |
| 7.1.1 Einsatz von Anionenaustauschern mit VB-TMA-Funktionalität in der Kohlenhydratanalytik | 160 |
| 7.1.2 Synthese eines Anionenaustauschers für die Anwendung in der Elementspeziesanalytik | 161 |
| 7.2 Chirale Styrolderivate als funktionelle Gruppen in der Anionenchromatographie | 164 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 7.3 | N-Vinylbenzyl-N,N,N-triethanolammoniumchlorid/iodid (VB-TEA) | 171 |
| 7.3.1 | Synthese des Styrolderivates VB-TEA | 172 |
| 7.3.2 | Chromatographische Eigenschaften pfpfropfpolymerisierter Anionenaustauscher mit VB-TEA-Funktionalität | 173 |
| 7.4 | N-Vinylbenzyl-N,N,N-diethanolmethyllummoniumchlorid (VB-DEMA) | 181 |
| 7.4.1 | Einfluss der funktionellen Gruppe | 182 |
| 7.4.2 | Einfluss der Säulentemperatur und des Initiators | 185 |
| 7.4.3 | Verfahrensoptimierung durch Änderung der Syntheseführung | 208 |
| 7.4.4 | Transfer der Verfahrensoptimierung auf das System VB-TEA-I/Azoinitiator | 226 |
| 7.5 | Fazit – Einflussgrößen und Verfahrensoptimierung der Pfpfropf-Methode | 236 |
| 8 | Modifizierung des Trägermaterials | 240 |
| 8.1 | Acylierung des PS/DVB-Copolymers | 241 |
| 9 | Zusammenfassung und Ausblick | 252 |
| 10 | Experimenteller Teil | 261 |
| 10.1 | Gerätespezifikationen | 261 |
| 10.2 | Eingesetzte Chemikalien | 261 |
| 10.3 | Methoden zur Strukturaufklärung funktioneller Gruppen | 265 |
| 10.4 | Synthese der funktionellen Gruppen | 265 |
| 10.4.1 | Synthese von N-Vinylbenzyl-N,N,N-dimethylethanolammoniumchlorid | 265 |
| 10.4.2 | Synthese von N-Vinylbenzyl-N,N,N,-diethanolmethyllummoniumchlorid | 266 |
| 10.4.3 | Synthese von 4-Vinylbenzylidiodid | 266 |
| 10.4.4 | Synthese von N-Vinylbenzyl-N,N,N-triethanolammoniumiodid | 267 |
| 10.5 | Radikalische Homopolymerisation ionischer Monomere in der homogenen Phase | 269 |
| 10.5.1 | Durch Kaliumperoxodisulfat initiierte Homopolymerisation | 269 |
| 10.5.2 | Durch 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) initiierte Homopolymerisation | 269 |
| 10.5.3 | Probenvorbereitung zur Charakterisierung kationischer Homopolymere | 269 |
| 10.6 | Funktionalisierung von Trägermaterialien mit Kaliumperoxodisulfat als Initiator | 270 |
| 10.6.1 | Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Funktionalisierung von PS/DVB-Copolymeren mit Kaliumperoxodisulfat als Initiator | 270 |
| 10.6.2 | Funktionalisierung von PS/DVB-Copolymer mit 4-Vinyl-benzolsulfonsäure Natriumsalz | 270 |
| 10.6.3 | Funktionalisierung von PS/DVB-Copolymer mit kationischen Polymeren aus VB-DEMA | 270 |
| 10.6.4 | Funktionalisierung von gering quervernetztem PS/DVB-Copolymer | 271 |
| 10.7 | Funktionalisierung von Trägermaterialien mit Wasserstoffperoxid als Initiator | 271 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 10.8 | Funktionalisierung von Trägermaterialien mit Azo-bis-(isobutyronitril) als Initiator | 272 |
| 10.9 | Funktionalisierung von Trägermaterialien mit 4,4-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) als Initiator | 273 |
| 10.10 | Funktionalisierung von PS/DVB-Copolymer durch die modifizierte Pfropf-Methode | 273 |
| 10.10.1 | Kaliumperoxodisulfat als Initiator | 273 |
| 10.10.2 | Azoinitiatoren | 274 |
| 10.11 | Modifizierung des Trägermaterials | 274 |
| 10.11.1 | Friedel-Crafts-Acylierung des Trägermaterials | 274 |
| 10.12 | Sieben von Polymermaterialien und Fertigung von Trennsäulen | 275 |
| 10.12.1 | Sieben von PS/DVB-Copolymerpartikeln | 275 |
| 10.12.2 | Packen von Trennsäulen | 277 |
| 10.12.3 | Ablauf einer Säulencharakterisierung und Informationen zur Auswertung der Daten | 278 |
| 10.12.4 | Allgemeine Arbeitsvorschrift zum Spülen von Trennsäulen mit einem Aceton/Wasser-Gemisch | 279 |
| 10.12.5 | Kapazitätsbestimmung durch das Verdrängungsverfahren | 279 |
| 10.12.6 | Übersicht der hergestellten Trennsäulen | 280 |
| 11 | Anhang | 285 |
| 11.0.7 | Kristallographische Daten von VB-TEA-I | 285 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|------------|--|
| AIBN | Azo-bis-(isobutyronitril) |
| BPO | Dibenzoylperoxid |
| CSP | engl. <i>chiral stationary phase</i> |
| DDO | Didecanoylperoxid |
| DEMA | Diethanolmethylamin |
| DMEA | Dimethylethanolamin |
| EDMA | Ethyldimethylamin |
| ESI | Electrospray-Ionisation |
| GC | Gaschromatographie |
| GSC | engl. <i>gas-solid-chromatography</i> |
| HETP | engl. <i>height equivalent to a theoretical plate</i> |
| HILIC | engl. <i>hydrophilic interaction liquid chromatography</i> |
| HPLC | engl. <i>high performance liquid chromatography</i> |
| IC | Ionenchromatographie |
| IC-ICP-AES | Ionenchromatographie - induktiv gekoppelte Plasma Atomemissionsspektroskopie |
| IC-ICP-MS | Ionenchromatographie - induktiv gekoppelte Plasma Massenspektrometrie |
| IEC | engl. <i>ion exclusion chromatography</i> |
| IPC | engl. <i>ion pair chromatography</i> |
| KPS | Kaliumperoxodisulfat |
| LC | engl. <i>liquid chromatography</i> |
| LF | Leitfähigkeit |
| LLC | engl. <i>liquid-liquid-chromatography</i> |
| LSC | engl. <i>liquid-solid-chromatography</i> |
| mV | Millivolt |
| n.a. | nicht angegeben |
| NMR | engl. <i>nuclear magnetic resonance</i> |
| PMA | Polymethacrylat |
| PEEK | Polyetheretherketon |
| PS/DVB | Polystyrol/Divinylbenzol-Copolymer |
| PVA | Polyvinylalkohol |
| RP-HPLC | engl. <i>reversed phase high performance liquid chromatography</i> |
| RT | Raumtemperatur |
| SD | Standardabweichung |
| SEC | engl. <i>size exclusion chromatography</i> |
| TBHP | tert-Butylhydroperoxid |
| TEA | Triethanolamin |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TMA | Trimethylamin |
| UV | Ultraviolett |
| Valeri | 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) |
| VBC | 4-Vinylbenzylchlorid |
| VBI | 4-Vinylbenzyljodid |
| VIS | engl. <i>visible</i> |

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Der Grundstein der Ionenaustauschchromatographie wurde bereits 1850 durch die englischen Chemiker *H. S. Thomson* und *J. T. Way* gelegt, die den Kationenaustausch an Ackerböden entdeckten. Rund fünfzig Jahre später stellten die Chemiker *F. Harm* und *A. Rümpler* den ersten industriellen Ionenaustauscher her [1]. Im Jahre 1935 schloss sich durch *B. A. Adams* und *E. L. Holmes* schließlich die Entwicklung von organischen Ionenaustauschern an [2].

Als eigenständige analytische Methode und Teil der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) wurde die Ionenchromatographie (IC) jedoch erst in den 70er Jahren unter Verwendung der supprimierten Leitfähigkeitsdetektion durch *H. Small*, *T. S. Stevens* und *W. C. Baumann* bekannt [3]. Die Einsäulentechnik als unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion wurde wenige Jahre später von *D. T. Gjerde*, *J. S. Fritz* und *G. Schmuckler* eingeführt [4]. Seitdem hat sich die Ionenchromatographie zu einer modernen und facettenreichen Analysenmethode entwickelt. Insbesondere die Anionenchromatographie bietet ein breites Anwendungsspektrum, welches von der routinemäßigen Bestimmung von anionischen Spezies in wässrigen Medien – wobei hier die Trinkwasseranalytik eine bedeutende Rolle spielt – über die Analyse von organischen Verbindungen bis hin zur Ultraspurenanalytik hochreiner Prozesschemikalien für die Halbleiterindustrie reicht.

Durch die Entwicklung empfindlicher Detektionssysteme konnte das Anwendungsspektrum der Ionenchromatographie maßgeblich erweitert werden. So wurde durch die Einführung der gepulsten amperometrischen Detektion erstmals die Bestimmung von Kohlenhydraten, Aminosäuren und divalenten Schwefelverbindungen ermöglicht. Durch die photometrische Detektion in Verbindung mit der Nachsäulenderivatisierung gelang auch die Analyse von Übergangs- und Schwermetallionen sowie von Polyphosphaten und -phosphonaten. Die Kopplung der Ionenchromatographie mit einer eigenständigen spektrometrischen Analysenmethode besitzt in der Elementspeziesanalytik gegenwärtig eine zentrale Bedeutung. Insbesondere die Verbindungen der IC mit der induktiv gekoppelten Plasma-Atomemissionsspektrometrie (IC-ICP-AES) oder der Massenspektrometrie (IC-ICP-MS) haben sich für umweltrelevante Fragestellungen zu essentiellen Analysenmethoden entwickelt. Mit Hilfe dieser Techniken besteht die Möglichkeit, anionisch vorliegende Elemente in Komplexen zu spezifizieren oder mit der so genannten inversen on-line Kopplung verschiedenartige Komplexbildner zu bestimmen [5, 6, 7].

Seit den 90er Jahren konzentriert sich die Säulenentwicklung auf die Herstellung von Austauschern

mit speziellen Selektivitäten. Die Entwicklung von stationären Phasen, die sowohl zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Fluorid neben relevanten Oxohalogeniden und Mineralsäuren herangezogen werden konnten, bildete den Ursprung in der Analytik kleiner, einfacher anorganischer Anionen. Zur Analyse von Anionenspuren in salinaren Proben oder konzentrierten Säuren wurden dann speziell hochkapazitive Anionenauschermaterialien entwickelt. Im Bereich der Kationentrennsäulen hat die simultane isokratische Bestimmung von ein- und zweiwertigen Kationen innerhalb einer angemessenen Analysenzeit nach wie vor Priorität [8].

Der gegenwärtige Markt bietet eine mannigfaltige Auswahl an stationären Phasen zum Einsatz in der Anionenchromatographie, wobei trotz der zunehmenden Kommerzialisierung von monolithischen Phasen oberflächenfunktionalisierte und agglomerierte Austauschermaterialien den Hauptanteil bestreiten. Vereinzelt werden Trennsäulen auch in Form von Kapillarsäulen angeboten, die einen Betrieb mit einem reduzierten Verbrauch an Elutionsmitteln ermöglichen, allerdings hat sich diese Technik in der routinemäßigen Anionenchromatographie bislang nicht durchsetzen können. Das Grundprinzip der oberflächenfunktionalisierten sowie der agglomerierten stationären Phasen ist die Fixierung von Austauschergruppen auf sphärischen Trägermaterialpartikeln. Diese weisen in der Regel einen Durchmesser von 5 – 15 μm auf, wobei sich die Entwicklung mittlerweile auch auf kleinere Partikelgrößen im Bereich zwischen 2 – 3 μm konzentriert.

Im Falle der oberflächenfunktionalisierten Materialien sind die Austauschergruppen direkt auf der Oberfläche und in den Poren der Trägermaterialpartikel fixiert. Durch die gebundenen kationischen Austauschfunktionen fungiert das Material als Anionenaustauscher und kann direkt in der Anionenchromatographie eingesetzt werden. Im Gegensatz dazu werden die Trägerpartikel von agglomerierten Phasen zunächst mit anionischen Funktionen oberflächenfunktionalisiert und anschließend kleine kationische Latexpartikel elektrostatisch gebunden.

Eine moderne Anionentrennsäule muss einer Vielzahl von Anforderungen gerecht werden, um sich auf dem heutigen Markt zu etablieren. Allein aufgrund der Vielfalt an kommerzialisierten Anionenaustauschern ist dies nicht trivial. Anwender haben in der Regel spezielle analytische Fragestellungen. Demnach bedarf es Anionenaustauscher, die spezifische Trennprobleme effizient in einer angemessenen Analysenzeit bei einem möglichst geringen Verbrauch an Elutionsmitteln zu lösen vermögen. Weiterhin sollte ein Austauscher eine hinreichende Langzeit- und Lagerstabilität mit sich bringen und ebenso möglichst kostengünstig erhältlich sein. Der gegenwärtige Trend geht immer stärker in Richtung kürzerer Analysenzeiten bei gleichzeitig guter Auflösung der zu separierenden Spezies. Ein Hersteller analytischer Trennsäulen sollte in der Lage sein, diesen Bedarf zu decken und dauerhaft eine konstante Produktqualität liefern zu können.

Die Entwicklung einer derartig leistungsfähigen stationären Phase beginnt mit der Wahl eines geeigneten Trägermaterials, was gleichermaßen einige Anforderungen erfüllen muss. Da beim Betrieb einer Austauschersäule in einem ionenchromatographischen System Drücke von bis zu 250 bar wirken und selbst der Packvorgang der Säule in der Regel mit Drücken im Bereich von 300 bis 500 bar

durchgeführt wird, sollte das Material prinzipiell eine hinreichende mechanische Stabilität aufweisen. Dazu kommt die Notwendigkeit einer gewissen chemischen Stabilität, die sowohl die pH-Stabilität als auch die Beständigkeit gegenüber möglichen organischen Lösungsmitteln im Eluenten beinhaltet. Des Weiteren sollten die Partikel eine gewisse Monodispersität aufweisen, d. h. eine einheitliche Größe, Form und Masse besitzen. Ein weiteres relevantes Kriterium ist die Funktionalisierung des Trägers, die möglichst spezifisch und mit einem geringen synthetischen Aufwand gestaltet werden sollte, was ebenso für die Synthese der Trägerpartikel gilt. Mehrstufige Synthesen und der Einsatz überdurchschnittlich kostenintensiver Rohstoffe sind daher im gesamten Herstellungsprozess zu vermeiden, so dass das Produkt dem Anwender so kostengünstig wie möglich angeboten werden kann. Die Effizienz einer Trennsäule zeichnet sich nicht allein durch die bei einem Trennprozess erreichbaren Bodenzahlen aus. Auch die Symmetrie der Analytsignale spielt hier eine bedeutende Rolle. Aus einer ionenchromatographischen Separation, deren Retentionsmechanismus auf einen störungsfreien Ionenaustauschprozess zurückzuführen ist, resultiert im Regelfall eine symmetrische Signalform. Zusätzlich auftretende sekundäre Wechselwirkungen zwischen Analytionen und der stationären Phase führen zu Abweichungen der Signalsymmetrie. Da leicht polarisierbare Anionen wie Bromid, Nitrat, Iodid, Thiocyanat und Thiosulfat besonders stark zu Adsorptionswechselwirkungen mit dem Trägermaterial neigen, ist es erstrebenswert, eine stationäre Phase zu entwickeln, die aufgrund ihrer Beschaffenheit derartige Wechselwirkungen entweder prinzipiell nicht zulässt oder mit der die unerwünschten Interaktionen auf ein Minimum reduziert werden können. In der Anwendung werden zwar grundsätzlich Asymmetriefaktoren im Bereich zwischen 0,9 und 1,1 angestrebt, jedoch lassen sich diese Werte aufgrund der starken Affinität der polarisierbaren Anionen zur stationären Phase in der Praxis kaum realisieren. Mit einem handelsüblichen oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauscher auf Basis von Polystyrol/Divinylbenzol-Copolymeren (PS/DVB-Copolymere) können gegenwärtig Asymmetriefaktoren von 0,9 bis 1,7 erreicht werden, während Austauscher auf Polyvinylalkoholbasis Symmetrien zwischen 0,9 und 1,4 aufweisen. Neben diesen Leistungsdaten sollte eine Anionentrennsäule hinreichend hohe Bodenzahlen für eine effiziente Trennung vorweisen können. Die Bodenzahlen eines PVA-Austauschers liegen bei den oben genannten Symmetriefaktoren in einem Bereich von 30000 – 65000 TP m⁻¹. Mit kommerziell erhältlichen PS/DVB-Austauschern werden etwas geringere Werte zwischen 30000 – 50000 TP m⁻¹ erzielt. Um sich als wettbewerbsfähiges Produkt auf dem Markt etablieren zu können, sollte ein neu entwickelter Anionenaustauscher mindestens diese Anforderungen erfüllen bzw. übertreffen.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung von oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauschern. Dies beinhaltet sowohl die Herstellung und ionenchromatographische Charakterisierung neuartiger Anionentrennsäulen als auch umfassende Untersuchungen zum Ablauf des zu Grunde liegenden Funktionalisierungsmechanismus. Die Funktionalisierungsmethode basiert auf einer Pfropfpolymerisation und wurde von *M. Raskop* zur Herstellung oberflächenfunktionalisierter Anionenaustauscher entwickelt. Im Zuge dessen wurde ein erstes Modell zum Reaktionsmechanismus

postuliert [9]. Auf Basis des mittlerweile patentierten Verfahrens konnten bereits Anionentrennsäulen erfolgreich kommerzialisiert werden [10]. Die Methode erlaubt es, ladungstragende Styrolderivate (ionische onomere) durch eine radikalische Polymerisationsreaktion auf einen Träger, bestehend aus einem PS/DVB-Copolymer, zu pfpfen. Durch die große Strukturvariabilität der Styrolderivate können Anionenaustauscher mit unterschiedlichen Eigenschaften und Selektivitäten generiert werden. Die Technik der Graftpolymerisation zur kovalenten Bindung funktioneller Gruppen an ein Trägerharz stellt seit rund 30 Jahren eine bewährte Methode zur Herstellung von Ionenaustauschern dar [11].

Ziel dieser Arbeit ist es, durch gezielte Variation relevanter Funktionalisierungsparameter - wie eingesetztes Lösungsmittel, Initiator oder Trägermaterial - Einflüsse auf die Qualität der resultierenden Anionenaustauschermaterialien zu untersuchen und auf diese Weise fundierte Aussagen über den bislang weitgehend unbekanntem Funktionalisierungsmechanismus zu treffen. Nur durch ein hinreichendes Verfahrensverständnis ist eine spezifische Entwicklung und Kommerzialisierung von zukünftigen leistungsfähigen Anionenaustauschern gewährleistet. Um die nötigen Erkenntnisse über den Mechanismus der Pfpf-Methode zu erlangen, ist eine systematische Untersuchung wesentlicher Syntheseparameter essentiell. Basierend auf dem so zu ermittelnden Funktionsprinzip soll eine Verfahrensoptimierung entwickelt werden, durch die eine Verbesserung der Trenneigenschaften der resultierenden Anionenaustauscher erzielt werden kann. Dabei steht primär eine Reduktion der Signalasymmetrien der leicht polarisierbaren Anionen im Vordergrund.

Das Hauptanwendungsgebiet der im Zuge der vorliegenden Arbeit zu entwickelnden Anionentrennsäulen soll die Separation kleiner, anorganischer Anionen darstellen. Die Wahl der Austauschergruppen soll sich zwar auf stickstoffbasierte Styrolderivate konzentrieren, jedoch ist durch die außerordentliche Vielfalt der funktionellen Gruppen mit Aminfunktion eine breite Variation an kompatiblen Monomeren gegeben. Durch den Einsatz strukturell ungleicher Austauschergruppen ergeben sich unterschiedliche Polaritäten der erhaltenen Materialien, was in der Anionen chromatographie einen maßgeblich selektivitätsbestimmenden Faktor darstellt. Aus diesem Grund sollen durch Einsatz unterschiedlich polarer Styrolderivate im Funktionalisierungsverfahren Einflüsse auf die Trenneigenschaften der erhaltenen Anionenaustauscher untersucht und gegebenenfalls weitere Applikationen der Austauscher über das gegebene Anwendungsspektrum hinaus erarbeitet werden. Mit der Synthese eines stark polaren ionischen Monomers und der Funktionalisierung von PS/DVB-Trägern mit der so generierten Austauschergruppe soll eine stationäre Phase entwickelt werden, die sich sowohl durch verminderte Wechselwirkungen mit den leicht polarisierbaren Analytionen Bromid und Nitrat auszeichnen als auch alternative Selektivitäten in Bezug auf kleine anorganische Anionen bieten soll.

2 Grundlagen der Chromatographie

2.1 Historische Entwicklung und Klassifizierung der Chromatographie

Die Chromatographie wurde erstmals im Jahre 1901 von dem russischen Botaniker *M. S. Tswett* beschrieben, als er verschiedene Pflanzenfarbstoffe an einer mit Calciumcarbonat gefüllten Säule trennte [12]. Durch diese Entdeckung erhielt das Trennverfahren den Begriff Chromatographie, der sich aus dem griechischen *chroma* für Farbe und *graphein* für schreiben zusammensetzt. Erst einige Jahre später wurde die Chromatographie durch die britischen Chemiker *A. J. P. Martin* und *R. L. M. Synge* etabliert, die 1952 den Nobelpreis für die Entwicklung der Flüssig-Flüssig Verteilungschromatographie erhielten [13]. Während die Gaschromatographie bereits in den 50er Jahren bekannt wurde, erfolgte die Entwicklung erster Geräte für die Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) erst ein Jahrzehnt später.

Die Chromatographie stellt ein physikalisch-chemisches Trennverfahren dar, bei dem sich die zu trennenden Substanzen wiederholt zwischen zwei Phasen verteilen. Eine der Phasen, die so genannte stationäre Phase, ist ruhend, während sich die andere (mobile) Phase, die eine Flüssigkeit, ein Gas oder auch ein überkritisches Fluid sein kann, in eine bestimmte Richtung bewegt [14]. Die Trennung eines Substanzgemisches beruht auf unterschiedlich starken Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten mit der stationären Phase, sodass sich einige Stoffe länger als andere an der stationären Phase aufhalten. Die Methode erlaubt so die Trennung einzelner Verbindungen aus komplexen Substanzgemischen.

Grundsätzlich wird zwischen der Planar- und der Säulenchromatographie unterschieden. Bei der Planarchromatographie ist die stationäre Phase auf ein Papier oder einer flachen Platte aufgebracht, durch die sich die flüssige, mobile Phase hindurchbewegt. Ersteres wird als Papierchromatographie (PC) bezeichnet, während Letztgenanntes als Dünnschichtchromatographie (DC oder TLC) bekannt ist. Bei der Säulenchromatographie wird die stationäre Phase in einen Zylinder eingebracht, durch den die mobile Phase mit Hilfe von Schwerkraft oder Druck gefördert wird. Der Zylinder kann aus unterschiedlichen Materialien wie Glas, Edelstahl oder Kunststoffen bestehen. Zur Säulenchromatographie gehören die präparative Flüssigchromatographie, die Gaschromatographie (GC) und die Hoch-

leistungsflüssigchromatographie (HPLC).

Die verschiedenen säulenchromatographischen Techniken können je nach Aggregatzustand der stationären und mobilen Phase klassifiziert werden:

- GLC - Gas-Flüssig Chromatographie (*gas-liquid chromatography*)
- GSC - Gas-Fest Chromatographie (*gas-solid chromatography*)
- LLC - Flüssig-Flüssig Chromatographie (*liquid-liquid chromatography*)
- LSC - Flüssig-Fest Chromatographie (*liquid-solid chromatography*)

Ferner kann zwischen folgenden Ausführungsformen unterschieden werden:

- Verdrängungschromatographie
- Frontalanalyse
- Elutionschromatographie

Im Falle der Verdrängungschromatographie wird der mobilen Phase eine Komponente zugesetzt, die eine höhere Affinität zur stationären Phase aufweist als alle Analyten. Auf diese Weise werden die Analyten verdrängt und vor der Verdrängungsfront hergeschoben. Die einzelnen Probenkomponenten werden dabei als einzelne Banden getrennt. Durch diese Methode werden die einzelnen Komponenten weniger stark verdünnt, sodass die Analyten in einer vergleichsweise hochkonzentrierten Form zurückgewonnen werden können.

Werden Analyten kontinuierlich auf eine stationäre Phase gegeben und dabei nur der am schwächsten gebundene Analyt als Reinsubstanz gewonnen wird, spricht man von einer Frontalanalyse. Stark gebundene Analyten verbleiben dabei auf der stationären Phase und werden dort angereichert.

Die der vorliegenden Arbeit zu Grunde liegende Ausführungsform ist die Elutionschromatographie. Hier befindet sich die stationäre mit der durchströmenden mobilen Phase (Eluent) im Gleichgewicht. Die Probe befindet sich in der mobilen Phase und wird auf den Säulenansatz gegeben. Es erfolgt die Verteilung der Probe zwischen mobiler und stationärer Phase. Durch kontinuierliche Zugabe an Eluent bewegen sich die Probenbestandteile entlang des chromatographischen Bettes, wobei sie durch einzelne Zonen, in der sich jeweils eine der Komponenten befindet, voneinander getrennt vorliegen und nach unterschiedlichen Zeiten aus der Säule eluieren. Eine geeignete Detektion erlaubt sowohl die qualitative Analyse anhand der Retentionszeiten als auch eine quantitative Bestimmung der getrennten Substanzen durch ihre resultierenden Signalflächen [15]. In Abbildung 2.1 ist das Prinzip der Elutionschromatographie schematisch dargestellt.

Die Einteilung der hochleistungsflüssigkeitschromatographischen Methoden kann über die während der Trennung stattfindenden Mechanismen erfolgen. Diese basieren auf unterschiedlichen

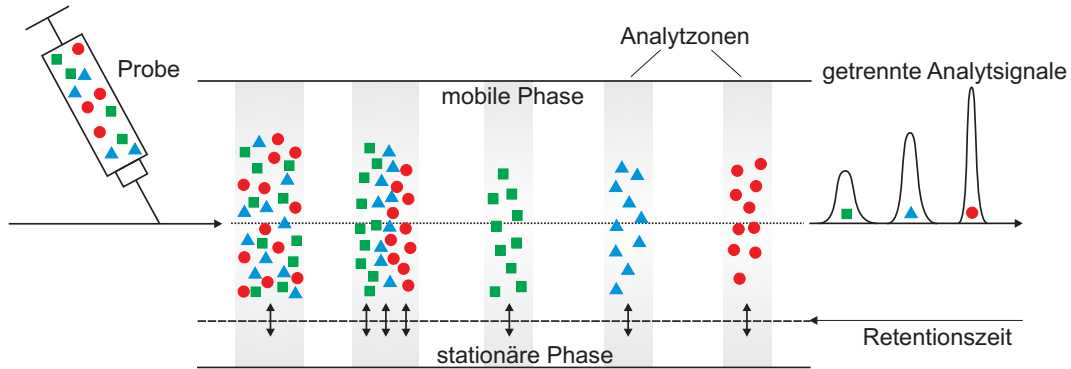


Abbildung 2.1: Trennung eines Substanzgemisches aus drei Komponenten mittels Elutionschromatographie nach [16].

physikalisch-chemischen Vorgängen, wobei hier eine genaue Abgrenzung der einzelnen Methoden nicht immer möglich ist. Im Folgenden werden die einzelnen Methoden kurz erläutert.

Adsorptionschromatographie

Die Adsorptionschromatographie ist die gängigste Methode der HPLC. Die feste polare stationäre Phase besteht meist aus Kieselgel oder Aluminiumoxid. Als mobile Phasen dienen unpolare Lösungsmittel wie beispielsweise Kohlenwasserstoffe. Die Trennung der Analyten beruht auf den unterschiedlichen Adsorptionsaffinitäten zur Oberfläche der stationären Phase. Die Analyten reichern sich hier an der festen Phase an und werden schließlich aufgrund der schwachen Wechselwirkung wieder desorbiert.

Verteilungschromatographie

Bei dieser Art der Chromatographie sind die Analyten in der Lage, in die stationäre Phase einzudringen, die hier in der Regel aus einer Flüssigkeit besteht oder an ein festes Trägermaterial gebunden ist. Die mobile Phase kann entweder eine Flüssigkeit oder ein Gas sein. Beispiele hierfür sind die Gaschromatographie oder die Umkehrphasenchromatographie (RP-HPLC, engl. *reversed phase chromatography*), wobei Letztgenannte ein mit Kohlenwasserstoffketten modifiziertes Kieselgel als stationäre Phase aufweist und polare Lösungsmittel wie Acetonitril oder Methanol zum Einsatz kommen. Die unterschiedliche Löslichkeit der Analyten in mobiler und stationärer Phase ermöglicht die Trennung der Substanzen.

Affinitätschromatographie

Die Affinitätschromatographie beruht auf der biologischen Spezifität von Analytmolekülen und der funktionellen Gruppen auf der stationären Phase durch eine Ligand-Rezeptor-Wechselwirkung. Dabei können Antikörper (Liganden) funktionelle Gruppen darstellen, die spezifisch ein Antigen (Rezeptor) aus der mobilen Phase binden. Durch den Einsatz von gelösten freien Liganden werden die gebundenen Antigene anschließend eluiert. Die Methode wird hauptsächlich zur Aufreinigung von Proteinen eingesetzt.

Größenausschlusschromatographie

Die Größenausschlusschromatographie (SEC, engl. *size exclusion chromatography*) ermöglicht die Trennung von Makromolekülen wie Polymere oder Biomoleküle nach ihrer Größe. Als stationäre Phasen dienen Kieselgele oder Polymerpartikel mit einer definierten Porengröße. Die Trennung beruht hier auf keiner spezifischen Wechselwirkung, denn die stationäre Phase wirkt wie ein Sieb auf die Analyten. Moleküle, die größer sind als das Porenvolumen der stationären Phase, werden ausgeschlossen und zuerst eluiert, während kleinere Analyten befähigt sind, in die Poren einzudringen, was mit einer längeren Verweilzeit innerhalb der Säule einhergeht und eine spätere Elution zur Folge hat. Man unterscheidet zwischen wässriger SEC, bei der die mobile Phase aus wässrigen Pufferlösungen und dem Zusatz eines organischen Modifiers besteht, und der nicht wässrigen SEC, die mit organischen Lösungsmitteln, primär THF, betrieben wird. Die wässrige Variante erlaubt die Analytik geladener Makromoleküle, während mit der nicht wässrigen SEC neutrale, hochmolekulare Verbindungen getrennt werden können.

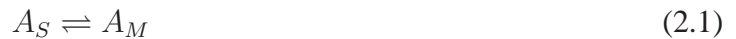
Ionenchromatographie

Die Ionenchromatographie beinhaltet als Oberbegriff die Trennprinzipien der Ionenpaarbildung, des Ionenausschlusses und des Ionenaustausches. In Kapitel 3 auf Seite 16 wird explizit auf die Ionenchromatographie eingegangen.

2.2 Chromatographische Kenngrößen

Der Verteilungskoeffizient

Während einer chromatographischen Trennung bildet jeder Analyt A des zu trennenden Stoffgemisches ein Verteilungsgleichgewicht zwischen stationärer (S) und mobiler (M) Phase aus.



Eine Trennung ist jedoch nur dann gewährleistet, wenn sich die Verteilungskoeffizienten D der einzelnen Komponenten maßgeblich voneinander unterscheiden. Der Koeffizient beschreibt das Verhältnis der Konzentration eines Analyten A in der stationären Phase $c(A_S)$, sowie in der mobilen Phase $c(A_M)$:

$$D = \frac{c(A_S)}{c(A_M)} \quad (2.2)$$

Analyten, die einen hohen Verteilungskoeffizienten D aufweisen halten sich demnach länger auf der stationären Phase auf als Komponenten, die einen kleinen Koeffizienten besitzen.

Die Retentionszeit

In einem Elutionschromatogramm ist das Detektorsignal in Abhängigkeit von der Zeit graphisch dargestellt. Die Lage der resultierenden Signale (engl. *Peaks*) liefert die qualitative Information der zu trennenden Komponenten, während die Peakfläche die Quantifizierung ermöglicht. Je stärker eine Substanz von der stationären Phase zurückgehalten (retardiert) wird, desto später erscheint das zugehörige Signal auf der Zeitachse des Chromatogramms. Die Zeit, die ein Analyt benötigt um von der Probenaufgabe bis zum Detektor zu gelangen, wird als Bruttoretentionszeit t_R bezeichnet und ist definiert als die Summe aus der Totzeit t_M (Durchflusszeit der mobilen Phase ohne Wechselwirkung mit der stationären Phase) und der Nettoretentionszeit t_S (Zeit, in der ein Analyt von der stationären Phase retardiert wird):

$$t_R = t_S + t_M \quad (2.3)$$

In Abbildung 2.2 ist ein typisches Chromatogramm mit den daraus ablesbaren Retentionszeiten schematisch dargestellt.

Der Asymmetriefaktor

Die Signale einer chromatographischen Trennung nehmen keine unendlich schmale Form an, da aufgrund von Diffusionsprozessen, Kanalbildung oder Unregelmäßigkeiten in der Gleichgewichtseinstellung zwischen den beiden Phasen manche Komponenten schneller oder langsamer als erwartet

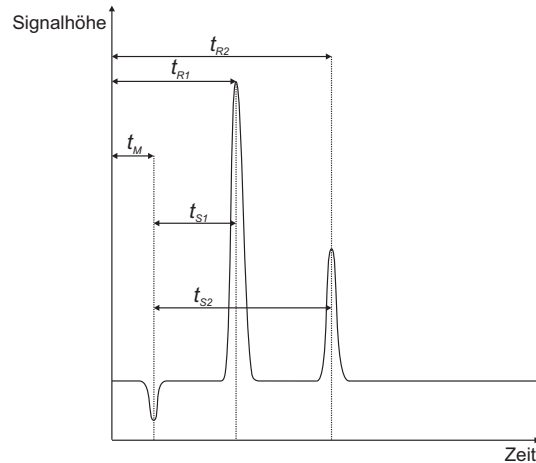


Abbildung 2.2: Chromatogramm einer Trennung von zwei Komponenten.

die stationäre Phase durchlaufen können. Da ein Teilchen eines Analyten während eines chromatographischen Prozesses eine Vielzahl an unterschiedlich schnellen Übergängen zwischen der mobilen und der stationären Phase überwindet, ergeben sich unterschiedliche Aufenthaltszeiten des Teilchens in den Phasen. Folglich ist auch die Wanderungsgeschwindigkeit des Teilchens entlang der chromatographischen Säule nicht konstant. Manche Teilchen eines Analyten wandern schneller, da sie von der mobilen Phase durch die Säule befördert werden, andere bewegen sich langsamer, weil die Aufenthaltszeit an der stationären Phase hier überwiegt. Dadurch ergibt sich eine Häufigkeitsverteilung der Wanderungsgeschwindigkeiten. Die resultierende Signalförmigkeit ist idealerweise eine Gaußverteilung. Abbildung 2.3 auf der nächsten Seite zeigt einen ideal gaußförmigen Peak mit den Parametern Basisbreite w , Halbwertsbreite w_h und der Standardabweichung σ der Verteilung. Die Basisbreite w besitzt einen Wert von 4σ und ist definiert durch den Abstand der Schnittpunkte, welche die Wendetangenten mit der x-Achse bilden während die Halbwertsbreite w_h die Signalbreite in halber Höhe beschreibt und den Wert $2,35\sigma$ annimmt. Beide Parameter können zur Berechnung der Peakbreiten und somit zur Ermittlung der Trennleistung eines chromatographischen Systems herangezogen werden. Die Abweichung vom idealen Verhalten wird durch den Asymmetriefaktor T beschrieben. Dieser Faktor ist mathematisch definiert als Verhältnis der Breiten A und B , die sich aus einer Mittelsenkrechten auf 10% der Höhe einer Gaußkurve ergeben.

$$T = \frac{B}{A} \tag{2.4}$$

Für den idealen gaußförmigen Peak gilt $T = 1$. Die Abweichungen äußern sich in einem so genannten Tailing, wenn $T > 1$ und in einem Fronting, wenn $T < 1$ gilt. In der Praxis der Chromatographie werden üblicherweise Werte für T zwischen 0,9 bis 1,1 angestrebt.

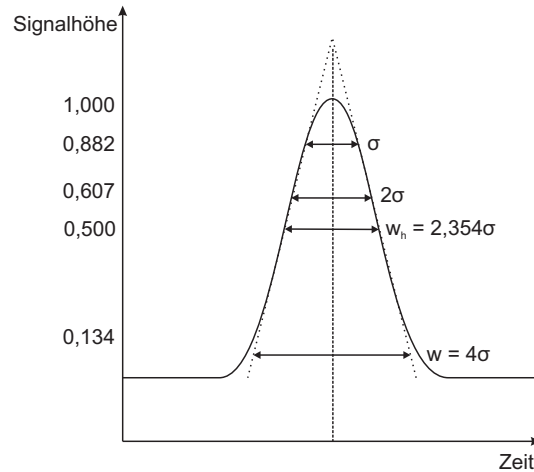


Abbildung 2.3: Aus der mittleren Wanderungsgeschwindigkeit der Analyten resultierende Gaußverteilung, nach [16].

Der Retentionsfaktor

Der Retentionsfaktor k' ermöglicht den Vergleich verschiedener chromatographischer Systeme. Dieser dimensionslose Parameter gibt an, wieviel länger sich ein Analyt auf der Trennstrecke als in der mobilen Phase aufhält. Berechnen lässt sich k' aus dem Verteilungskoeffizienten D und dem Phasenvolumenverhältnis V_S zu V_M von stationärer zu mobiler Phase oder aus dem Verhältnis von Nettoretentionszeit t_S zur Totzeit t_M . Der Retentionsfaktor kann ebenfalls mit Hilfe der Geschwindigkeit der mobilen Phase und der Länge der Trennstrecke ermittelt werden.

$$k' = D \cdot \frac{V_S}{V_M} = D \cdot \frac{m_S}{V_M} = \frac{t_S}{t_M} = \frac{u \cdot t_R}{L} - 1 \quad (2.5)$$

Wenn der Retentionsfaktor einen sehr geringen Wert annimmt, eluieren die Analyten nahe an der Totzeit, während bei großen k' -Werten lange Analysezeiten und darüber hinaus Peakverbreiterungen in Kauf genommen werden müssen. Aus diesem Grund werden in der Praxis Werte für k' von 2 bis 5 angestrebt.

Der Selektivitätsfaktor

Der Selektivitätsfaktor α gibt die relative Retention zweier benachbarter Peaks an, d. h. er ist ein Maß für die Trennbarkeit zweier Komponenten.

$$\alpha = \frac{t_{S2}}{t_{S1}} = \frac{k'_2}{k'_1} \quad \text{mit} \quad k'_2 > k'_1 \quad (2.6)$$

Wenn α den Wert 1 annimmt, kommt es zur Koelution der betrachteten Komponenten. Je größer der Wert für α , desto stärker sind die einzelnen Analyten voneinander getrennt. In der Regel wird ein

Wert von $\alpha = 1,5$ angestrebt, da höhere Selektivitätsfaktoren wiederum lange Analysezeiten zur Folge haben.

Die Auflösung

Da die Güte einer Trennung nicht nur durch die Lage der Signale zueinander definiert werden kann, sondern zusätzlich die Basis- und Halbwertsbreiten der Peaks berücksichtigt werden müssen, wird die Auflösung R als weitere Kenngröße eingeführt.

$$R = \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{\frac{w_1 - w_2}{2}} = \frac{2 \cdot \Delta t_R}{w_1 - w_2} = 1,198 \cdot \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{w_{(h)1} - w_{(h)2}} \quad (2.7)$$

Für qualitative Trennungen sollte $R = 1$ betragen, während für eine Quantifizierung eine Auflösung größer als 1,2 erforderlich ist.

2.3 Chromatographische Trenneffizienz

Die Effizienz einer chromatographischen Trennung hängt maßgeblich von der Form der Signale in einem Chromatogramm ab, die, wie bereits in Abschnitt 2.2 auf Seite 9 erwähnt, einer Normal- oder Gaußverteilung ähnelt. Die Einflüsse verschiedener Variablen auf die Bandenverbreiterung der Signale werden in folgenden Theorien zur Beschreibung des chromatographischen Vorgangs erklärt:

- Theorie der Böden (Trennstufen-Modell)
- Kinetische Theorie
- Dynamische Theorie (Van-Deemter-Theorie)
- Molekularstatistische Theorie (Random-Walk-Modell)

Theorie der Böden (Trennstufen-Modell)

Die von *Martin* und *Synge* entwickelte Theorie der Böden beinhaltet die Unterteilung einer Trennsäule in einzelne Abschnitte (Böden), vergleichbar mit dem Prozess einer fraktionierten Destillation [13]. Auf den einzelnen Böden erfolgt je eine vollständige Gleichgewichtseinstellung. Die Effizienz eines chromatographischen Systems kann aus der Anzahl der theoretischen Böden N abgeleitet werden. Diese ist mathematisch wie folgt definiert:

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2 = 8 \cdot \ln(2) \cdot \left(\frac{t_R}{w_h} \right)^2 = \left(\frac{t_R}{\sigma} \right)^2 \quad (2.8)$$

Der Wert von N wird häufig in Trennböden pro Meter (engl. *theoretical plates per meter*, $TP\ m^{-1}$) angegeben, um einen Vergleich zwischen unterschiedlichen Säulenlängen gewährleisten zu können. Die Angabe der theoretischen Bodenhöhe $HETP$ (engl. *height equivalent to one theoretical plate*) ist ebenfalls zur Beschreibung der Trenneffizienz zulässig.

$$HETP = \frac{L}{N} = \frac{\sigma^2}{L} = \frac{L}{8 \cdot \ln(2)} \cdot \left(\frac{w_h}{t_R}\right)^2 = \frac{L}{16} \cdot \left(\frac{w}{t_R}\right)^2 \quad (2.9)$$

Die effektive Bodenzahl n beschreibt die reale Trennleistung und lässt sich unter Einbeziehung des Retentionsfaktors k' nach folgender Formel berechnen:

$$n = N \cdot \left(\frac{k'}{k' + 1}\right)^2 \quad (2.10)$$

Je höher die theoretische Bodenzahl einer Trennsäule und je geringer der Wert für die theoretische Bodenhöhe ist, desto effizienter ist die Trennung eines Substanzgemisches auf der entsprechenden Säule.

Kinetische Theorie

In der kinetischen Theorie wird das Verhalten einzelner Moleküle betrachtet, die sich sowohl in der mobilen als auch in der stationären Phase verteilen können. Der Ausgangspunkt der kinetischen Theorie ist die unterschiedliche Geschwindigkeit der Analyten, zudem erlaubt sie Abweichungen von der Gauß-Form der Signale.

Dynamische Theorie (Van-Deemter-Theorie)

Die Theorie der Böden vernachlässigt die Tatsache, dass sich die physikalischen Prozesse einer Destillation von denen einer Chromatographie unterscheiden. Ferner wird die axiale Diffusion als Beitrag zur Peakverbreiterung nicht berücksichtigt. Eine Weiterentwicklung der Theorie der Böden stellt die dynamische Theorie dar, die zusätzlich die Beschaffenheit der stationären Phase, die Fließgeschwindigkeit der mobilen Phase und den Diffusionskoeffizienten berücksichtigt. Die dynamische Theorie basiert auf folgenden Annahmen für peakverbreiternde Prozesse:

- Verzögerter Massentransport in stationärer und mobiler Phase
- Keine spontane Gleichgewichtseinstellung
- Keine homogene Fließgeschwindigkeit über den Querschnitt der Säule (Kanalbildung und Streudiffusion)
- Die Longitudinaldiffusion ist proportional zum Aufenthalt in der Säule und unabhängig von der Flussrate

Der quantitative Zusammenhang zwischen theoretischer Bodenhöhe $HETP$ und der Geschwindigkeit der mobilen Phase wird durch die Van-Deemter-Gleichung beschrieben [17]:

$$HETP = A + \frac{B}{u} + C \cdot u \quad (2.11)$$

Term A steht für die Streudiffusion (Eddy-Diffusion). Hier wird berücksichtigt, dass Analytmoleküle die Partikel der stationären Phase innerhalb der Säule umwandern und somit unterschiedliche Weglängen zurücklegen müssen, was zu einer Bandenverbreiterung führt. Die Eddy-Diffusion ist vom mittleren Teilchendurchmesser der stationären Phase d_p und der statistischen Unregelmäßigkeit der Säulenpackung λ abhängig:

$$A = 2 \cdot \lambda \cdot d_p \quad (2.12)$$

Bei kleinen Partikelgrößen minimiert sich der Wert für die Eddy-Diffusion, was der Signalverbreiterung entgegenwirkt.

Term B beschreibt die Longitudinaldiffusion der Analytmoleküle. Diese können in alle Richtungen diffundieren, wobei die longitudinale Komponente in Strömungsrichtung zur Peakverbreiterung führt. Term B nimmt in der Flüssigchromatographie im Gegensatz zur Gaschromatographie aufgrund der geringeren Diffusionskoeffizienten von Flüssigkeiten vernachlässigbar kleine Werte an. Er ist abhängig vom Diffusionskoeffizienten D_M der mobilen Phase und dem Labyrinthfaktor γ , der für die Porosität der stationären Phase steht:

$$B = 2 \cdot \gamma \cdot D_M \quad (2.13)$$

Term C beschreibt den Massentransfer zwischen stationärer und mobiler Phase. Dieser ist proportional zur Fließgeschwindigkeit u und setzt sich aus den Massentransferkoeffizienten in der stationären Phase (C_S) und in der mobilen Phase (C_M) zusammen:

$$C \cdot u = C_S \cdot u + C_M \cdot u \quad (2.14)$$

dabei ist C wie folgt definiert:

$$C = \frac{16 \cdot k'}{\pi \cdot (1 + k')} \cdot \frac{dp^2}{D_S} \quad (2.15)$$

Durch die gegebene Fließgeschwindigkeit der mobilen Phase erreichen die Analyten während eines chromatographischen Prozesses keinen Gleichgewichtszustand. Teilchen eines Analyten, die sich in der mobilen Phase befinden, werden weiter durch die Säule transportiert, andere verweilen länger in der stationären Phase und bleiben so hinter der mobilen Phase und somit hinter dem Maximum des Signals im Chromatogramm zurück. Es resultiert eine Singalverbreiterung.

Die Verzögerung des Massentransfers in der stationären Phase ist abhängig von der Beschaffenheit der Phase. Handelt es sich um eine flüssige Phase, ergibt sich sowohl eine Abhängigkeit des Massentransfers von der Filmdicke als auch vom Diffusionskoeffizienten der Analyten in der stationären

Phase D_S . Der Massentransfer in der mobilen Phase wird im Falle von gepackten Säulen auch durch die Porosität der stationären Phase beeinflusst. Während Analyten, die an der Oberfläche der stationären Phase vergleichsweise schnell adsorbiert werden, ist das Erreichen der Oberfläche innerhalb einer Pore ausschließlich durch Diffusion kontrolliert. Je poröser das Packungsmaterial, desto stärker ausgeprägt die Verzögerung des Massentransfers.

In Abbildung 2.4 ist die Van-Deemter-Gleichung graphisch dargestellt. Eine maximale Trenneffizienz wird am Minimum der theoretischen Bodenhöhe HETP erreicht, was durch eine optimale Fließgeschwindigkeit der mobilen Phase erzielt wird.

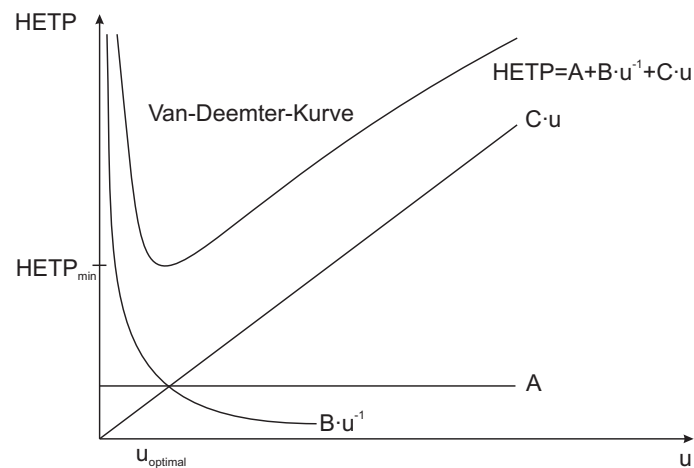


Abbildung 2.4: Van-Deemter-Gleichung mit den einzelnen Termen A, B und C in graphischer Darstellung.

Molekularstatistische Theorie

Die molekularstatistische Betrachtung der Chromatographie wird auch als Random-Walk-Modell bezeichnet. Dieses Modell betrachtet die Bewegung der Moleküle durch das chromatographische Bett als rein zufällig. Unterschiedliche Diffusionswege und Massentransport zwischen mobiler und stationärer Phase erklären hier das Zustandekommen verbreiteter Peaks [18].

3 Grundlagen der Ionenchromatographie

3.1 Klassifizierung der Ionenchromatographie

Die Ionenchromatographie ist eine Methode der HPLC (*high performance liquid chromatography*) und gehört damit zur Klasse der LSC. In der HPLC wird die mobile Phase mit Hilfe einer mechanischen Pumpe durch die Säule gefördert. Sie unterscheidet sich von der klassischen LC (Flüssigchromatographie) in der Partikelgröße, der stationären Phase sowie in den Säulendimensionen. Während in der klassischen LC Teilchen mit einer Größe von 100 bis 200 μm und Säulen mit Innendurchmessern von mindestens 1 cm verwendet werden, wird die HPLC mit Teilchen von 3 - 10 μm und Säulendimensionen von 2 - 4 mm (Innendurchmesser) betrieben. Dadurch wird in der HPLC eine höhere Trenneffizienz erzielt. Sie gehört heute zu den leistungsfähigsten Trennmethoden der analytischen Chemie. Mit Hilfe der HPLC werden vorwiegend ungeladene Analyten voneinander getrennt. Im Jahre 1975 wurde die moderne Ionenchromatographie von *H. Small, T. S. Stevens* und *W. C. Baumann* entwickelt, mit der es gelang, sowohl Anionen als auch Kationen an niederkapazitiven Ionenaustauschern zu trennen und mittels Leitfähigkeitsdetektion zu erfassen [3]. Der Überbegriff Ionenchromatographie beinhaltet folgende Trennmechanismen:

- Ionenaustausch
- Ionenpaarbildung
- Ionenausschluss

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit der Ionenaustauschchromatographie, die üblicherweise vereinfacht als Ionenchromatographie (IC) bezeichnet wird.

Die Ionenaustauschchromatographie

Der Trennmechanismus der Ionenaustauschchromatographie (IC) beruht auf Austauschgleichgewichten zwischen den in der mobilen Phase gelösten ionischen Analyten und den ebenfalls ionischen

funktionellen Gruppen auf der stationären Phase. Die Analytioneen werden aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen mit den ionischen Austauschergruppen der stationären Phase unterschiedlich stark retardiert. Der Austauschprozess zwischen beiden Phasen findet reversibel statt. Je nach Ionenladung unterscheidet man Anionen- und Kationenchromatographie. In der Anionenchromatographie dienen quartäre Ammoniumgruppen als Austauscherfunktionen, während es sich in der Kationenchromatographie dabei meist um Carboxy- oder Sulfonsäuregruppen handelt. Der Prozess des Ionenaustausches ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt und kann am Beispiel der Anionenchromatographie wie folgt beschrieben werden:



Zu Beginn sind die positiv geladenen Austauschergruppen durch Eluentanionen (E^-) besetzt. Nach Probenaufgabe konkurrieren die Analytanionen (A^-) mit den Elutionen um die Austauscherplätze. Die Gleichgewichtslage wird durch die unterschiedlichen Affinitäten der Analytioneen zur Austauschergruppe bestimmt. Eine Trennung findet statt, wenn sich die Affinitäten der Analytioneen zu den funktionellen Gruppen hinreichend voneinander unterscheiden. Für die zugehörige Gleichgewichtskonstante K gilt:

$$K = \frac{c(\text{Harz-N}^+\text{R}_3\text{A}^-) \cdot c(\text{E}^-)}{c(\text{Harz-N}^+\text{R}_3\text{E}^-) \cdot c(\text{A}^-)} = \frac{c(\text{A}_s^-) \cdot c(\text{E}_m^-)}{c(\text{E}_s^-) \cdot c(\text{A}_m^-)} \quad (3.2)$$

Dieser Zusammenhang ermöglicht die Berechnung des Verteilungskoeffizienten D (siehe Gleichung 2.2) und des Retentionsfaktors k' (vgl. Gleichung 2.5) des Analyten A, wobei in diese Berechnungen streng genommen nicht die Konzentrationen, sondern die Aktivitäten der Ionen in Lösung eingesetzt werden müssten. Da die Aktivitäten eines Ionenaustauschers jedoch nicht zugänglich sind [19] und in der IC meist mit sehr gering konzentrierten Eluenten gearbeitet wird, können hier die Konzentrationen verwendet werden.

Die Techniken der Ionenpaar- und Ionenausschlusschromatographie gelten als spezielle Anwendungen. Ihre Trennprinzipien sollen dennoch in diesem Abschnitt kurz erläutert werden.

Die Ionenpaarchromatographie

In der Ionenpaarchromatographie (IPC) werden unpolare Reversed-Phase-Materialien (Umkehrphasen) als stationäre Phasen und polare Eluenten als mobile Phasen eingesetzt. Dem Eluent wird ein anionisches oder kationisches Tensid als Ionenpaarreagenz zugesetzt, welches mit den Analyten entgegengesetzter Ladung Ionenpaare bildet, die dann als ungeladene Moleküle durch hydrophobe Wechselwirkungen mit der stationären Phase retardiert werden. Die Trennung beruht neben der unterschiedlich starken Adsorption auf den Bildungskonstanten der Ionenpaare. Die Ionenpaarchromatographie ermöglicht sowohl die Trennung von Anionen als auch von Kationen, wobei die Selektivität

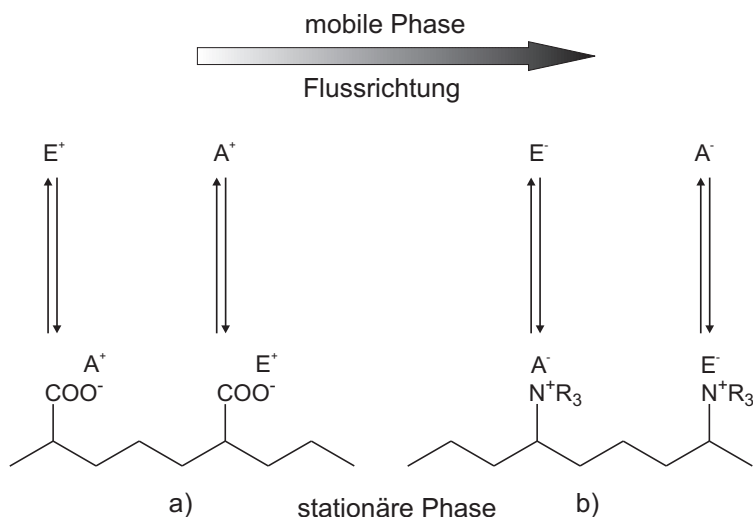


Abbildung 3.1: Prinzip der Ionenaustauschchromatographie als schematische Darstellung. a) Kationenaustausch; b) Anionenaustausch.

maßgeblich von der Art der mobilen Phase abhängt [11]. In Abbildung 3.2 ist das Prinzip der Ionenpaarchromatographie schematisch dargestellt.

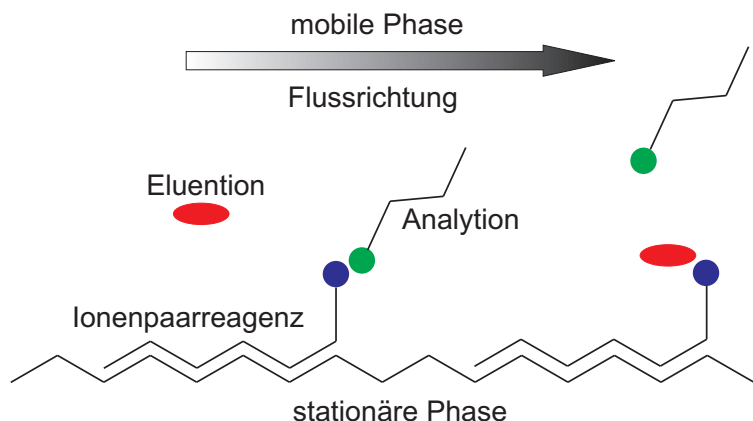


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Ionenpaarchromatographie.

Die Ionenausschlusschromatographie

Als stationäre Phasen für die Ionenausschlusschromatographie (IEC) dienen in der Regel sulfonierte Kationenaustauscher, während wässrige Mineralsäuren als mobile Phasen verwendet werden. Sobald die mobile Phase die stationäre Phase umspült, werden die Sulfonsäuregruppen teilweise hydratisiert, und die Hydrathülle wird durch eine negativ geladene, so genannte Donnan-Membran, begrenzt. Diese Membran stellt für geladene Moleküle eine Barriere dar, sodass diese ausgeschlossen werden.

Ungeladene, nicht dissoziierte Moleküle hingegen sind in der Lage, die Membran zu passieren. Die Ionenausschlusschromatographie findet hauptsächlich Anwendung in der Analyse schwacher, organischer Säuren, die aufgrund ihrer undissoziierten Form im stark sauren Eluenten die Donnan-Membran durchdringen und an der stationären Phase retardiert werden können. Die Trennung in der IEC beruht auf den unterschiedlichen pK_s -Werten der zu analysierenden Carbonsäuren. In Abbildung 3.3 sind die physikalisch-chemischen Vorgänge der Ionenausschlusschromatographie schematisch dargestellt.

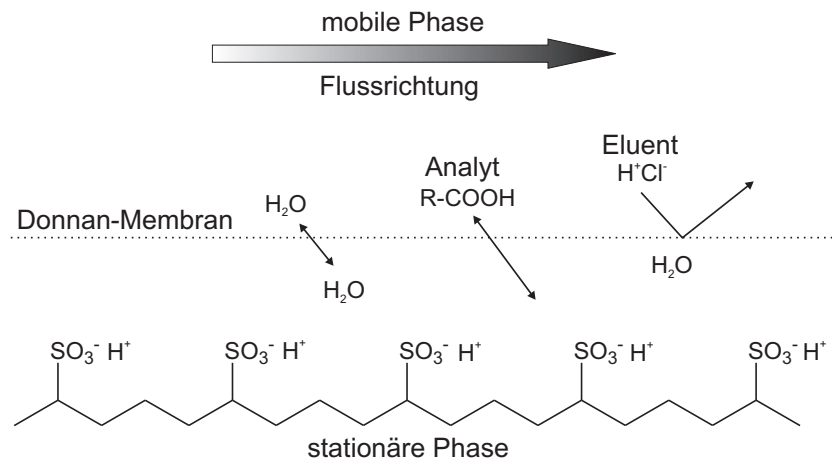


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Ionenausschlusschromatographie.

3.2 Apparativer Aufbau der Ionenchromatographie

Der prinzipielle Aufbau eines ionenchromatographischen Systems ist in Abbildung 3.4 auf der nächsten Seite schematisch dargestellt und setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen:

- HPLC-Pumpe
- Injektor
- Trennsäule
- (Suppressor)
- Detektor

Der Eluent wird über eine Hochdruckpumpe konstant und pulsationsfrei zum Injektor gefördert. Dieser ist meist ein Sechsweg-Ventil, das die Probe über eine Probenschleife auf die Trennsäule überführt. In der so genannten Einsäulentechnik wird die mobile Phase nach Elution aus der Trennsäule

direkt in den Detektor geleitet und die Daten anschließend mit Hilfe eines entsprechenden Auswertesystems verarbeitet. In der Zweisäulentechnik ist der Trennsäule ein Suppressor nachgeschaltet, der in Verbindung mit einem Leitfähigkeitsdetektor die Nachweisgrenzen um ein beträchtliches Maß reduziert.

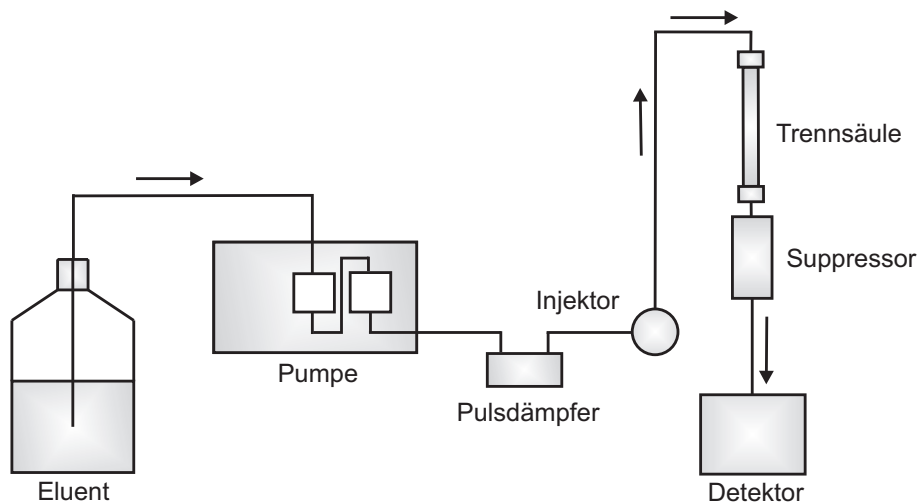


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau eines Ionenchromatographie-Systems.

3.3 Suppressortechniken in der Ionenaustauschchromatographie

In Kombination mit der Leitfähigkeitsdetektion werden, je nach Wahl des Eluenten, zwei mögliche Ausführungstechniken der Ionenchromatographie unterschieden. Dabei handelt es sich zum einen um die Einsäulentechnik, bei der die Detektion direkt und ohne chemische Suppression erfolgt, zum anderen besteht die Möglichkeit der Zweisäulentechnik, bei der ein Suppressor zwischen Trennsäule und Detektor geschaltet ist.

Die in der Ionenaustauschchromatographie eingesetzten Eluenten sind wässrige Elektrolyte, die ein bestimmtes Maß an Eigenleitfähigkeit aufweisen. Wenn sich nun zusätzlich Analytationen in der mobilen Phase befinden, muss der Detektor in der Lage sein, auf die geringe Änderung der Gesamtleitfähigkeit des Eluentenstroms anzusprechen. Dies ist nur mit Hilfe eines Suppressors möglich, dessen Aufgabe es ist, die Eigenleitfähigkeit des Eluenten zu reduzieren und zugleich die Leitfähigkeit der Analytationen zu verstärken. In der Anionenchromatographie besteht der Suppressor im einfachsten Fall aus einer hochkapazitiven Kationenaustauschersäule, deren Austauscherfunktionen mit Protonen beladen sind. Im Falle von wässriger Natriumcarbonatlösung als Eluent kann die Suppressorreaktion

wie folgt formuliert werden:



Die Carbonationen des Eluenten, welche die Suppressorsäule passieren, werden protoniert. Dabei entsteht Kohlensäure, die nur noch eine geringe Restleitfähigkeit aufweist. Zusätzlich werden Analyt-anionen in ihre korrespondierende Säure überführt und damit deren Leitfähigkeit erhöht:



Säulensuppressoren

Bei Verwendung eines Säulensuppressors ist eine regelmäßige Regeneration des Kationenaustauschers erforderlich, um die Austauscherplätze wiederholt mit Protonen zu beladen. Dies wird durch Spülen der Suppressorsäule mit einer verdünnten Säure (meist Schwefelsäure) realisiert. Eine kommerziell erhältliche Variante des Säulensuppressors ist ein quasi-kontinuierlich arbeitender Packed-Bed-Suppressor, in dem drei Suppressorsäulen in einem Revolversystem angeordnet sind. Hier kann jeweils eine Säule die Suppression ausführen, während die zweite regeneriert und die dritte mit Reinstwasser gespült wird [20]. Wenn die Kapazität der suppressierenden Säule erschöpft ist, wird der Revolver gedreht und die zuvor gespülte Säule fungiert als Suppressoreinheit. Diese diskontinuierliche Arbeitsweise des Systems erfordert jedoch den Einsatz niedrig konzentrierter Eluenten und Trennsäulen geringer bis mittlerer Kapazität, um eine empfindliche Detektion zu gewährleisten.

Membransuppressoren

Neben den genannten Säulensuppressoren sind auch kontinuierlich arbeitende Membransuppressoren bekannt, die eine für Kationen durchlässige Austauschermembran enthalten. Diese Membran wird vom Eluenten passiert, während auf der Gegenseite die Regenerationslösung dem Eluentenstrom entgegen gerichtet strömt. Die Eluentanionen reagieren mit den H^+ -Ionen der Regenerationslösung zu ihrer konjugierten Säure, während die Gegenionen der Eluentanionen in die Regenerationslösung wandern.

Elektrochemische Suppressoren

Eine weitere kontinuierlich arbeitende Ausführung ist der elektrochemische Suppressor. In diesem Fall werden die zur Suppression benötigten Ionen direkt aus dem Eluenten durch eine elektrochemische Reaktion erzeugt. An der Anode wird Wasser in Protonen und Sauerstoff umgewandelt, während

an der Kathode Wasser zu Hydroxidionen und Wasserstoff gespalten wird:



Die an der Anode generierten Protonen dienen zur Regeneration des Kationenaustauschers. Die Kationen des Eluenten werden über eine angelegte Gleichspannung in Kathodenrichtung aus der Zelle geführt, während der gebildete Sauerstoff über die Anode und Wasserstoff über die Kathode entweicht. Bevor Kohlendioxid durch eine Entgasungseinheit entfernt wird, gelangt es zusammen mit den protonierten Analytanionen zum Detektor.

Werden schwache, organische Säuren, wie beispielsweise Phthalsäure oder Benzoesäure, als Eluenten eingesetzt, die eine geringe Eigenleitfähigkeit aufweisen, kann auf den Einsatz eines Suppressors verzichtet werden. Um die Grundleitfähigkeit konstant zu halten, ist es jedoch erforderlich, die Ionenstärke bzw. den pH-Wert des Eluenten exakt einzustellen. Generell zeichnet sich die suppressierte Ionenchromatographie im Gegensatz zur unsuppressierten Technik durch niedrigere Nachweisgrenzen aus [20].

3.4 Detektionsmöglichkeiten und Elutionsmittel in der Anionenchromatographie

Im Gegensatz zur Gaschromatographie gibt es in der HPLC keinen universell einsetzbaren Detektor. Die Detektion sollte entsprechend der analytischen Fragestellung gewählt werden. Neben einer hinreichenden Empfindlichkeit und kurzer Ansprechdauer sollte der Detektor einen linearen Bereich über mehrere Größenordnungen aufweisen können. Weiterhin sollte eine zusätzliche Bandenverbreiterung bedingt durch ein zu großes Detektorvolumen vermieden und die Probe bei der Detektion nicht zerstört werden. Neben der Leitfähigkeitsdetektion, die in der Ionenchromatographie einen Anteil von 55% ausmacht [19], bieten sich eine Reihe alternativer Detektionsmöglichkeiten an. Die wichtigsten Verfahren werden im Folgenden kurz erläutert.

Elektrochemische Detektion

Die **Leitfähigkeitsdetektion**, auch als konduktometrische Detektion bezeichnet, ist ein unselektives Verfahren, das sich jedoch durch eine hohe Empfindlichkeit sowie eine einfache Handhabung und Anwendbarkeit auszeichnet. Da die in der Ionenchromatographie eingesetzten Eluenten wässrige Elektrolyte darstellen, muss der Detektor in der Lage sein, geringe, durch die Analytationen bedingte Änderungen in der Leitfähigkeit zu erfassen. Bei einer geringen Eigenleitfähigkeit des verwendeten

Eluenten kann der Leitfähigkeitsdetektor direkt hinter den Ausgang der Trennsäule geschaltet werden, während der Einsatz eines Eluenten mit einem hohen Leitwert den Gebrauch eines Suppressors erfordert, der zwischen Trennsäule und Detektor platziert wird.

Als weitere elektrochemische Detektionsarten seien die **Voltammetrie**, **Coulometrie** und **Amperometrie** genannt, wobei Letztgenannte die gebräuchlichste Variante dieser drei Verfahren darstellt. Die Detektion erfolgt durch Reduktion oder Oxidation bestimmter funktioneller Gruppen der zu erfassenden Analyte. Der amperometrische Detektor findet hauptsächlich in der Zucker- und Aminosäureanalytik Anwendung, während voltammetrische und coulometrische Detektoren prinzipiell zur Trennung aller Analyten mit leicht reduzierbaren oder oxidierbaren funktionellen Gruppen eingesetzt werden können. Als nachteilig ist jedoch die nicht zerstörungsfreie Arbeitsweise dieser Detektionsarten anzusehen.

Spektroskopische Detektion

In der HPLC finden **UV/VIS-Detektoren** den größten Anwendungsbereich, da dieses Verfahren nahezu alle Analyten zu erfassen vermag, die im UV- oder im visuellen Bereich Licht absorbieren. In der Ionenchromatographie ist die Anwendung jedoch auf wenige Ionen wie Nitrat, Iodid oder Bromid begrenzt. Eine indirekte Detektion erlaubt die Bestimmung von Analyten, die im gegebenen Wellenlängenbereich keine oder lediglich eine geringe Absorption aufweisen. Grundsätzlich ist bei der photometrischen Detektion zu beachten, dass der verwendete Eluent im betrachteten Bereich keine Absorption zeigt.

Die **Fluoreszenzdetektion** zeichnet sich durch eine besonders hohe Empfindlichkeit im Vergleich zu anderen Absorptionsmethoden aus. Einsetzbar ist diese Detektionsart in der Analyse organischer Moleküle mit ausgeprägtem aromatischen Charakter, da diese die Möglichkeit zur Fluoreszenzanregung bieten. Auch diese Variante der Detektion wird in der Ionenchromatographie nur selten angewandt, da lediglich vereinzelte Ionen, wie beispielsweise dreiwertiges Cer, direkt bestimmbar sind. Alle übrigen Analytionen müssen mit Hilfe einer Derivatisierung in jeweils fluoreszierende Formen umgewandelt werden, bevor die Detektion erfolgen kann.

Brechungsindexdetektoren (Differentialrefraktometer) haben sich ebenfalls auf dem Gebiet der HPLC etabliert. Ihre universelle Einsetzbarkeit ist bedingt durch eine vom Analyten ausgehende Änderung des Brechungsindex des Eluenten. Bestimmt wird hier der Brechungsindex des Eluats bestehend aus den gelösten Probenkomponenten und der mobilen Phase. Einfache anorganische Anionen weisen jedoch einen sehr niedrigen Brechungsindex auf, sodass diese nicht direkt detektiert werden können. Die Detektion dieser Analyten kann allerdings durch den Einsatz von Elutionsmittel mit stark brechenden Komponenten ermöglicht werden. Nachteilig wirken sich jedoch vergleichsweise hohe Nachweisgrenzen und die starke Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex aus.

Kopplungstechniken

Eine weitere Möglichkeit zur Detektion ist die Kopplung eines chromatographischen Systems mit einer eigenständigen, meist spektrometrischen Analysemethode. Als Beispiel sei die Kopplung von Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS) genannt. Hier wird das zu untersuchende Substanzgemisch mit Hilfe eines Gaschromatographen getrennt und anschließend massenspektrometrisch detektiert. Die Flüssigkeitschromatographie wird ebenfalls häufig mit der Massenspektrometrie gekoppelt (LC-MS), wobei hier aufgrund ungleicher Bedingungen beider Techniken keine direkte Kopplung möglich ist. Während auf der Seite der Chromatographie mit großen Lösungsmittelvolumina gearbeitet wird, erfordert die Massenspektrometrie Vakuumbedingungen. Durch den Einsatz kommerziell erhältlicher Interfaces kann die Kopplung realisiert werden. Für die HPLC sind neben der Kopplung mit der Massenspektrometrie Varianten mit der Kernresonanzspektrometrie (LC-NMR) oder der IR-Spektroskopie (LC-FTIR) bekannt. In der Ionenchromatographie gewinnt die Kopplung mit der induktiv gekoppelten Plasma Atomemissionsspektrometrie (IC-ICP-AES) oder der Massenspektrometrie (IC-ICP-MS) immer mehr an Bedeutung. Diese Kopplungstechniken werden aufgrund der sehr niedrigen Nachweisgrenzen (IC-ICP-MS: bis pg l^{-1}) in der Elementspezies- und Ultraspurenanalytik eingesetzt [6].

Elutionsmittel in der Anionenchromatographie

In der Ionenchromatographie kommen hauptsächlich wässrige mobile Phasen zum Einsatz, wobei sich die Wahl des geeigneten Elutionsmittels nach dem verwendeten Detektionssystem richtet. Ferner sollten die Affinitäten von Analyt- und Elutionen zur stationären Phase vergleichbar sein, um den Austauschprozess zu ermöglichen. Da in der Anionenchromatographie meist die Leitfähigkeitsdetektion Anwendung findet, können die hier eingesetzten mobilen Phasen in zwei Klassen eingeteilt werden. Dabei handelt es sich zum einen um Eluenten für die Leitfähigkeitsdetektion mit chemischer Unterdrückung der Grundleitfähigkeit und zum anderen um Elutionsmittel, die ohne Suppression ihrer Eigenleitfähigkeit eingesetzt werden können. Erstgenannte sind schwache anorganische Säuren, die nach chemischer Modifizierung durch ein Suppressorsystem eine geringe Leitfähigkeit aufweisen. Der wichtigste Eluent dieser Art ist das Gemisch aus Carbonat und Hydrogencarbonat. Allein durch die Änderung des Mischverhältnisses der beiden Komponenten ist es möglich, die Elutionsstärke und damit die Selektivität zu steuern. Dieses Gemisch erlaubt die Trennung einer großen Anzahl anorganischer und organischer Anionen.

Ein weiterer häufig eingesetzter Eluent dieser Kategorie ist die wässrige Lösung aus Natriumhydroxid. Nachdem die Verwendung dieses Elutionsmittels in den vergangenen Jahren als nachteilig angesehen wurde, hat es sich heute etabliert und findet in der Gradientenelution und insbesondere bei der Trennung von Kohlenhydraten Anwendung. Das Hydroxidion besitzt eine vergleichsweise

geringe Affinität zur stationären Phase und muss daher in hohen Konzentrationen eingesetzt werden, um eine hinreichende Elutionskraft zu entwickeln. Dies war in der Vergangenheit aufgrund mangelnder hochkapazitiver Suppressorsysteme problematisch. Mit der Entwicklung moderner Suppressoren stellt die Verwendung von Natriumhydroxid als Elutionsmittel keine Schwierigkeit mehr dar.

Tetraborationen haben ebenfalls eine geringe Affinität zur stationären Phase. Das aus der Suppression resultierende Produkt ist in dem Fall die nur gering dissoziierte Borsäure, sodass Natriumtetraborat ebenfalls in der Gradientenelution Anwendung finden kann.

Die Verwendung von Eluenten mit einer geringen Eigenleitfähigkeit erlaubt den Betrieb ohne nachgeschaltete chemische Suppression der mobilen Phase. Zu dieser Art von Elutionsmitteln gehören Salze schwacher aromatischer Carbonsäuren wie Phthalate, Benzoate oder *o*-Sulfobenzoate, die eine ausreichend starke Affinität zur stationären Phase besitzen. Bei Verwendung dieser Eluenten muss beachtet werden, dass der pH-Wert der mobilen Phase in einem Bereich von pH 4 bis pH 7 liegen sollte, da dieser den Dissoziationsgrad der Säure beeinflusst.

Kaliumhydroxid, welches als Eluent oft zur Bestimmung von Anionen mit einem pH-Wert größer als pH 7 eingesetzt wird, vermag aufgrund seines hohen pH-Wertes selbst schwache Säuren vollständig zu dissoziieren und ermöglicht damit deren Detektion. Aufgrund der Tatsache, dass die Leitfähigkeit der Analyten hier geringer als die des KOH-Eluenten ist, resultieren negative Analytsignale im Chromatogramm. Dies ist unter der Bezeichnung der indirekten Leitfähigkeitsdetektion bekannt.

Für die amperometrische Detektion sind hohe Elektrolytkonzentrationen der mobilen Phase erforderlich. Hier finden meist Alkalihydroxide und -carbonate sowie Chlorate, Perchlorate oder Chloride Anwendung. Ein geeignetes Elutionsmittel für die photometrische Detektion sollte eine gewisse UV-Transparenz aufweisen. Häufig werden Perchlor- und Schwefelsäuren sowie Alkalisalze der Phosphorsäure verwendet.

Nicht selten werden in der Anionenchromatographie ionische Spezies dem Elutionsmittel zugesetzt, um ungewollte sekundäre Wechselwirkungen der Analytionen mit der stationären Phase zu verhindern. Dabei handelt es sich um Stoffe, die eine starke Affinität zur stationären Phase aufweisen und dort durch Adsorptionswechselwirkungen Austauschplätze blockieren. Beispiele dieser Spezies sind *p*-Cyanophenol und Perchlorat. Das Blockieren aktiver Austauschplätze führt zur verringerten Retention bestimmter Anionen, die ebenso starke Sorptionswechselwirkungen mit der stationären Phase zeigen. Dies sind vor allem die polarisierbaren Anionen Bromid und Nitrat.

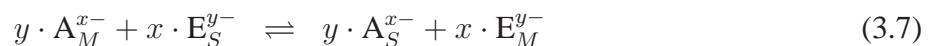
Auch organische Modifier wie Acetonitril, Aceton, Methanol, Ethanol oder Butanol kommen in der Ionenchromatographie zum Einsatz. Wie auch die ionischen Spezies sind sie in der Lage, Selektivitätsänderungen der polarisierbaren Anionen hervorzurufen. Ferner vermögen sie etwaige Verunreinigungen der Trennsäule, verursacht durch Komponenten aus der Probenmatrix, zu minimieren, indem sie die Bindung dieser Stoffe an die stationäre Phase verhindern. Die Voraussetzung für den Einsatz eines organisch modifizierten Elutionsmittels ist eine hinreichend lösungsmittelstabile Trennsäule. Der Zusatz von Acetonitril vermindert die Retention von Bromid und Nitrat und verbessert den

Massentransfer, sodass schärfere Signale resultieren. Letzteres wurde unter anderem durch *P. R. Haddad* bei der Bestimmung ausgewählter Anionen unter Verwendung von Phthalsäure als Eluent mittels nicht-suppressierter Leitfähigkeitsdetektion bestätigt [21].

3.5 Das Retentionsmodell der Anionenchromatographie

Bei der Trennung von Anionen liefert das resultierende Chromatogramm lediglich chromatographische Parameter, die zur Qualifizierung und Quantifizierung der Analyten dienen. Einen Einblick in die stattfindenden makroskopischen Prozesse während des Ionenaustausches erhält man auf diese Weise jedoch nicht. Retentionsmodelle erlauben die Betrachtung des Austauschprozesses auf molekularer Ebene und damit die Vorhersage des Retentionsverhaltens von Analytionen unter den gegebenen chromatographischen Bedingungen. Derartige Modelle tragen somit zur Optimierung ionenchromatographischer Analysen bei. Im Folgenden wird das Retentionsmodell nach *Haddad* für die Anionenchromatographie bei Verwendung eines monoanionischen Eluenten erläutert [19]. Hier wird ausschließlich der Ionenaustausch betrachtet, während sekundäre Wechselwirkungen nicht erfasst werden. Für gleichionische Verdrängung, bei der ein Analytanion A^{x-} mit einem Eluentanion E^{y-} um einen Austauscherplatz an der stationären Phase konkurriert, ist Elektroneutralität gegeben. Dabei ist die Konzentration des Eluentanions E^{y-} zeitlich konstant.

Zu Anfang des chromatographischen Prozesses sind alle Austauscherplätze der Anionentrennsäule durch Eluentanionen E^{y-} besetzt. Nach Probenaufgabe stellt sich ein Gleichgewicht zwischen stationärer (Index_S) und mobiler Phase (Index_M) ein:



Dieses Gleichgewicht lässt sich ebenfalls mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes darstellen:

$$K = \frac{c(A_S^{x-}) \cdot c(E_M^{y-})}{c(E_S^{y-}) \cdot c(A_M^{x-})} \quad (3.8)$$

Für den Verteilungskoeffizienten des Analyten A ergibt sich:

$$D_A = \frac{c(A_S^{x-})}{c(A_M^{x-})} \quad (3.9)$$

Führt man zusätzlich die Masse der stationären Phase m_S , das Volumen der mobilen Phase V_m und den Retentionsfaktor k'_A ein, erhält man folgende Beziehung:

$$\frac{c(A_S^{x-})}{c(A_M^{x-})} = k'_A \cdot \frac{m_S}{V_M} \quad (3.10)$$

Gleichung 3.7 auf der vorherigen Seite kann nun wie folgt umgeformt werden:

$$K_{A,E} = \frac{c(A_S^{x-})^y + c(E_M^{y-})^x}{c(E_S^{y-})^y + c(A_M^{x-})^x} \quad (3.11)$$

Aufgrund der Tatsache, dass die Konzentration der Elutionen in der Regel viel größer ist als die der Analytione, wird näherungsweise angenommen, dass alle Austauscherguppen mit Elutionen besetzt sind. Mit Hilfe der Austauschkapazität Q und der Ladung y des Elutions kann die nicht bestimmbare Konzentration dieses Ions in der stationären Phase ersetzt werden:

$$c(E_S^{y-}) = \frac{Q}{y} \quad (3.12)$$

Gleichung 3.11 lautet dann folgendermaßen:

$$K_{A,E} = \left(k'_A \cdot \frac{V_M}{m_S}\right)^y \cdot \left(\frac{Q}{y}\right)^x \cdot c(E_M^{y-}) \quad (3.13)$$

Da der Retentionsfaktor k'_A des Analytians A^{x-} aus einem Chromatogramm problemlos bestimmbar ist, wird Gleichung 3.13 umgeformt in:

$$k'_A = \frac{m_S}{V_M} \cdot (K_{A,E})^{\frac{1}{y}} \cdot \left(\frac{Q}{y}\right)^{\frac{x}{y}} \cdot c(E_M^{y-})^{-\frac{x}{y}} \quad (3.14)$$

In dieser Gleichung wird ein quantitativer Zusammenhang zwischen dem Retentionsfaktor k'_A und experimentell zugänglichen Parametern deutlich. Die logarithmische Form der Gleichung lautet:

$$\log k'_A = \frac{1}{y} \log K_{A,E} + \frac{x}{y} \log \frac{Q}{y} + \log \frac{m_S}{V_M} - \frac{x}{y} \log c(E_M^{y-}) \quad (3.15)$$

Aus Gleichung 3.15 können folgende Rückschlüsse im Hinblick auf die Retention des Analytians gezogen werden:

- Eine hohe Gleichgewichtskonstante $K_{A,E}$, eine hohe Austauschkapazität Q sowie ein großes Verhältnis von stationärer und mobiler Phase erhöht die Retention des Analytians (Erhöhung des Retentionsfaktors k'_A)
- Eine hohe Eluentkonzentration vermindert die Retention des Analytians, dieser Effekt ist bei multivalenten Anionen A^{nx-} stärker als bei monovalenten A^{x-}
- Multivalente Analytione A^{nx-} werden stärker retardiert als monovalente A^{x-} (Elektroselektivität)
- Multivalente Elutionen E^{ny-} besitzen eine höhere Elutionskraft als monovalente E^{y-}

Näherungsweise kann angenommen werden, dass die Selektivitätskoeffizienten bei einem konstanten Verhältnis von stationärer zu mobiler Phase unabhängig von der Austauschkapazität Q sind. Daraus folgt die Proportionalität:

$$k'_A \propto \frac{Q}{c(E_M^{y-})} \quad (3.16)$$

Gleichung 3.16 zeigt, dass bei einer höheren Kapazität Q des Ionenaustauschers die Konzentration des Eluenten $c(E_M^{y-})$ ebenfalls erhöht werden muss, damit der Retentionsfaktor k'_A konstant bleibt. Wird die Eluentkonzentration $c(E_M^{y-})$ variiert, während alle übrigen Parameter der Gleichung 3.15 konstant gehalten werden, ergibt sich folgende Vereinfachung:

$$\log k'_A = C_1 - \frac{x}{y} \log c(E_M^{y-}) \quad (3.17)$$

Die Auftragung der Gleichung 3.17 liefert eine Gerade mit der Steigung $m = -x/y$ und dem Achsenabschnitt C_1 , welcher die Kapazität Q , das Verhältnis von stationärer zu mobiler Phase und die Gleichgewichtskonstante $K_{A,E}$ beinhaltet. Die Steigung m wird bei Verwendung monoanionischer Eluenten auch als effektive Ladung bezeichnet.

Im Folgenden soll die Anwendung des Retentionsmodells an einem realen Beispiel aus der Dissertation von *M. Raskop* erläutert werden [9]. Hier wurde die Gültigkeit des Retentionsmodells für die Retention von sieben anorganischen Anionen an einer oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauschersäule mit der Bezeichnung DR48FSDEMA4 geprüft. Als Elutionsmittel wurde Natriumcarbonat in den Konzentrationen von 1,5 bis 7,5 mmol l⁻¹ verwendet. In Abbildung 3.5 ist die doppeltlogarithmische Auftragung der Eluentkonzentration gegen den Retentionsfaktor der einzelnen Anionen graphisch dargestellt.

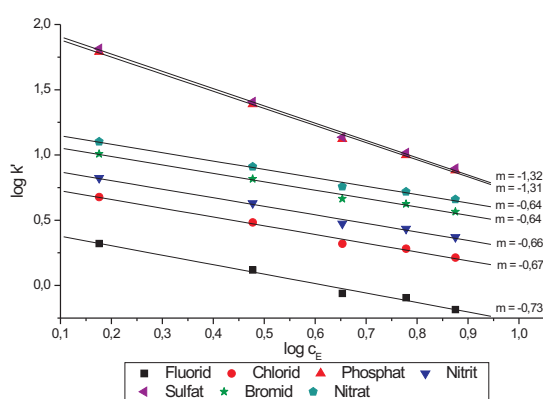


Abbildung 3.5: Graphische Darstellung von Gleichung 3.17 für sieben anorganische Anionen unter Verwendung von Natriumcarbonat (1,5 bis 7,5 mmol l⁻¹) als Elutionsmittel. Anionenaustauschersäule: DR48FSDEMA4 [9].

Da im oben genannten Beispiel Natriumcarbonat als Elutionsmittel zu Einsatz kam, das ein zweifach negativ geladenes Eluentanion liefert, werden für die monovalenten Anionen Steigungen von $m = -0,5$ und für die divalenten Anionen Werte von $m = -1,0$ erwartet. Unter den gewählten chromatographischen Bedingungen zählt neben Sulfat auch Phosphat zu den divalenten Anionen, da es als Hydrogenphosphat vorliegt. Die aus der doppeltlogarithmischen Auftragung des Retentionsfaktors gegen die Eluentkonzentrationen resultierten Steigungen m (siehe Abbildung 3.5) zeigen, dass die Steigungen der divalenten Anionen Sulfat und Phosphat doppelt so groß sind wie die der monovalenten Anionen. Diese Werte verdeutlichen, dass die Retention der untersuchten Anionen vorwiegend auf elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Analytionen und der stationären Phase zurückzuführen ist. Mit Ausnahme von Fluorid liegen die ermittelten Steigungen der monovalenten Anionen im Mittel bei $-0,65$ und die der divalenten Anionen bei $-1,3$. Sie erfüllen damit näherungsweise die entsprechenden Erwartungswerte. Da Fluorid im Vergleich zu den übrigen Analytionen eine nur gering ausgeprägte Wechselwirkung mit der stationären Phase erfährt, weicht seine Steigung mit $-0,73$ signifikant von denen der anderen Anionen ab.

Die Gleichung 3.17 gilt allerdings lediglich bei Verwendung eines niederkapazitiven Austauschers und gering konzentrierten Eluenten. Bei Variation der Kapazität Q unter gleichen Bedingungen lautet die Formel:

$$\log k'_A = C_2 + \frac{x}{y} \log \frac{Q}{y} \quad (3.18)$$

Die Geraden, welche aus der Auftragung der Gleichung 3.18 hervorgehen, besitzen im Vergleich zur Auftragung in Abbildung 3.5 eine positive Steigung. Bei chromatographischen Untersuchungen zur Variation der Austauscherkapazität Q zeigte sich, dass sowohl der Retentionsfaktor als auch die Selektivitätskoeffizienten nicht unabhängig von der Kapazität des Austauschers betrachtet werden können und damit zur Optimierung von Trennproblemen neben der Eluentkonzentration $c(E_M^{y-})$ die Kapazität berücksichtigt werden muss.

Das Retentionsmodell für monoanionische Eluenten gilt nur bei Anwesenheit eines Analytions. Wenn weitere Analytionen B^{z-} um die vorhandenen Austauscherplätze konkurrieren, ergibt sich für den Selektivitätsfaktor $\alpha_{A,B}$:

$$\alpha_{A,B} = \frac{k'_A}{k'_B} = \frac{c(A_S^{x-}) \cdot c(B_M^{z-})}{c(A_M^{x-}) \cdot c(B_S^{z-})} \quad (3.19)$$

Nach Umformen werden folgende Beziehungen erhalten:

$$\log \alpha_{A,B} = \frac{1}{z} \cdot \log K_{A,B} + \frac{x-z}{z} \cdot \log \left(\frac{k'_B V_M}{V_S} \right) \quad (3.20)$$

$$\log \alpha_{A,B} = \frac{1}{x} \cdot \log K_{A,B} + \frac{x-z}{z} \cdot \log \left(\frac{k'_A V_M}{V_S} \right) \quad (3.21)$$

Beide Gleichungen vereinfachen sich für Analyten gleicher Ladung ($x = z$) zu:

$$\log \alpha_{A,B} = \frac{1}{z} \cdot \log K_{A,B} \quad (3.22)$$

Daraus ergibt sich, dass der Selektivitätsfaktor $\alpha_{A,B}$ ausschließlich eine Funktion der Ladung und des Selektivitätskoeffizienten $K_{A,B}$ ist und bei konstantem Selektivitätskoeffizient weder von der Eluentkonzentration $c(E_M^{y-})$ noch von der chemischen Beschaffenheit des Eluentanions abhängt. Anzumerken ist hier allerdings, dass zwei identisch geladene Analyten dennoch unterschiedliche Eigenschaften wie Hydratation oder Polarisierbarkeit aufweisen können.

Wenn die Analyten A und B unterschiedliche Ladungen aufweisen, ist der Selektivitätsfaktor $\alpha_{A,B}$ abhängig vom Retentionsfaktor k' eines der beiden Analyten und die beiden Retentionsfaktoren k'_A und k'_B sind nicht unabhängig voneinander.

3.6 Die Thermodynamik des Ionenaustausches

Das Retentionsmodell basiert ausschließlich auf der Betrachtung des reinen Ionenaustauschprozesses, während sekundäre Wechselwirkungen vernachlässigt werden. In der Praxis werden jedoch neben dem Ionenaustausch zusätzliche nicht-ionische Wechselwirkungen der Analyten mit der stationären Phase beobachtet. Dabei spielt vor allem die Adsorption eine bedeutende Rolle.

Bei Verwendung stationärer Phasen auf Basis organischer Polymere mit aromatischen Grundgerüsten beobachtet man insbesondere für ionische Analyten mit aromatischen oder olefinischen Resten eine Überlagerung des Ionenaustauschprozesses mit zusätzlich stattfindenden Sorptionswechselwirkungen, welche durch π - π -Wechselwirkungen zwischen den unpolaren Resten der Analyten und dem ebenfalls unpolaren Trägermaterial hervorgerufen werden können. Dies äußert sich häufig durch mitunter extreme Abweichungen von der idealen Signalsymmetrie. Der Effekt ist besonders stark bei den leicht polarisierbaren anorganischen und organischen Ionen ausgeprägt. Als Beispiele seien hier die anorganischen Anionen Bromid und Nitrat genannt, die sehr sensitiv auf die Beschaffenheit des Grundmaterials ansprechen und oft ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Peaktailing aufweisen. Diese Eigenschaft kann dennoch dazu genutzt werden, beide Anionen durch nicht-ionische Wechselwirkungen an einer stationären Phase zu trennen. Wird dem Eluenten ein Modifier wie *p*-Cyanophenol zugesetzt, der in der Lage ist, Adsorptionsplätze am Trägermaterial zu blockieren, beobachtet man eine Coelution von Bromid und Nitrat bei identischer Austauschfunktion [11]. Noch stärker kommt der Sorptionseffekt bei Perchlorat zum Tragen, das häufig als Eluentzusatz dient, um Adsorptionseffekte der zu trennenden leicht polarisierbaren Ionen zu unterbinden. Substanzen, die zu einer solchen Adsorption befähigt sind, können sich an der unpolaren stationären Phase anlagern und somit selbst als Austauschergruppe fungieren [22]. Auch in der vorliegenden Arbeit wird gezeigt werden, dass

Verbindungen, die ausschließlich durch hydrophobe Wechselwirkungen am aromatischen Trägermaterial gebunden sind, als Ionenaustauscher Anwendung finden.

Derartige Adsorptionseffekte lassen sich auch aus thermodynamischer Sicht erklären, wobei zwischen ionischen und nicht-ionischen Wechselwirkungen unterschieden werden muss. Auf den nicht-ionischen Beitrag bezieht sich folgende Gleichung, nach der für den Retentionsfaktor k' einer Substanz i gilt:

$$k'_i = \frac{t_{ms}^i - t_m^i}{t_m^i} \quad (3.23)$$

Demnach steht der Retentionsfaktor in direktem Zusammenhang mit dem Verteilungskoeffizienten K und somit ebenfalls mit den thermodynamischen Größen $\Delta H_{m \rightarrow s}$ und $\Delta S_{m \rightarrow s}$. Dabei steht der Index $m \rightarrow s$ für den Übergang von der mobilen zur stationären Phase.

$$k'_i = K_i \cdot \Phi = K_i \cdot \frac{v_{stat}}{v_{mob}} \quad (3.24)$$

Als Φ wird hier das Phasenvolumenverhältnis bezeichnet, während v_{stat} das Volumen der stationären Phase und v_{mob} das Volumen der mobilen Phase darstellt. Die Retention eines Analyten A kann thermodynamisch als Funktion des Phasenvolumenverhältnisses Φ und der freien Adsorptionseenthalpie $\Delta G_{m \rightarrow s}(A)$ beschrieben werden:

$$\ln k' = -\frac{\Delta G_{m \rightarrow s}(A)}{RT} + \ln \Phi \quad (3.25)$$

Wenn der Analyt A ein Glied einer homologen Reihe ist, gilt:

$$\Delta G_{m \rightarrow s} = \Delta G_{m \rightarrow s}^* + \Delta \Delta G_{m \rightarrow s} \cdot n \quad (3.26)$$

$\Delta \Delta G_{m \rightarrow s}$ ist hier die Änderung der freien Adsorptionseenthalpie pro Wachstumsschritt der Reihe, während $\Delta G_{m \rightarrow s}^*$ die Nichtlinearität von $\Delta G_{m \rightarrow s}$ mit n bei den kleinsten Gliedern einer Reihe und zusätzlich den Anteil der funktionellen Gruppe berücksichtigt. Für den natürlichen Logarithmus des Retentionsfaktors k' folgt:

$$\ln k' = -\frac{\Delta G_{m \rightarrow s}}{RT} + \ln \Phi - \frac{\Delta \Delta G_{m \rightarrow s}}{RT} \cdot n \quad (3.27)$$

Bei Auftragung von $\ln k'$ als Funktion von n zeigt sich für jede Homologe eine lineare Abhängigkeit gemäß der Geradengleichung:

$$\ln k' = a + b \cdot n \quad (3.28)$$

Durch Einbeziehen der Gleichung 3.27 folgt für den Achsenabschnitt a und der Steigung b der Geraden:

$$a = -\frac{\Delta G_{m \rightarrow s}}{RT} + \ln \Phi \quad (3.29)$$

$$b = -\frac{\Delta \Delta G_{m \rightarrow s}}{RT} \quad (3.30)$$

Unter Berücksichtigung folgender allgemein gültiger Beziehung

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (3.31)$$

ergibt sich für a und b :

$$a = -\frac{\Delta H_{m \rightarrow s}^*}{RT} + \frac{\Delta S_{m \rightarrow s}^*}{R} + \ln \Phi \quad (3.32)$$

$$b = -\frac{\Delta \Delta H_{m \rightarrow s}^*}{RT} + \frac{\Delta \Delta S_{m \rightarrow s}^*}{R} \quad (3.33)$$

und für den natürlichen Logarithmus des Retentionsfaktors k' gilt dann:

$$\ln k' = -\frac{\Delta H_{m \rightarrow s}^*}{RT} + \frac{\Delta S_{m \rightarrow s}^*}{R} - \left(\frac{\Delta \Delta H_{m \rightarrow s}^*}{RT} - \frac{\Delta \Delta S_{m \rightarrow s}^*}{R} \right) \cdot n + \ln \Phi \quad (3.34)$$

Der Wert für $\ln k'$ ist als chromatographischer Parameter verfügbar, und die Adsorptionsenthalpie $\Delta H_{m \rightarrow s}$ kann aus temperaturabhängigen Messungen ermittelt werden. Um die Sorptionsentropie $\Delta S_{m \rightarrow s}$ zu berechnen, muss jedoch das Phasenvolumenverhältnis Φ bekannt sein.

Das Retentionsmodell von *Möckel* [23], welches die Retention an Umkehrphasen der HPLC beschreibt, kann nicht auf die Ionenchromatographie übertragen werden. Auch die publizierten Ansätze [24, 25] zur Beschreibung von Adsorptionseffekten an Gas-Flüssig sowie Flüssig-Fest-Grenzflächen gelten hier nicht vollständig.

Wenn der Einfluss der Säulentemperatur T auf die Retentionsfaktoren ausgewählter anorganischer Anionen untersucht wird, lassen sich Übereinstimmungen mit der HPLC beobachten. Werden die Ergebnisse der einzelnen Messungen in einem *van't Hoff*-Plot aufgetragen, resultieren für Bromid und Nitrat lineare Abhängigkeiten mit einer Steigung ungleich null, während für die Analyten Fluorid, Chlorid, Nitrit, Phosphat und Sulfat konstante Werte erhalten werden [11]. Über folgende Beziehung lassen sich aus der Steigung b der Geraden die jeweiligen Sorptionsenthalpien $\Delta H_{m \rightarrow s}$ errechnen:

$$b = -\frac{\Delta H_{m \rightarrow s}}{R} \quad (3.35)$$

Die so ermittelten Werte für die genannten anorganischen Anionen liegen in der gleichen Größenordnung wie die von *Möckel* gefundenen Beträge. Die üblicherweise aus dem Achsenabschnitt a zu berechnende Adsorptionsentropie $\Delta S_{m \rightarrow s}$, kann aufgrund des unbekanntes Phasenvolumenverhältnisses Φ nicht berechnet werden.

3.7 Die Ionenaustauschkapazität Q

Die Ionenaustauschkapazität Q eines Materials stellt sowohl in der Anwendung der Ionenchromatographie als auch in der Charakterisierung neu entwickelter Trennsäulen eine bedeutende Einflussgröße dar. Wie in Abschnitt 3.5 auf Seite 26 erwähnt, bestimmt die Kapazität des gewählten Ionenaustauschers neben den Retentionsfaktoren auch die Selektivitätskoeffizienten der zu trennenden Analyten.

Sie ist ein Maß für die Anzahl der funktionellen Gruppen (Austauschergruppen) auf der stationären Phase, welches in der Regel pro Gramm trockenen Materials in Mikromol ($\mu\text{mol g}^{-1}$) oder in Mikroequivalenten ($\mu\text{equiv g}^{-1}$) angegeben wird. Ionenaustauscher können in verschiedene Kapazitätsstufen eingeteilt werden, wobei die klassischen Austauscherharze (Tabelle 3.1) eine höhere Kapazität besitzen als die für analytische Zwecke eingesetzten Anionenaustauscher (Tabelle 3.2). Die Kapazitäten für Anionentrennsäulen werden ebenfalls häufig in Mikromol oder Mikroequivalenten pro Säule angegeben.

Grundsätzlich muss zwischen der so genannten statischen (Q_{gesamt}) und der dynamischen (Q_{effektiv}) Austauschkapazität differenziert werden, die wiederum unterschiedliche Methoden der Kapazitätsbestimmung mit sich bringen. Beide Kapazitäten haben einen direkten Einfluss auf Retentionszeiten der Analytionen. Als statische Kapazität wird die Gesamtzahl aller funktionellen Gruppen an der stationären Phase bezeichnet, während die dynamische Kapazität lediglich die während eines chromatographischen Prozesses zur Verfügung stehenden funktionellen Gruppen erfasst. Der Wert für die statische Kapazität ist stets höher als der für die dynamische Kapazität.

Tabelle 3.1: Einteilung von Kapazitäten für klassische Austauscherharze.

| Klasse | Kapazität Q |
|------------------------|---------------------------------|
| Niederkapazitive Harze | $Q < 100 \mu\text{mol g}^{-1}$ |
| Mittelkapazitive Harze | $Q < 1000 \mu\text{mol g}^{-1}$ |
| Hochkapazitive Harze | $Q > 1000 \mu\text{mol g}^{-1}$ |

Tabelle 3.2: Einteilung von Kapazitäten für Anionentrennsäulen.

| Klasse | Kapazität Q |
|-------------------------|--|
| Niederkapazitive Säulen | $Q < 100 \mu\text{mol Säule}^{-1}$ |
| Mittelkapazitive Säulen | $100 < Q < 200 \mu\text{mol Säule}^{-1}$ |
| Hochkapazitive Säulen | $Q > 200 \mu\text{mol Säule}^{-1}$ |

Die statische Kapazität eines Anionenaustauschers wird üblicherweise über die Elementaranalyse bestimmt. Da in der Anionen chromatographie im Allgemeinen funktionelle Gruppen auf Stickstoffbasis zum Einsatz kommen und das Grundmaterial frei von Stickstoff ist, kann aus dem Massenanteil des Elementes auf die Anzahl der funktionellen Gruppen geschlossen werden.

Die Bestimmung der dynamischen Kapazität kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen. Die dabei bevorzugte Methode ist die volumetrische bzw. titrimetrische Bestimmung, bei der zunächst eine chloridhaltige Lösung über die Trennsäule gefördert wird um die Austauscherplätze mit Chloridionen

zu besetzen. Nach Spülen der Säule mit Reinstwasser werden die Chloridionen durch Konkurrenzionen verdrängt und damit eluiert. Der Chloridgehalt im Eluat wird anschließend durch eine potentiometrische Titration mit einer Silbernitratlösung bestimmt. In Abschnitt 10.12.5 auf Seite 279 ist die Bestimmung der dynamischen Kapazität eines Anionenaustauschers mit Hilfe des Verdrängungsverfahrens detailliert beschrieben.

Die zweite Möglichkeit zur Bestimmung der dynamischen Kapazität ist die Ermittlung der Retentionsfaktoren. Dazu werden die Retentionsfaktoren eines einfachen anorganischen Anions auf den zu untersuchenden Trennsäulen bestimmt und miteinander verglichen. Zulässig ist ein derartiger Vergleich jedoch nur, wenn die einzelnen Säulen auf dem gleichen Herstellungsprozess basieren. Die Methode erlaubt zwar ein schnelles Abschätzen der Kapazität, jedoch sollten die Werte mit einer volumetrischen bzw. titrimetrischen Bestimmung fundiert werden.

Sowohl die statische als auch die dynamische Austauschkapazität gibt keinen Aufschluss über die lokale Kapazität Q_{lokal} eines Ionenaustauschers. Diese beschreibt die Dichte oder Verteilung der einzelnen funktionellen Gruppen auf der stationären Phase und hat einen maßgeblichen Einfluss auf die Selektivitätskoeffizienten der Analytione. Zwei Austauscher können bei identischer Gesamtkapazität dennoch unterschiedliche lokale Kapazitäten aufweisen. Die so genannten agglomerierten Ionenaustauscher bestehen aus hochkapazitiven Latexpartikeln, die auf der Oberfläche des Trägermaterials fixiert sind. Sie besitzen eine hohe lokale Ladungsdichte und damit eine höhere lokale Austauschkapazität als oberflächenfunktionalisierte Austauscher, deren funktionelle Gruppen sowohl an der Oberfläche und in den Poren der Trägermaterialpartikel verteilt sind. Auch oberflächenfunktionalisierte Austauscher können aufgrund ihrer differenzierten Herstellungsprozesse verschiedene lokale Kapazitäten aufweisen. In Abbildung 3.6 wird dieser Effekt schematisch verdeutlicht. Durch die unterschiedliche Anordnung funktioneller Gruppen auf den stationären Phasen werden die Analyten unterschiedlich stark retardiert und damit hat die lokale Austauscherkapazität einen erheblichen Einfluss auf die Selektivität von Ionenaustauschern.

Multivalente Anionen sollten besonders sensitiv auf Änderungen in der lokalen Kapazität eines Anionenaustauschers ansprechen, denn um eine Elektroneutralität zu erreichen ist hier eine elektrostatische Wechselwirkung mit mehreren monovalenten Austauscherfunktionen erforderlich. Bietet ein mit monovalenten Austauschergruppen funktionalisierter Polymerpartikel eine nur geringe lokale Kapazität, erfährt ein multivalentes Anion eine vergleichsweise schwache Retention. Ein Polymerpartikel mit hoher lokaler Austauschkapazität hingegen stellt eine höhere Anzahl monovalenter Austauscherfunktionen in der unmittelbaren Umgebung zur Verfügung, sodass ein multivalentes Anion hier deutlich stärker retardiert wird.

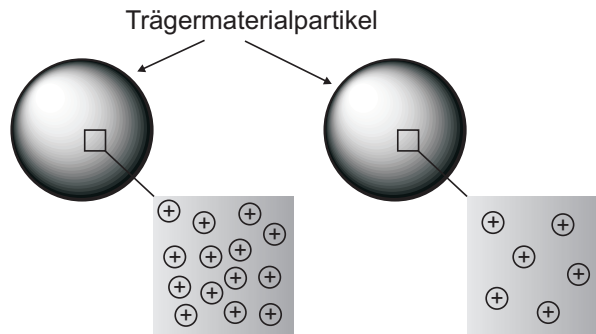


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der lokalen Kapazität zweier oberflächenfunktionalisierter Anionenaustauscher. Links: Austauscher mit hoher Q_{lokal} . Rechts: Austauscher mit geringer Q_{lokal} .

3.8 Aufbau und Klassifizierung stationärer Phasen für die Ionenaustauschchromatographie

Ein Ionenaustauscher besteht in der Regel aus Trägermaterialpartikeln, an denen geeignete funktionelle Gruppen über verbrückende Abstandsgruppen (Spacer) fixiert sind. Abbildung 3.8 zeigt den schematischen Aufbau eines Anionenaustauschers. Die unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften von Trägermaterial und Austauschergruppe machen den Einsatz eines Spacers unumgänglich. Dieser dient dabei zur Abschirmung des Grundmaterials, um ungewollte Adsorptionswechselwirkungen zwischen Analytationen und der stationären Phase zu verhindern.

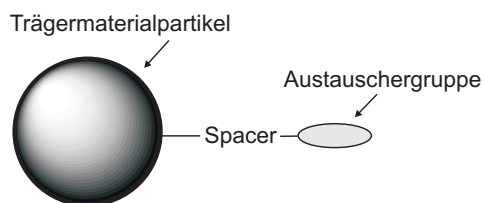


Abbildung 3.7: Prinzipieller Aufbau eines Anionenaustauschers.

Neben der Spacerlänge und der Beschaffenheit der funktionellen Gruppen hat das Trägermaterial einen gravierenden Einfluss auf die Trenneigenschaften eines Anionenaustauschers. Als stationäre Phasen für die Anionenchromatographie eignen sich eine Reihe von Materialien, die sich sowohl in Aufbau als auch in chemischer Beschaffenheit mitunter stark unterscheiden. Abbildung 3.8 zeigt eine Übersicht gebräuchlicher stationärer Phasen für die Anionenchromatographie.

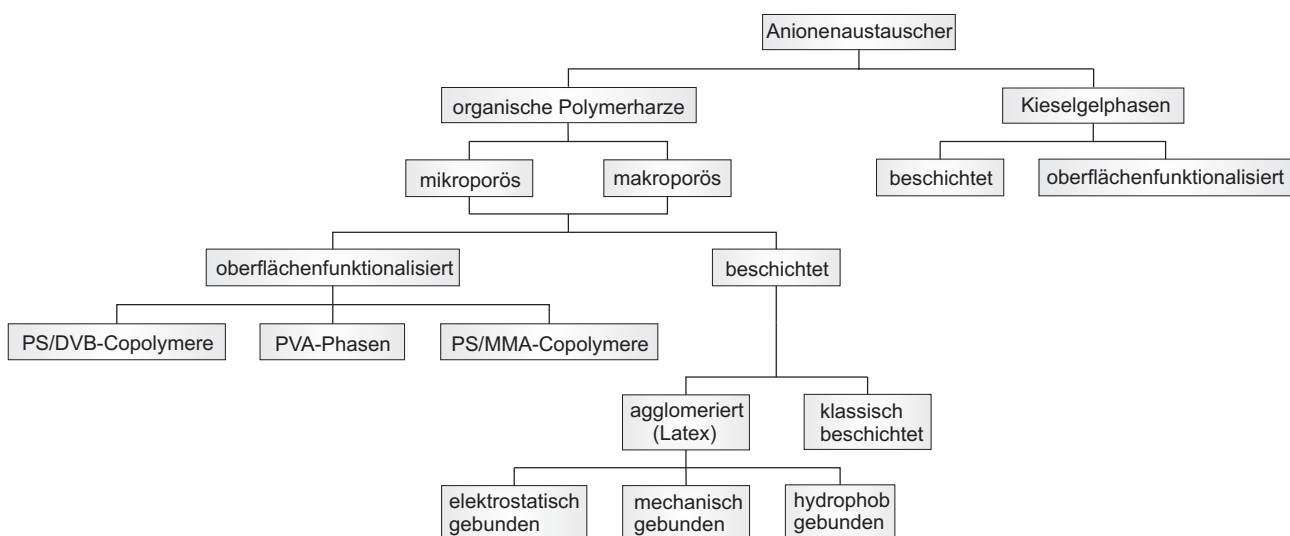


Abbildung 3.8: Klassifizierung handelsüblicher stationärer Phasen für die Anionenchromatographie, nach [19].

Kieselgelphasen, die heute kaum noch als Grundmaterialien zum Einsatz in der Ionenchromatographie dienen, sondern hauptsächlich in der klassischen HPLC Verwendung finden, wurden durch organische Polymerharze ersetzt. Dabei handelt es sich meist um Polystyrol/Divinylbenzol-Copolymere (PS/DVB-Copolymere) oder Divinylbenzol/Methylmethacrylat-Copolymere (DVB/MMA-Copolymere). Materialien dieser Art zeichnen sich im Vergleich zu Kieselgelphasen durch eine hohe pH-Stabilität (pH 0 – 14) aus, sodass der Einsatz eines solchen Anionenaustauschers den Betrieb mit Eluenten in extremen pH-Bereichen toleriert. Ihre Porosität und hohe mechanische Stabilität rührt von der Quervernetzung mit Divinylbenzol her, wobei der Grad der Quervernetzung üblicherweise als „Prozent Quervernetzung“ angegeben wird. Je höher der Quervernetzeranteil, desto mechanisch stabiler ist das Material. In der Klasse der organischen Polymerharze unterscheidet man zwischen oberflächenfunktionalisierten und pellikularen Anionenaustauschern. Abbildung 3.9 zeigt den Aufbau eines oberflächenfunktionalisierten Trägermaterialpartikels. Hier sind die Austauschergruppen direkt auf der Oberfläche und in den Poren des Polymers fixiert, während pellikulare Austauscher aus kleinen oberflächenfunktionalisierten Partikeln bestehen, die ihrerseits an Trägermaterialpartikel gebunden sind. Diese Anbindung kann elektrostatisch, mechanisch oder durch hydrophobe Wechselwirkung erfolgen. Die Partikel eines Polymerharzes besitzen weder eine ideal glatte Oberfläche noch sind sie unporös. In der Regel sind sie mit Poren unterschiedlicher Größe durchzogen. Bei Poren kleiner 2 nm handelt es sich um ein mikroporöses Material, während Poren über 50 nm als Makroporen bezeichnet werden. In Abbildung 3.10 ist der Aufbau zweier pellikularer Trägermaterialien unterschiedlicher Porosität dargestellt. Aufgrund ihrer pellikularen Struktur, die den Analytionen sehr kurze Diffusionswege zu den Austauschergruppen ermöglicht,

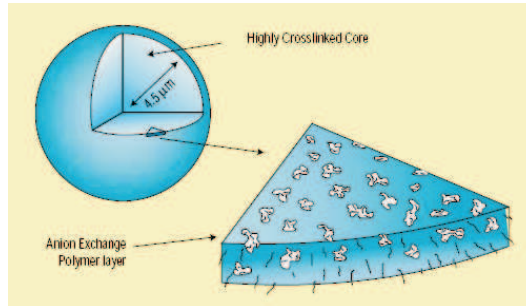


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung eines oberflächenfunktionalisierten Trägermaterialpartikels [26].

weisen Austauscher dieser Art eine besonders hohe chromatographische Effizienz auf [19].

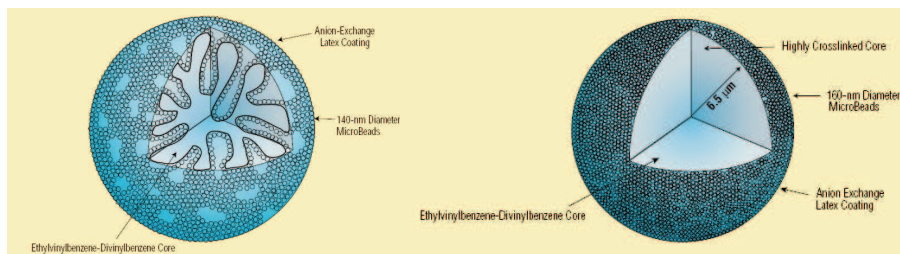


Abbildung 3.10: Aufbau eines makroporösen (links) und mikroporösen (rechts) pellicularen Ionenaustauschers [27].

3.9 Kommerziell erhältliche stationäre Phasen für die Anionenchromatographie

3.9.1 Polystyrol/Divinylbenzol-Trägermaterialien

Stationäre Phasen auf Basis von Polystyrol/Divinylbenzol-Copolymeren sind die am häufigsten verwendeten Materialien in der Ionenchromatographie. Divinylbenzol dient hier als Quervernetzer, sodass das Copolymer die nötige mechanische Stabilität erhält. Die beiden freien Doppelbindungen des Divinylbenzols vernetzen jeweils zwei Polystyrolketten miteinander, sodass ein Netzwerk wie in Abbildung 3.11 gezeigt entsteht. Copolymere mit einem Quervernetzungsgrad unter 2% besitzen nicht mehr die erforderliche mechanische Stabilität und neigen zu extremen Schrumpfungsprozessen und Quellverhalten. Die meisten handelsüblichen Harze sind mit 55% DVB quervernetzt. Ihre hohe pH-Stabilität erlaubt selbst die Trennung von Kohlenhydraten, die für gewöhnlich nicht in ionischer

Form vorliegen und demnach zunächst durch einen hinreichend alkalischen Eluenten in diese Form überführt werden müssen.

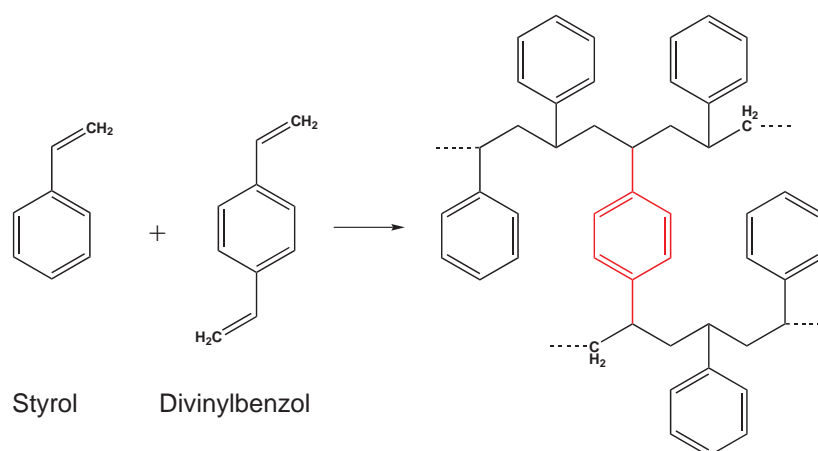


Abbildung 3.11: Darstellung eines Polystyrol/Divinylbenzol-Netzwerkes mit farblich gekennzeichnetem DVB-Anteil.

Im Jahre 1984 brachte die Firma Hamilton (Reno, USA) einen Anionenaustauscher auf Basis eines PS/DVB-Copolymers auf den Markt. Der mit Trimethylamin funktionalisierte Austauscher wird bis dato unter dem Handelsnamen PRP-X100 verkauft [28, 29]. Der Einsatz dieser Säule erlaubt die Trennung sieben ausgewählter Anionen innerhalb kurzer Zeit unter Verwendung von Natriumbenzoat als Eluenten. Die sphärischen Partikel des Trägermaterials besitzen einen Durchmesser von 10 μm . Die Weiterentwicklungen des Anionenaustauschers werden unter dem Namen PRP-X110 und PRP-X110S vermarktet. Diese bestehen im Vergleich zur PRP-X100 aus kleineren Trägermaterialpartikeln (7 μm), wobei die Beschaffenheit der funktionellen Gruppe nicht verändert wurde. Der Austauscher PRP-X110 eignet sich sowohl in Verbindung mit der indirekten UV- als auch mit der Leitfähigkeitsdetektion, während PRP-X110S in Systemen mit supprimierter Leitfähigkeitsdetektion Anwendung finden. Zwei der PRP-X100 ähnlichen Phasen wurden von der Firma Sycam (Gilchig, Deutschland) unter den Handelsnamen LCA A01 und LCA A04 vertrieben. Erstgenannte zeigte im Vergleich zur PRP-X100 eine veränderte Elutionsreihenfolge und wurde mit einem Eluentengemisch aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat betrieben. Die Besonderheit des Austauschers LCA A04 war die späte Elution von Bromid und Nitrat, die stärker als Sulfat auf der stationären Phase retardiert wurden. Als nachteilig erwies sich die Bestimmung von Fluorid, welches unter Standardbedingungen im Totvolumen des Systems eluierte und so die Bestimmung in komplexen Matrices unmöglich machte.

Das Problem wurde gelöst als die Trennsäule ExcelPak ICS-A23 von der Firma Yokogawa (Tokyo, Japan) auf den Markt kam. Die stationäre Phase wurde zum Einsatz in der supprimierten Leitfähigkeitsdetektion unter Verwendung von carbonathaltigen Eluenten entwickelt. Damit wurde eine gut

aufgelöste Trennung von sieben Anionen in weniger als zehn Minuten mit einer stärkeren Retention von Fluorid möglich. Die Säule wird ausschließlich in Japan vermarktet, jedoch sind ähnliche stationäre Phasen von der Firma Sarasep (Santa Clara, USA) unter den Handelsnamen AN1, AN2 und AN300 auch weltweit erhältlich.

Der Hersteller Phenomenex (Torrance, USA) bietet mit der Anionenaustauschersäule StarIon A300 IC eine Lösung für den Betrieb in der suppressierten Leitfähigkeitsdetektion an, die sowohl die Trennung sämtlicher anorganischer als auch einiger organischer Anionen erlaubt. Als Eluent kann reines Natriumcarbonat oder ein Gemisch aus Natriumcarbonat/Natriumhydrogencarbonat verwendet werden. Die Austauschkapazität der Säule beträgt $47 \mu\text{equiv}$ bei einer Dimension von $100 \times 4,6 \text{ mm}$. Eine hochkapazitive Variante des gleichen Austauschertyps ist unter der Bezeichnung StarIon A300 HC kommerziell erhältlich. Mit einer Kapazität von $164 \mu\text{equiv}$ bei einem größeren Innendurchmesser des Säulenkörpers wird ebenfalls die Bestimmung von Bromat in Proben mit hoher Ionenstärke ermöglicht.

Für Standardanwendungen der Anionenchromatographie eignen sich die Austauscher Metrosep A Supp 15 und A Supp 16 von der Firma Metrohm (Herisau, Schweiz). Die Partikel des PS/DVB-Copolymers beider Austauscher tragen quartäre Ammoniumfunktionen und besitzen einen Durchmesser von $4,5 \mu\text{m}$. Die beiden Säulen unterscheiden sich lediglich in ihrer Austauschkapazität. Während die Metrosep A Supp 16 für Anwendungen empfohlen wird, die hohe Kapazitäten erfordern ($200 \mu\text{equiv}$ bei $250 \times 4 \text{ mm}$), eignet sich die niederkapazitive Variante A Supp 15 ($100 \mu\text{equiv}$ bei $250 \times 4 \text{ mm}$) für schnelle Trennungen einfacher Anionen. Beide Säulen können sowohl mit Natriumcarbonat als auch mit Natriumhydroxid als Eluenten betrieben werden.

Tabelle 3.3 zeigt eine Auswahl der gegenwärtig kommerziell erhältlichen Anionenaustauschersäulen auf Basis von Polystyrol/Divinylbenzol-Copolymeren.

Tabelle 3.3: Übersicht kommerziell erhältlicher Anionentrennsäulen auf Basis von Polystyrol/Divinylbenzol-Trägermaterialien.

| Hersteller & Bezeichnung | Phase | ∅ Partikel / μm | Kapazität / $\mu\text{equiv Säule}^{-1}$ | Anwendung |
|----------------------------|--------------------------------------|----------------------------|--|---|
| Hamilton PRP-X100 | PS/DVB aminiert mit Trimethylamin | 10,0 | n.a. | anorgan. Anionen |
| Hamilton PRP-X110 | PS/DVB aminiert mit Trimethylamin | 7,0 | n.a. | anorgan. und organ. Anionen, LF- und UV-Detektion |
| Hamilton PRP-X110S | PS/DVB aminiert mit Trimethylamin | 7,0 | n.a. | anorgan. und organ. Anionen, LF-Detektion |
| Phenomenex StarIon A300 IC | PS/DVB mit quartären Ammoniumgruppen | 7,0 | 47 (100x4,6 mm) | anorgan. und organ. Anionen |
| Phenomenex StarIon A300 HC | PS/DVB mit quartären Ammoniumgruppen | 7,0 | 164 (100x10,0 mm) | hochkapazitive Variante der StarIon A300 IC |
| Metrohm Metrosep A Supp 15 | PS/DVB mit quartären Ammoniumgruppen | 4,5 | 100 (250x4,0 mm) | anorgan. Anionen |
| Metrohm Metrosep A Supp 16 | PS/DVB mit quartären Ammoniumgruppen | 4,5 | 200 (250x4,0 mm) | hochkapazitive Variante der Metrosep A Supp 15 |

3.9.2 Ethylvinylbenzol/Divinylbenzol-Trägermaterialien

Stationäre Phasen auf Basis von Ethylvinylbenzol/Divinylbenzol (EVB/DVB) werden hauptsächlich von der Firma Dionex (Sunnyvale, USA) angeboten. Mit der universell einsetzbaren Anionentrennsäule IonPac AS14 wird neben einer deutlichen Trennung von Fluorid und Totvolumensignal eine hohe Auflösung zwischen Fluorid, Acetat und Formiat erzielt [30]. Damit stellt sie eine Weiterentwicklung des pellicularen Latexaustauschers IonPac AS12A dar [31]. Die Phase besteht aus einem mit 55% Divinylbenzol quervernetzten Ethylvinylbenzol. Als funktionelle Gruppen kommen hier drei verschiedene Monomere zum Einsatz, deren chemische Eigenschaften maßgeblich zur Selektivität des Austauschers beitragen. Durch Variation ihrer Verhältnisse zueinander kann die Selektivität beliebig gesteuert werden. Eine kontrollierte Schichtdicke begünstigt einen schnellen Massentransfer sowie eine hohe chromatographische Effizienz. Die funktionellen Gruppen sind durch Pfropfen (engl. *grafting*) kovalent an der Oberfläche der 9 μm großen Trägermaterialpartikel gebunden. Diese Methode hat sich seit 30 Jahren in der Entwicklung stationärer Phasen etabliert, wobei G. Schomburg im Jahre 1987 mit polymerbeschichteten Kieselgelphasen zur simultanen Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallionen in der Kationenchromatographie große Erfolge erzielte [32]. Mit einer Austauschkapazität von 65 μequiv bei einer Säulendimension von 250 x 4 mm erlaubt die IonPac AS14 zusätzlich die Analyse von Proben mit sehr unterschiedlichen Konzentrationverhältnissen der Analyt-anionen. Als Eluent wird ein Gemisch aus Natriumcarbonat/Natriumhydrogencarbonat empfohlen.

Mit dem Nachfolger IonPac AS14A brachte Dionex ein Material mit einer reduzierten Partikelgröße von 5 μm auf den Markt [33]. Neben kürzeren Analysenzeiten konnte mit der AS14A auch eine höhere Empfindlichkeit erzielt werden.

Auf dem gleichen Trägermaterial basiert die IonPac AS15, die eine Weiterentwicklung des pellicularen Austauschers IonPac AS11-HC darstellt [26]. Sie wird zur Trennung von Fluorid, Glycolsäure, Essigsäure und Ameisensäure unter Verwendung von Hydroxideluenten eingesetzt. Die starke Hydrophobie ihrer Austauschergruppen bewirkt eine Selektivitätsänderung, sodass in diesem Fall Bromid und Nitrat aufgrund von Sorptionswechselwirkungen zwischen Sulfat und Phosphat eluieren. Mit einer Austauschkapazität von 225 μequiv bei einer Säulendimension von 250 x 4,0 mm müssen lange Analysenzeiten in Kauf genommen werden, wobei jedoch die isokratische Trennung einfacher anorganischer Anionen gegeben ist.

Kürzlich brachte der Hersteller Dionex eine neue Generation von Anionenaustauschern dieser Sparte auf den Markt. Das Trägermaterial wird hier durch wiederholte Polykondensationsreaktionen mit funktionellen Gruppen beschichtet (engl. *coating*) [34]. Das oberflächensulfonierte Grundmaterial ist mit 55% DVB quervernetzt, sodass eine erste Schicht kationischer Abstandsgruppen über elektrostatische Wechselwirkung gebunden werden kann. Diese Schicht entsteht aus Polykondensationsreaktionen zwischen Amino- und Epoxy-Verbindungen, deren gezielte Wahl die Trenneigenschaften des resultierenden Austauschers beeinflussen. Nach der ersten elektrostatisch fixierten Schicht wird stets eine zweite Schicht kovalent gebunden, was ebenfalls durch Polykondensation erfolgt. Die Aminfunktionen der ersten Schicht reagieren hier mit Epoxy-Resten einer zweiten Amin/Epoxy-Schicht. Diese Technik erlaubt es, beliebig viele Schichten auf dem Trägermaterial wachsen zu lassen. Je nach Wahl der einzelnen Verbindungen ist die Möglichkeit zur Verzweigung der einzelnen Schichten gegeben. Durch die Menge an Schichten aus polaren Verbindungen erhält der Austauscher erstens einen sehr hydrophilen Charakter, und zweitens wird die ungewollte Wechselwirkung der Analytanionen mit der Oberfläche des Trägermaterials unterbunden. Diese Funktionalisierungstechnik kann sowohl im herkömmlichen Bulkverfahren als auch als „on column“-Technik durchgeführt werden, in der das Harz in der bereits gepackten Säule mit den funktionellen Gruppen beschichtet wird.

Die erste Trennsäule dieser Art wird unter dem Handelsnamen IonPac AS19 vertrieben [35]. Sie eignet sich zur Analyse anorganischer Anionen und Oxohalogeniden in Trinkwasser und wird in Verbindung mit der suppressierten Leitfähigkeitsdetektion eingesetzt. Um den Anforderungen für die Bestimmung von Bromat im Spurenbereich gerecht zu werden, ist die Austauschkapazität der Säule (250 x 4,0 mm) mit 240 μequiv vergleichsweise hoch. Der Austauscher ist ebenfalls in Form einer Kapillarsäule erhältlich, die in der Dimension 250 x 0,4 mm angeboten wird und so mit einem stark reduzierten Verbrauch an Eluent betrieben werden kann.

Der Nachfolger der IonPac AS19 wird zur Spurenanalytik von Perchlorat in Gewässern eingesetzt und trägt die Bezeichnung IonPac AS20. Mit 310 μequiv (250 x 4,0 mm) übersteigt er die Austauschkapazität der AS19 und erlaubt so die Bestimmung von Perchlorat selbst in Anwesenheit von hohen

Konzentrationen an Chlorid, Sulfat und Carbonat [36]. Betrieben wird die Trennsäule mit Natriumhydroxid als Eluent, und sie ist kompatibel mit der suppressierten Leitfähigkeitsdetektion.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung von Perchlorat im Spurenbereich stellt die Verwendung der IonPac AS21 dar, welche jedoch hauptsächlich in Verbindung mit der MS/MS-Detektion empfohlen wird [37]. Die 7 μm großen Trägermaterialpartikel tragen Funktionen mit ausgeprägter Hydrophilie und unterscheiden sich so von den verwandten Austauschern AS19 und AS20. Eine weitere Trennsäule dieses Typs ist unter dem Handelsnamen IonPac AS24 erhältlich und eignet sich vorwiegend zur Bestimmung von Halogenessigsäuren und Bromat im Trinkwasser in Verbindung mit MS- oder MS/MS-Detektion [38]. Sie trägt ähnlich hydrophile funktionelle Gruppen wie der Austauscher AS21 und wird unter Verwendung von Kaliumhydroxid als Elutionsmittel angeboten.

Zwei weitere Trennsäulen, die ebenfalls zur Generation dieser beschichteten Austauscher gehören, sind unter den Bezeichnungen IonPac AS22 und IonPac AS23 bekannt [39, 40]. Dabei handelt es sich um stationäre Phasen, die mit Carbonat-Eluenten betrieben werden. Die AS22 ermöglicht eine schnelle isokratische Analytik anorganischer Anionen und niedermolekularer organischer Säuren innerhalb von acht Minuten und wird daher als eine Alternative zu den Trennsäulen AS4A-SC, AS12, AS14 und AS14A angeboten. Die Partikel des Trägermaterials besitzen einen Durchmesser von 6,5 μm , und die Austauschkapazität der Säule beträgt 210 μequiv bei einer Dimension von 250 x 4,0 mm. Der Austauscher IonPac AS23 ist eine hochkapazitive Variante der AS22 und dient daher zur isokratischen Trennung von anorganischen Anionen und Oxohalogeniden im Spurenbereich. Realisiert wurde dies durch die Minimierung der Trägermaterialpartikel von 6,5 auf 6,0 μm .

Eine Übersicht kommerziell erhältlicher stationärer Phasen auf Basis von EVB/DVB-Copolymeren ist in Tabelle 3.4 aufgeführt.

3.9.3 Polymethacrylat- und Polyvinylalkoholphasen

Bei Verwendung von Polymethacrylaten (PMA) oder Polyvinylalkoholen (PVA) als Trägermaterialien ist die von vornherein gegebene ausgeprägte Hydrophilie der Polymere ein bedeutender Vorteil gegenüber PS/DVB- oder EVB/DVB-Phasen. Im Gegensatz zu den unpolaren Trägermaterialien, bei denen das Anbringen polarer Komponenten zwingend erforderlich ist, um starke hydrophobe Wechselwirkungen zwischen Analyt und Grundmaterial zu verhindern, bedarf es hier keiner weiteren Einführung hydrophiler Reste. Die geringe pH-Stabilität der PMA- und PVA-Phasen, die keinen Betrieb mit stark basischen Eluenten über pH 12 zulassen, ist jedoch als nachteilig anzusehen.

Im Jahre 1983 stellte die Firma Toyo Soda (Tokyo, Japan) einen mit Methyl-diethylamin oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauscher vor, dessen Grundgerüst aus einem hydrophilen, porösen Methacrylat-Polymer bestand und den die Firma Waters (Massachusetts, USA) heute unter dem Handelsnamen IC Pak Anion vertreibt.

Mit der Anionentrennsäule Polyspher® IC AN-1 vom Hersteller Merck (Darmstadt, Deutschland)

Tabelle 3.4: Ethylvinylbenzol/Divinylbenzol-Anionenaustauscher des Herstellers Dionex (Sunnyvale, USA).

| Bezeichnung | Phase | Ø Partikel / μm | Kapazität / $\mu\text{equiv Säule}^{-1}$ (250 x 4,0 mm) | Anwendung |
|--------------|---|-------------------------------|---|--|
| IonPac AS14 | EVB/DVB mit quartären Ammoniumgruppen | 9,0 | 65 | anorgan. Anionen, speziell Fluorid |
| IonPac AS14A | EVB/DVB mit quartären Ammoniumgruppen | 5,0 | 65 | anorgan. Anionen in in diversen Matrices |
| IonPac AS15 | EVB/DVB mit quartären Ammoniumgruppen | 5,0 / 9,0 | 225 | anorgan. Anionen, niedermolek. organ. Säuren |
| IonPac AS19 | EVB/DVB mit quartären Alkanol-Ammoniumgruppen | 7,5 | 240 | Spurenanalytik von Bromat |
| IonPac AS20 | EVB/DVB mit quartären Alkanol-Ammoniumgruppen | 7,5 | 310 | Spurenanalytik von Perchlorat |
| IonPac AS21 | EVB/DVB mit quartären Alkanol-Ammoniumgruppen | 7,5 | 45 | Spurenanalytik von Perchlorat, MS/MS-Detektion |
| IonPac AS22 | EVB/DVB mit quartären Alkanol-Ammoniumgruppen | 6,5 | 210 | anorgan. Anionen, niedermolek. organ. Säuren |
| IonPac AS23 | EVB/DVB mit quartären Alkanol-Ammoniumgruppen | 6,0 | 320 | Oxohalogenide, anorgan. Anionen |
| IonPac AS24 | EVB/DVB mit quartären Alkanol-Ammoniumgruppen | 7,0 | 140 | Bromat, Halogenessigsäuren, MS-Detektion |

Tabelle 3.5: Kommerziell erhältliche Polymethacrylat- und Polyvinylalkohol-Anionenaustauscher.

| Hersteller & Bezeichnung | Phase | ∅ Partikel / μm | Kapazität / $\mu\text{equiv Säule}^{-1}$ | Dimensionen / mm | Anwendung |
|-------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|--|---|------------------|
| Waters IC Pak Anion | PMA mit quartären Ammoniumgruppen | 10,0 | n.a. | 50x4,6 | anorgan. Anionen |
| Merck Polyspher® IC AN-1 | PMA mit quartären Ammoniumgruppen | 12,0 | n.a. | 100x4,6 | anorgan. Anionen |
| Metrohm Metrosep Anion Dual 2 | PMA mit quartären Ammoniumgruppen | 6,0 | 34 | 75x4,6 | anorgan. Anionen |
| Metrohm Metrosep A Supp 5 | PVA mit quartären Ammoniumgruppen | 5,0 | 107 (250x4,0 mm) | 50x4,0 100x4,0 150x4,0 250x4,0 | anorgan. Anionen |
| Metrohm Metrosep A Supp 7 | PVA mit quartären Ammoniumgruppen | 5,0 | 108 (250x4,0 mm) | 150x4,0 250x4,0 | anorgan. Anionen |

wird innerhalb einer kürzeren Analysenzeit eine ähnliche Selektivität erreicht. Die Polymethacrylatpartikel besitzen hier einen Durchmesser von 12 μm , und der Austauscher eignet sich in erster Linie für die Trennung einfacher anorganischer Anionen unter Verwendung von Phthalsäure, Weinsäure, *p*-Hydroxybenzoesäure, Bor- oder Oxalsäure als Eluenten.

Ein weiterer Anionenaustauscher auf PMA-Basis ist unter der Bezeichnung Metrosep Anion Dual 2 über die Firma Metrohm (Herisau, Schweiz) erhältlich. Standardmäßig wird er mit Phthalsäure ohne chemische Suppression betrieben, jedoch ist auch die Verwendung von Carbonateluents in Verbindung mit der suppressierten Leitfähigkeitsdetektion möglich. Die Trennsäule zeichnet sich vor allem durch eine gute Abtrennung des Fluorids vom Totvolumensignal wie auch von Acetat und Formiat aus, jedoch müssen dabei vergleichsweise lange Analysenzeiten in Kauf genommen werden.

Auch Anionenaustauscher auf Basis von Polyvinylalkohol sind über die Firma Metrohm erhältlich. Die Trennsäule Metrosep A Supp 5 besteht aus 5,0 μm großen PVA-Partikeln mit quartären Ammoniumfunktionen. Sie wird für schnelle Standardanwendungen unter Verwendung eines Natriumcarbonat/Natriumhydrogencarbonat-Gemisches oder Natriumhydroxid als Eluenten empfohlen. Ein weiterer Austauscher dieses Typs wird unter dem Handelsnamen Metrosep A Supp 7 angeboten. Dieser ermöglicht neben der Analytik einfacher Anionen die isokratische Trennung von Acetat, Formiat und Glyconat.

Tabelle 3.5 zeigt eine Übersicht struktureller und technischer Informationen der gegenwärtig kommerziell erhältlichen Anionenaustauschersäulen auf Basis von Polymethacrylat und Polyvinylalkohol.

3.9.4 Pellikulare Anionenaustauschermaterialien

Pellikulare Austauscher besitzen in der Regel einen Kern aus einem oberflächensulfonierten PS/DVB- oder EVB/DVB-Copolymer mit einem Partikeldurchmesser von 5 - 13 μm , der mit kleineren, meist aminierten Partikeln belegt ist. Die äußeren kleinen Latexpartikel tragen die Austauscherfunktionen und sind beispielsweise Polyvinylchlorid- oder Polymethacrylat-Teilchen. Sie können durch elektrostatische, hydrophobe oder auch mechanische Wechselwirkungen am Trägermaterial fixiert sein, wobei sich die Variante der elektrostatischen Bindung an eine sulfonierte Oberfläche durchgesetzt hat [19]. Bedingt durch die geringe Größe der hochkapazitiven Latexpartikel resultiert eine vergleichsweise geringe Austauschkapazität (ca. 30 $\mu\text{equiv g}^{-1}$) für den pellikularen Austauscher. Latexaustauscher bieten besonders kurze Diffusionswege. Die Analytione sind hier nicht in der Lage, ins Trägermaterial einzudringen, da sich durch die sulfonierte Oberfläche eine Donnan-Membran ausbildet, welche die Wechselwirkung zwischen Grundmaterial und Analyt verhindert. Darüber hinaus neigen Austauschermaterialien dieser Art kaum zu Quell- oder Schrumpfungprozessen. Diese Eigenschaften begünstigen eine hohe chromatographische Effizienz.

Die ersten Latexanionenaustauscher wurden 1975 von *Small* mit den ersten Konzepten zur modernen Ionenchromatographie vorgestellt [3]. In den folgenden Jahren entwickelte die Firma Dionex auf dieser Basis mehrere Generationen von Latexaustauschern, die bis heute zum größten Teil eine bedeutende Rolle auf dem Markt spielen.

Unter den Handelsnamen IonPac AS1, IonPac AS2 und IonPac AS3 wurde die erste Generation der pellikularen Austauscher vermarktet. Ein Fortschritt wurde mit der zweiten Generation erzielt, als die verminderte Partikelgröße des EVB/DVB-Kerns zur Verringerung der Analysenzeiten führte. Die erste daraus hervorgehende Trennsäule trägt die Bezeichnung IonPac AS4A-SC. Der Zusatz „SC“ (engl. *solvent compatible*) rührt von der Stabilität der Säule gegenüber 100% organischer Lösungsmittel her, die im Quervernetzungsgrad des Trägers (55% DVB) begründet liegt. Die CarboPac PA1 wurde in erster Linie für die Trennung von Kohlenhydraten entwickelt, da sie den Betrieb mit stark alkalischen Eluenten hoher Ionenstärke erlaubt. Der hohe pH-Wert des Eluenten ist für die Ionisierung der Zucker erforderlich. Neben dieser Anwendung eignet sich die Säule auch zur Trennung von Cyanid und Sulfid. Während die IonPac AS7 speziell für die Analyse polyvalenter Anionen wie z. B. Polyphosphonsäuren auf den Markt gebracht wurde, gelang mit der nachfolgenden Säule IonPac AS9-SC erstmals die Trennung von Chlorat und Nitrat auf einem Latexaustauscher [41, 42]. Die Latexpartikel sind hier elektrostatisch gebundene Acrylat-Latices, die mit einem mittelpolaren tertiären Amin funktionalisiert wurden. Mit einer Austauschkapazität von 30 - 35 μequiv (250 x 4,0 mm) zeigt die Säule eine vergleichsweise geringe Retention der polarisierbaren Anionen Iodid, Thiocyanat und Thiosulfat ohne nennenswerte Tailingeffekte. Die hochkapazitive Variante der Trennsäule trägt die Bezeichnung IonPac AS9-HC, deren makroporöses Grundmaterial eine Porenweite von 200 nm aufweist und somit die Austauschergruppen tragenden Latexpartikel nicht nur Platz auf der Ober-

fläche des Trägers finden, sondern ebenfalls in den Poren fixiert sind. Dies führt zu einer deutlich höheren Austauschkapazität von 190 μequiv bei einer Dimension von (250 x 4,0 mm) im Vergleich zur IonPac AS9-SC. Die Trennsäule eignet sich zur Analyse anorganischer Anionen sowie Oxohalogeniden in Trink- und Grundwässern und wird mit Natriumcarbonat als Elutionsmittel betrieben.

Die dritte Generation der Latexanionenaustauscher wurde 1987 mit der Einführung der Gradientenelution mit nachgeschalteter Suppression vorgestellt. Das Ziel war die Entwicklung einer Säule mit hoher Affinität zu Hydroxidionen, um damit die Elution polyvalenter Anionen mit einer geringen Konzentration an Natriumhydroxid zu gewährleisten. Der Anfang wurde mit der IonPac AS11 gemacht, deren funktionelle Gruppen Hydroxidreste tragen und weitere Hydroxidgruppen in unmittelbarer Nähe der Austauscherfunktionen fixiert wurden. Der identische Austauscher ist ebenfalls als hochkapazitive Variante erhältlich und wird unter der Bezeichnung IonPac AS11-HC vermarktet.

Zu Zeiten der dritten Generation war die Bestimmung von Fluorid in Gegenwart kurzkettiger Fettsäuren eine große Herausforderung in der Ionenchromatographie. Eine Lösung dieses Trennproblems stellte die IonPac AS10 dar, deren Latexpartikel aus Polyvinylchlorid stark hydrophobe Austauscherfunktionen tragen. Aus diesem Grund werden Bromid und Nitrat vergleichsweise stark retardiert, was den Einsatz der Säule in der Spurenanalytik von Anionen in Reinstchemikalien und salinen Proben ermöglicht. Um die beiden Anionen in einer kürzeren Zeit von weiteren Anionen zu trennen und dabei die Bestimmung von Fluorid weiterhin zu gewährleisten, wurde die IonPac AS12A entwickelt. Hierfür wurde erneut ein makroporöses EVB/DVB-Trägermaterial verwendet, welches Latexpartikel aus Vinylbenzylchlorid (VBC) mit einem sehr geringen Quervernetzungsgrad von 0,2% trägt. Diese geringe Vernetzung trägt dazu bei, dass das stark hydratisierte Fluorid eine nennenswerte Retention erfährt. Als nachteilig gegenüber Acrylat basierten Latexaustauschern wie der AS9-SC wird hier die sehr späte Elution der polarisierbaren Anionen Iodid, Thiocyanat und Thiosulfat angesehen. Für diese Anwendung wurde ein Austauscher mit stark hydrophilen funktionellen Gruppen entwickelt, der gegenwärtig unter dem Handelsnamen IonPac AS16 erhältlich ist [43]. Seine vergleichsweise hohe Austauschkapazität von 170 μequiv (250 x 4,0 mm) erlaubt die Injektion großer Probenvolumina.

Ein weiterer hydroxid-selektiver Latexaustauscher wird von Dionex unter der Bezeichnung IonPac AS17-C vertrieben [44]. Er wird zur schnellen Gradiententrennung einfacher anorganischer Anionen in Abwässern, Trinkwässern und Bodenextrakten empfohlen und stellt damit eine Alternative zur IonPac AS14 dar. Sein mikroporöses EVB/DVB Trägermaterial trägt Latexpartikel mit extrem hydrophilen funktionellen Gruppen, weshalb sich die Säule durch eine hohe Auflösung von Fluorid und Totvolumensignal auszeichnet, was die Quantifizierung von Fluorid auch in geringen Konzentrationen ermöglicht.

Die neueste Entwicklung von Latexaustauschern des Herstellers Dionex ist als IonPac AS18 bekannt [45]. Neben der Bestimmung anorganischer Anionen findet die Säule zur Trennung niedermolekularer organischer Säuren in komplexen Matrices Anwendung. Die IonPac AS18 ist ebenfalls als Kapillarsäule (IonPac AS18-Fast) erhältlich, deren Kapazität lediglich 1,71 μequiv bei einer Säulendimen-

sion von 150 x 0,4 mm beträgt und mit welcher die Trennung der einfachen anorganischen Anionen innerhalb einer Zeit von vier Minuten gelingt.

In Tabelle 3.6 ist eine Übersicht handelsüblicher pellikularer Latexanionenaustauscher des Herstellers Dionex aufgeführt.

Tabelle 3.6: Pellikulare Latexanionenaustauscher des Herstellers Dionex (Sunnyvale, USA).

| Bezeichnung | ∅ Partikel / μm | ∅ Latex- partikel /nm | Quervernetzungs- grad Latex / % | Kapazität $\mu\text{equiv Säule}^{-1}$ (250 x 4,0 mm) | Anwendung |
|----------------|-------------------------------|--------------------------|------------------------------------|---|---|
| IonPac AS4A-SC | 13,0 | 160 | 0,5 | 20 | anorgan. Anionen in Trink- und Abwasser |
| CarboPac PA1 | 10,0 | 350 | 5 | n.a. | Kohlehydrate, Sulfide, Cyanide |
| IonPac AS7 | 10,0 | 350 | 5 | 100 | polyvalente Anionen |
| IonPac AS9-SC | 13,0 | 110 | 20 | 35 | anorg. Anionen, Oxohalogenide |
| IonPac AS9-HC | 9,0 | 90 | 15 | 190 | anorg. Anionen, Oxohalogenide |
| IonPac AS10 | 8,5 | 65 | 5 | 170 | anorg. Anionen, organ. Säuren, Gradientenelution |
| IonPac AS11 | 13,0 | 85 | 6 | 45 | anorg. Anionen, organ. Säuren |
| IonPac AS11-HC | 9,0 | 70 | 6 | 290 | anorg. Anionen, organ. Säuren in komplexen Matrices |
| IonPac AS12A | 9,0 | 140 | 0,2 | 52 | anorg. Anionen, speziell Fluorid |
| IonPac AS16 | 9,0 | 80 | 1 | 170 | polarisierbare Anionen, |
| IonPac AS17-C | 10,5 | 75 | 6 | 30 | anorgan. Anionen, Gradientenelution |
| IonPac AS18 | 7,5 | 65 | 8 | 285 | anorgan. Anionen, niedermolek. organ. Säuren |

3.9.5 Trägermaterialien auf Kieselgelbasis

Kieselgelphasen zeichnen sich durch eine hohe chromatographische Effizienz und mechanische Stabilität aus. Des Weiteren neigen sie weder bei Änderung ihrer ionischen Form noch bei Zusatz von organischen Modifiern im Elutionsmittel zu besonderem Quellverhalten oder Schrumpfungsprozessen. Trägermaterialien dieser Art sind bis zu einer Temperatur von 353 K stabil, was die Anwendung über einen weiten Temperaturbereich ermöglicht. Ein bedeutender Nachteil der stationären Phasen auf Kieselgelbasis ist jedoch die geringe pH-Stabilität. Die Einsetzbarkeit dieser Trennsäulen ist auf den Bereich von pH 2 - 8 limitiert und damit auf wenige Eluenten und Probenarten beschränkt. Stark saure Eluenten mit einem Wert unter pH 2 können die Bindung zwischen den Austauscherguppen und dem Kieselgelträger destabilisieren, während basische mobile Phasen über pH 8 das Kieselgel an sich auflösen. Aus diesem Grund sind Austauschermaterialien auf Kieselgelbasis weitgehend durch Trägermaterialien aus organischen Polymerharzen ersetzt worden. Sie spielen heute lediglich bei speziellen analytischen Fragestellungen eine Rolle.

Die Einteilung von Kieselgelphasen erfolgt in der Regel nach der Partikelgröße. Die gängigen Partikel sind von komplett poröser Natur und besitzen einen Durchmesser im Bereich von 3 bis 10 μm . Die zum Austausch befähigten quartären Ammoniumgruppen werden durch Reaktion der freien Silanolgruppen mit einem entsprechenden Chlorsilan an den Träger gebunden, womit Austauschkapazitäten zwischen 100 und 300 $\mu\text{equiv g}^{-1}$ erreicht werden. Pellikulare Kieselgelmaterialien bestehen aus größeren Partikeln (25 - 40 μm), deren Oberfläche mit einer 1 - 3 μm dicken Polymerschicht überzogen ist, welche die Austauschfunktionen trägt. Die Kapazität dieser pellikularen Materialien liegt mit ca. 10 $\mu\text{equiv g}^{-1}$ deutlich unter der von oberflächenfunktionalisierten Kieselgelphasen.

Eine Anionenaustauschersäule auf Basis von Kieselgel wird gegenwärtig von der Firma Macherey-Nagel (Düren, Deutschland) unter dem Handelsnamen Nucleosil AnionII vertrieben. Dabei handelt es sich um einen stark basischen Anionenaustauscher mit Kieselgelpartikeln der Größe 10 μm , der mit einem Kaliumhydrogenphthalat-Puffer als Eluenten betrieben wird. Die Austauschkapazität der Nucleosil AnionII beträgt 50 $\mu\text{equiv g}^{-1}$ und liegt damit deutlich unter der Kapazität des Austauschers Alltech Anion/S, der zur Zeit in den USA von der Firma Grace (Deerfield, USA) vertrieben wird. Diese Säule wird zur Trennung anorganischer Anionen empfohlen und basiert wie die Nucleosil AnionII auf oberflächenfunktionalisierten Kieselgelpartikeln von 10 μm Durchmesser. In Tabelle 3.7 sind sowohl technische als auch strukturelle Daten der Trennsäulen Nucleosil AnionII und Alltech Anion/S aufgeführt.

3.9.6 Monolithische Phasen

Die Bezeichnung Monolith (griech. *monolithós*) bedeutet „einheitlicher Stein“ oder „Stein aus einem Guss“. Monolithische Trägermaterialien, die auch als kontinuierliche stationäre Phasen bezeichnet

Tabelle 3.7: Kommerziell erhältliche Anionenaustauscher auf Kieselgelbasis.

| Hersteller & Bezeichnung | Phase | ∅ Partikel / μm | Kapazität / $\mu\text{equiv g}^{-1}$ |
|-----------------------------------|---|----------------------------|--------------------------------------|
| Macherey-Nagel Nucleosil Anion II | Kieselgel mit quartären Ammoniumgruppen | 10,0 | 50 |
| Alltec Anion/S | Kieselgel mit quartären Ammoniumgruppen | 10,0 | 250 |

werden, bestehen aus einem Material, welches ein ununterbrochenes Netzwerk aus untereinander verbundenen Kanälen bildet. Diese Kanäle weisen eine definierte Porengröße auf, wobei meist eine bimodale Porenstruktur beobachtet wird. Dabei dienen die Makroporen dem Massentransport der mobilen Phase durch das chromatographische Bett, während die etwas kleineren Mesoporen den Stofftransport in das Trägermaterial gewährleisten, wo die eigentliche Trennung stattfindet. Aufgrund der großen Makroporen erlaubt der Einsatz eines monolithischen Trägermaterials den Betrieb mit hohen Fließgeschwindigkeiten der mobilen Phase bei einem moderaten Staudruck, was wesentlich kürzere Analysenzeiten bei einem geringen Eluentenverbrauch mit sich bringt. Die Grundmaterialien der Monolithe basieren entweder auf Kieselgel [46, 47] oder bestehen aus organischen Polymerharzen [48]. Der Hersteller Dionex brachte kürzlich einen monolithischen Anionenaustauscher unter der Bezeichnung IonSwift Max-100 auf den Markt [49]. Dieser besteht aus Ethylvinylbenzol, welches mit 55% Divinylbenzol quervernetzt ist und eine Porengröße von 1,6 μm aufweist. Mit seinen quartären Ammoniumgruppen mittlerer Polarität wird der Austauscher für die schnelle Trennung anorganischer Anionen und organischer Säuren in Verbindung mit der Gradientenelution empfohlen und stellt damit eine Alternative zu dem hochkapazitiven Latexaustauscher IonPac AS11-HC dar. Der Hydroxid-selektive Monolith wird standardmäßig mit Kaliumhydroxid als Eluenten betrieben. Der Austauscher ist sowohl als analytische Säule in der Dimension 250 x 1,0 mm und einer Anionenaustauschkapazität von 12 μequiv als auch als Kapillarsäule mit den Maßen 250 x 0,25 mm bei einer Kapazität von 0,8 μequiv erhältlich.

3.9.7 HILIC-Phasen

Abschließend sollen in diesem Kapitel die so genannten HILIC-Phasen (engl. *hydrophilic interaction liquid chromatography*) erwähnt werden. Der Begriff HILIC wurde im Jahr 1990 durch A. J. Alpert in seiner Arbeit zur Trennung polarer Verbindungen an HILIC-Phasen geprägt [50]. Bei dieser Art der Chromatographie werden analog zur Normalphasen-HPLC polare stationäre Phasen eingesetzt, jedoch unter Verwendung ebenfalls polarer mobiler Phasen, wie sie für gewöhnlich in der RP-HPLC Anwendung finden. Als mobile Phasen dienen wässrige Puffersysteme mit Zusatz von organischen

Modifiern wie Acetonitril. Da hier Wasser das stärkste Elutionsmittel darstellt, wird die HILIC häufig als inverse RP-Chromatographie bezeichnet. Diese Technik erlaubt eine starke Wechselwirkung mit polaren, hydrophilen Verbindungen, die auf herkömmlichen RP-Säulen kaum Retention erfahren, um damit eine Trennung mit hinreichender Auflösung zu ermöglichen [51]. Das Angebot an kommerziell erhältlichen stationären Phasen für die HILIC wächst stetig. HILIC-kompatible Materialien sind sehr verschiedenartig in ihrem Aufbau. Unmodifizierte Kieselgelphasen, die unter Bezeichnungen wie Kromasil, Betasil oder Hypersil bekannt sind, machen einen Großteil der bisher publizierten Arbeiten aus. Neben diesen sind eine Vielzahl an funktionalisierten Phasen erhältlich, die nicht zwingend kieselgelgebundene Materialien darstellen. Auch hier kommen organische Polymerharze zum Einsatz. Als funktionelle Gruppen haben sich unter anderem Aminopropyl-, Diol- oder Cyclodextrin-Einheiten etabliert. Darüber hinaus können HILIC-Phasen auch ionischen Charakter aufweisen, deren zusätzliche elektrostatische Wechselwirkungen mit den Analyten eine bedeutende Rolle im Trennmechanismus spielen. So können HILIC-Phasen ebenfalls zur Bestimmung geladener Spezies herangezogen werden. An dieser Stelle sind die zwitterionischen Trägermaterialien zu nennen, die mit Derivaten von Sulfoalkylbetain funktionalisiert sind. Die Firma Sequant (Umea, Schweden) entwickelte derartige Phasen unter den Handelsnamen ZIC®-HILIC und ZIC®-pHILIC, die heute von der Firma Merck (Darmstadt, Deutschland) weltweit vertrieben werden. Bei der ZIC®-HILIC handelt es sich um eine auf Kieselgel basierende stationäre Phase, während die ZIC®-pHILIC aus einem organischen Polymerharz als Trägermaterial besteht [52]. Beide stationäre Phasen eignen sich zur Trennung polarer, hydrophiler Verbindungen wie Kohlenhydrate, Peptide, Aminosäuren oder Pflanzenextrakte.

3.10 Funktionelle Gruppen in der Anionenchromatographie

Bei der Entwicklung von stationären Phasen für die Ionenchromatographie spielt neben der Art des Trägermaterials die Austauscherguppe eine tragende Rolle. Da der eigentliche Ionenaustauschprozess direkt an der funktionellen Gruppe stattfindet, haben ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften und ihre Beschaffenheit einen gravierenden Einfluss auf die Selektivität des fertigen Ionenaustauschers. Durch die gezielte Wahl geeigneter Austauscherguppen lassen sich stationäre Phasen für die Lösung nahezu jeden Trennproblems generieren.

Wie aus den Beschreibungen der gebräuchlichen stationären Phasen für die Anionenchromatographie in Abschnitt 3.9 bereits hervorging, finden hauptsächlich funktionelle Gruppen auf Stickstoffbasis Verwendung. Ferner sind Austauscher mit funktionellen Gruppen bekannt, die kationische Zentren aus Phosphor, Antimon und Arsen besitzen [53], jedoch wurden diese vollständig von stickstoffbasierten Austauscherguppen vom Markt verdrängt. Jene erlauben nicht nur eine breite Variationsmöglichkeit von Substituenten, sondern zeichnen sich ebenfalls durch eine besonders starke chemische

Stabilität aus. Der elektronenreiche Stickstoff ist zur nukleophilen Substitution befähigt und kann auf diese Weise durch einfache S_N -Reaktionen, z. B. mit einer Chlormethylfunktion oder mit Glycidylgruppen, kovalent an einen Spacer gebunden werden. Für die Anzahl und Länge der Alkylreste am Stickstoffatom ergeben sich vielfältige Möglichkeiten zur Gestaltung der funktionellen Gruppe. Man unterscheidet dabei zwischen stark basischen Anionenaustauschern, die ausschließlich quartäre Ammoniumgruppen als Austauschfunktion tragen, und schwach basischen Varianten, die primäre, sekundäre oder tertiäre Aminfunktionen aufweisen. Während die stark basischen Anionenaustauscher über permanent kationische Ladungen verfügen, können die funktionellen Gruppen der schwach basischen Austauscher durch pH-Werte im alkalischen Bereich deprotoniert werden:



Dies hat den Verlust kationischer Ladung einzelner Austauschergruppen und damit der Austauschkapazität der gesamten stationären Phase zur Folge. Die Anwendungen von Anionenaustauschern dieser Art sind somit auf den Betrieb mit sauren, neutralen oder schwach basischen Elutionsmitteln limitiert [54], werden aber dennoch beispielsweise zur Trennung von Aminosäuren oder Proteinen herangezogen [55]. Im Gegensatz zu den schwach basischen Anionenaustauschern ist die Austauschkapazität der stark basischen Materialien pH-unabhängig, weshalb vorwiegend quartäre Ammoniumfunktionen als funktionelle Gruppen Anwendung finden. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten stark basischen funktionellen Gruppen sind in Abbildung 3.12 dargestellt. Diese leiten sich im Allge-

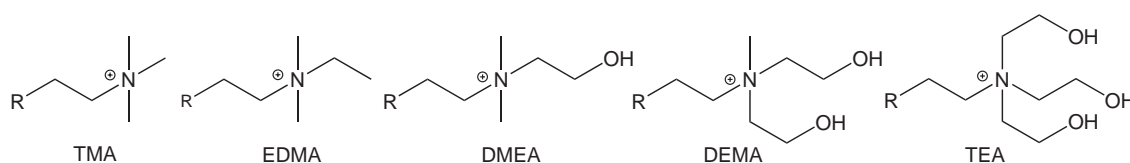


Abbildung 3.12: Für die vorliegende Arbeit relevante funktionelle Gruppen auf Stickstoffbasis.

meinen von Trimethylamin (TMA) und 2-Dimethylaminoethanol (DMEA) ab. Erstgenannte werden in der Literatur auch häufig als Austauscher des Typs I bezeichnet, während Austauscher auf Basis von DMEA als Typ II gelten.

Durch Variation der Alkylkettenlängen am positiv geladenen Stickstoff wird eine Selektivitätsänderung des Austauschers hervorgerufen. Dies wurde 1984 durch die Arbeit von *R. E. Barron* bestätigt [56, 57]. Im Rahmen seiner Untersuchungen wurde ein PS/DBV-Trägermaterial mit funktionellen Gruppen unterschiedlicher Alkylkettenlängen chloromethyliert und der Einfluss der Strukturen auf die Selektivität der verschiedenen Anionenaustauscher erforscht. Die Anionenaustauscher wiesen allesamt eine geringe, aber untereinander vergleichbare Austauschkapazität auf. Mit Hilfe der Einsäulentechnik unter Verwendung von Benzoesäure als Elutionsmittel wurden die Austauscher ionenchromatographisch charakterisiert. Dabei fand man bei zunehmender Länge der Alkylketten eine

stärkere Retention für monovalente Anionen wie Chlorid, Nitrit und Chlorat, jedoch verkürzte Retentionszeiten für multivalente Anionen. Im Gegensatz dazu hat die Kettenlänge der Alkylreste keinen Einfluss auf stark hydratisierte Anionen wie Fluorid. Die leicht polarisierbaren Anionen Bromid, Nitrat und Iodid werden von funktionellen Gruppen mit großen Alkylresten besonders stark retardiert. Im Jahr 1997 führten analoge Untersuchungen an Latex-Anionenaustauschern zu den gleichen Resultaten [58].

Die gefundenen Effekte können durch den Einfluss des +I-Effektes und der Hydratisierung der strukturell unterschiedlichen funktionellen Gruppen erklärt werden. Der +I-Effekt nimmt bei steigender Alkylkettenlänge zu, was zunächst zu einer erhöhten Ladungsdichte am positivierten Stickstoff führt. Gleichzeitig wird die komplette Austauschergruppe diffuser, was letztendlich zu einer insgesamt geringeren Ladungsdichte am Stickstoff führt. Die Hydratisierung der funktionellen Gruppe nimmt ab und die leicht polarisierbaren Anionen, die vergleichsweise gering hydratisiert sind, wechselwirken somit stärker mit Austauschergruppen, die mit Alkylketten substituiert sind. Durch die abnehmende Ladungsdichte an zunehmend alkylierten Austauschergruppen sinkt das Vermögen der elektrostatischen Wechselwirkung. Dies führt bei den polyvalenten, hydrophilen Anionen wie Sulfat, deren Affinität zur stationären Phase in erster Linie von elektrostatischen Wechselwirkungen bestimmt wird, zu einer abnehmenden Retention.

Neben der Alkylkettenlänge hat auch die Polarität der Austauschergruppen einen wesentlichen Einfluss auf die Selektivität des Austauschers. Durch Einbringen von Ethanolgruppen erhöht sich die Polarität der Austauschergruppe. Bei den in Abbildung 3.12 dargestellten funktionellen Gruppen nimmt demnach die Polarität von links nach rechts zu. Durch die gesteigerte Polarität erhält die funktionelle Gruppe ebenfalls eine stärkere Hydratation und infolgedessen ändert sich das Retentionsverhalten der Analytanionen. Untersuchungen von *M. Raskop* zeigten für oberflächenfunktionalisierte Anionenaustauscher auf Basis von PS/DVB-Copolymeren erste Trends in diese Richtung [9]. Zu einem Vergleich wurde das Trägermaterial mit den unterschiedlich polaren funktionellen Gruppen EDMA, DMEA und DEMA funktionalisiert und anschließend unter Verwendung von Natriumcarbonat als Elutionsmittel ionenchromatographisch charakterisiert. Dabei ergaben sich unterschiedliche Retentionsreihenfolgen für die untersuchten Anionen, wobei besonders die Retention der polyvalenten, hydrophilen Anionen einem gerichteten Trend folgten. Auf der Trennsäule mit der unpolarsten funktionellen Gruppe EDMA wurden die polyvalenten Anionen vergleichsweise schwach retardiert, wohingegen die Affinität dieser Anionen über DMEA bis hin zur polarsten und damit hydrophilsten Gruppe DEMA zunahm.

Bereits 1988 wurden von *R. W. Slingsby* ähnliche Untersuchungen für Latexaustauscher durchgeführt, die im Einklang mit den von *Raskop* gefundenen Ergebnissen stehen [59]. Unter Verwendung carbonathaltiger Eluenten wurde für monovalente Anionen eine Abnahme der Retention bei steigender Polarität der Austauschergruppe beobachtet, während multivalente Anionen einen inversen Trend zeigten. Wird anstelle von carbonathaltigen Eluenten Natriumhydroxid als Elutionsmittel eingesetzt,

verkürzen sich die Retentionszeiten sowohl der mono- als auch der polyvalenten Anionen bei steigender Polarität der Austauschergruppe. Dies liegt in der Elutionskraft des Hydroxidions begründet, die durch die zunehmende Polarität und damit wachsende Hydratisierung der funktionellen Gruppe verstärkt wird. Dieser Effekt wird auch als Hydroxidselektivität bezeichnet.

3.11 Funktionalisierungsmethoden zur Herstellung von Ionenaustauschern

Zur Einführung der funktionellen Gruppen in das Trägermaterial sind mehrere Reaktionen bekannt. Die einfachste Variante ist dabei die direkte Funktionalisierung, bei der die Oberfläche des entsprechenden Polymerharzes mit Austauschergruppen belegt wird. Als Beispiel sei die direkte Sulfonierung von Trägermaterialien genannt, die extrem hochkapazitive oberflächensulfonierte Kationenaustauscher liefert oder anionische Oberflächen zur Herstellung von pellicularen Anionenaustauschern bereitstellt. Des Weiteren ist die Einführung einer Chlormethylfunktion in das aromatische Netzwerk des Trägerharzes, gefolgt von einer S_N -Reaktion zur Bindung der Ammoniumgruppe eine bedeutende Funktionalisierungsmethode zur Fertigung von Anionenaustauschern. Im Folgenden soll auf die wichtigsten und für die vorliegende Arbeit relevanten Funktionalisierungsmethoden zur Herstellung von Anionenaustauschern eingegangen werden.

Bei der von *Raskop* entwickelten EVO-Methode [9], deren Weiterentwicklung Gegenstand dieser Arbeit ist, handelt es sich um eine radikalische Pffropfpolymerisation zur Funktionalisierung von Polystyrol/Divinylbenzol-Trägermaterialien. Als Austauschergruppen kommen ionische Styrolderivate zum Einsatz, die durch thermische Initiierung des wasserlöslichen Radikalstarters Kaliumperoxodisulfat auf den PS/DVB-Träger gepfropft werden. Die Methode ist nicht nur auf die Herstellung oberflächenfunktionalisierter Anionenaustauscher limitiert, sondern dient u.a. zur Erzeugung von Kationenaustauschermaterialien [8, 60] oder HILIC-Phasen [61]. Die Entwicklung der Pffropf-Methode sowie die Anwendungsmöglichkeiten dieser Funktionalisierungsvariante werden in Kapitel 5 ab Seite 68 ausführlich erläutert.

3.11.1 Funktionalisierung durch Einführung von Chlormethylgruppen

Eine häufig eingesetzte Funktionalisierungsmethode ist die Chloromethylierung. Hier wird zunächst eine Chlormethylfunktion unter Verwendung einer Lewis-Säure in das aromatische Grundgerüst des Trägermaterials eingeführt, bevor in einem zweiten Schritt ein nukleophiler Angriff eines tertiärenamins erfolgt. Die Chlormethylgruppe dient dabei als Spacer zwischen Trägermaterial und Austauscherfunktion. Die Reaktion basiert auf einer *Friedel-Crafts-Alkylierung*, bei der Zink- oder Alumi-

niumchlorid als Katalysatoren eingesetzt werden, um dem Reagenz eine hinreichende Elektrophilie zum Angriff auf die aromatischen Systeme zu liefern. Abbildung 3.13 zeigt die Einführung der präfunktionellen Gruppe in das Polymerharz und die sich anschließende nukleophile Substitution zur Aminierung der präfunktionellen Gruppe.

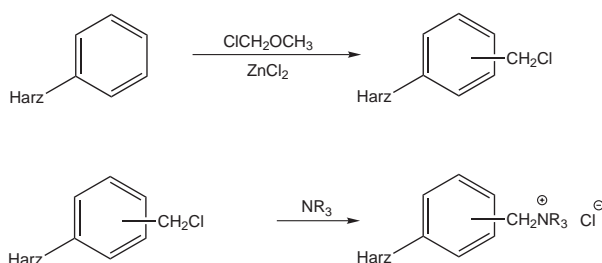


Abbildung 3.13: Oben: Einführung einer Chlormethylgruppe durch Chlormethylmethylether in das aromatische Polymerharz, nach [11]. Unten: Aminierung der präfunktionellen Gruppe durch nukleophile Substitution.

Eine weitere Möglichkeit zur Chloromethylierung wurde von *R. Hauptmann* und *G. Schwachula* entwickelt [62]. Hier wird zunächst Dimethoxymethan mit Sulfurylchlorid zum Chlormethylmethylether umgesetzt und dieser anschließend durch Zugabe von Chlorsulfonsäure zu einem Elektrophil protoniert. Dieses wird unter Abspaltung von Methanol über eine elektrophile aromatische Substitution (S_EAr) am aromatischen Trägerharz fixiert. Der Reaktionsmechanismus dieser Chloromethylierung ist in Abbildung 3.14 dargestellt.

Aufgrund der karzinogenen Wirkung des Chlormethylmethylethers wurde seine Verwendung in den

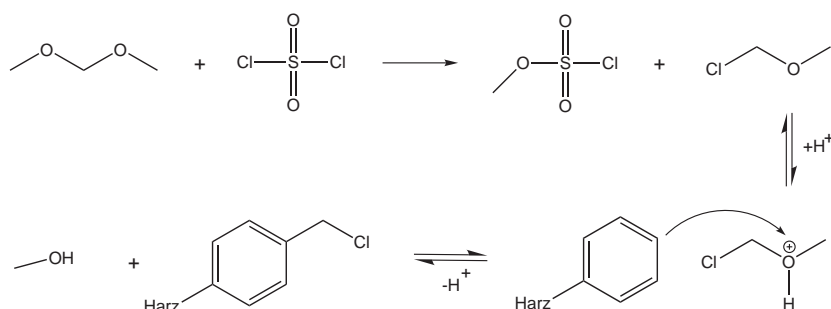


Abbildung 3.14: Reaktionsmechanismus der Chloromethylierung nach *R. Hauptmann* und *G. Schwachula*.

80er Jahren durch eine alternative Methode von *J. Fritz* vermieden [63]. Dabei wird *in situ* ein Chlormethylmethylether erzeugt, welcher mit dem aromatischen Trägermaterial umgesetzt wird. Die konjugierte Säure von Formaldehyd dient hier als Elektrophil und wird durch eine S_EAr -Reaktion an die Aromaten des Harzes gebunden. Der sich bildende Alkohol wird anschließend durch Chlorid aus

Chlorwasserstoff unter Abspaltung von Wasser substituiert. Die Chloromethylierung nach *J. Fritz* ist in Abbildung 3.15 dargestellt.

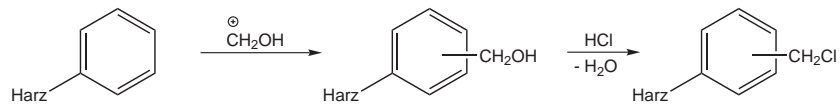


Abbildung 3.15: Die Chloromethylierung nach *J. Fritz* unter Verwendung von Formaldehyd als Methylierungsreagenz.

3.11.2 Funktionalisierung mittels *Friedel-Crafts-Acylierung*

Neben der *Friedel-Crafts-Alkylierung* bietet sich die gleichnamige Acylierungsreaktion zur Einführung funktioneller Gruppen in das Trägermaterial an. Unter Verwendung von Chlor- oder Bromsäurechloriden und Aluminiumchlorid als Katalysator können so Spacer mit Carbonylfunktionen eingebracht werden. Die gezielte Wahl der Halogensäurechloride ermöglicht die Einführung von Spacern mit variabler Kettenlänge. Das Prinzip der *Friedel-Crafts-Acylierung* zur Einführung von Spacern mit Carbonylgruppen ist in Abbildung 3.16 gezeigt. Durch weiteren Umsatz mit Dimethylsulfid und Natriumsulfat können daraus Sulfonsäureaustauscher generiert werden [64]. Die Halogenreste können jedoch auch durch einen nukleophilen Angriff eines geeignetenamins zu einer quartären Ammoniumfunktion reagieren, sodass ein Anionenaustauscherharz mit einem Carbonylspacer resultiert (Abbildung 3.17).

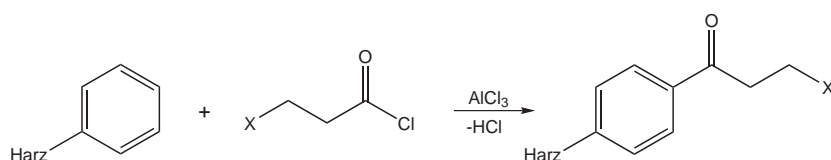


Abbildung 3.16: Einführung von Carbonylfunktionen durch *Friedel-Crafts-Acylierung*.

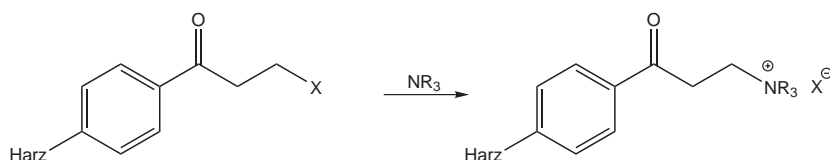


Abbildung 3.17: Einführung einer stickstoffbasierten Austauscherfunktion durch nukleophile Substitution an einem acylierten Trägermaterial.

3.11.3 Direkte Sulfonierung von organischen Polymerharzen

Zur Oberflächensulfonierung von PS/DVB-Copolymeren eignet sich neben Schwefeldioxid, Schwefelsäureester und Chlorsulfonsäure auch konzentrierte Schwefelsäure. Diese vermag nicht in die Mikroporen des Grundmaterials einzudringen und ermöglicht so die gezielte Funktionalisierung der Oberfläche [65]. Die Kationenaustauschkapazität wird durch den Sulfonierungsgrad bestimmt, der in der Regel von der Reaktionstemperatur und der allgemeinen Reaktionsführung abhängt. Aus der direkten Sulfonierung resultieren Austauscher mit Kapazitäten im Bereich zwischen 0,005 und 0,1 mequiv g⁻¹ [11]. Durch die derart hohe Austauschkapazität sind Materialien dieses Typs zum

Einsatz in der Kationenchromatographie weniger geeignet, jedoch dienen sie als Grundmaterialien zur Herstellung pellikularer oder beschichteter Anionenaustauscher. Die sulfonierte Oberfläche eines PS/DVB- oder EVB/DVB-Trägermaterials bietet eine Möglichkeit zur elektrostatischen Fixierung kationischer Austauschergruppen.

Das eigentliche Reagenz bei der Direktsulfonierung mit konzentrierter Schwefelsäure ist das Schwefeltrioxid, welches durch eine in der konz. Schwefelsäure ablaufenden Gleichgewichtsreaktion gebildet wird:



Das elektrophile Schwefeltrioxid wird dann über eine ($\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$)-Reaktion an das aromatische Polymer gebunden. Der entsprechende Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 3.18 dargestellt.

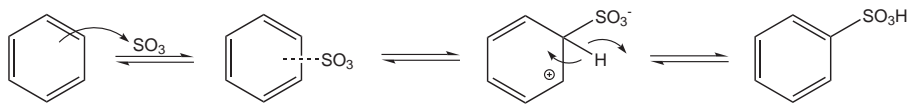


Abbildung 3.18: Reaktionsmechanismus der direkten Sulfonierung mit konzentrierter Schwefelsäure.

4 Die radikalische Polymerisation zur Herstellung von Trägermaterialien und Ionenaustauschern

Eine Polymerisation ist eine chemische Reaktion, bei der einzelne Moleküle (Monomere) zu Makromolekülen hoher Molmasse kovalent miteinander verknüpft werden. Während man bei einer Verknüpfung von 2 bis 20 Monomeren von Oligomeren spricht, werden die höher molekularen Verbindungen als Polymere definiert. Makromoleküle, die lediglich aus einem Typ Monomer bestehen, werden als Homopolymere und Verbindungen aus zwei oder mehr verschiedenen Monomeren als Copolymere bezeichnet. Eine Polymerisation kann anionisch, kationisch, radikalisch oder in Form einer Kondensationsreaktion erfolgen. Bei Letztgenannter werden einzelne Atome, Atomgruppen oder Moleküle abgespalten, sodass das gebildete Polymer aus zusammengesetzten Monomerfragmenten besteht. Bei der radikalischen Polymerisation hingegen besteht das entstandene Makromolekül aus den vollständig erhaltenen Monomeren.

Mechanistisch wird zwischen Stufen- und Kettenwachstumsreaktionen unterschieden. Zu den Stufenwachstumsreaktionen, die sich durch Verknüpfung bereits vorhandener Kettenglieder auszeichnen, gehören die Polykondensation und die Polyaddition. Bei den Kettenwachstumsreaktionen erfolgt ein Wachstum durch Bindung einzelner Monomere an ein aktiviertes Kettenende. Zu dieser Kategorie gehört die radikalische Polymerisation, mit Hilfe deren ungesättigte Verbindungen bei Anwesenheit eines Initiators miteinander verknüpft werden. Die Doppelbindungen dieser Monomere werden durch einen radikalischen Initiator aktiviert, und eine Kettenreaktion wird eingeleitet.

Um eine derartige Kettenreaktion auszulösen, ist zunächst die Bildung von Radikalen unter homolytischer Spaltung von kovalenten Bindungen im Initiator unumgänglich. Die daraus hervorgehenden Radikale sind umso stabiler, je geringer die zum Bindungsbruch aufzuwendende Energie ist. Die Radikalbildung kann auf verschiedene Weise erfolgen:

- Thermischer Zerfall von Initiatoren
- Photochemische Spaltung von Initiatoren
- Chemische Erzeugung von Radikalen (Redoxsysteme)

- Elektrochemische Erzeugung von Radikalen
- Reaktion von Monomeren ohne Initiator (Autopolymerisation)

Während die Autopolymerisation nur bei Styrolderivaten zu beobachten ist, stellt der thermische Zerfall von Initiatoren die am häufigsten angewandte Methode zur Radikalerzeugung dar. Dazu eignen sich beispielsweise Peroxo- und Azoverbindungen, deren leicht spaltbare Bindungen durch Zufuhr von Wärme fragmentiert werden können. In Abbildung 4.1 ist der thermische Zerfall am Beispiel des Initiators Dibenzoylperoxid gezeigt.

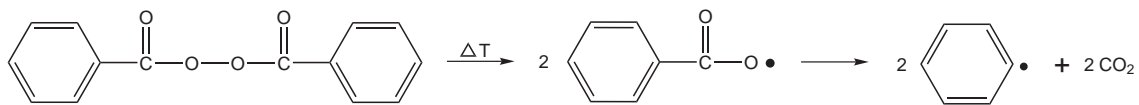


Abbildung 4.1: Thermischer Zerfall von Dibenzoylperoxid. Die sich anschließende Polymerisation wird durch die Benzoyloxyradikale und nicht durch die Phenylradikale eingeleitet.

Die im Rahmen dieser Arbeit erzeugten Radikale zur Initiierung der Polymerisationen wurden ausschließlich durch den thermischen Zerfall der Radikalstarter generiert.

Nach der Initiierung umfasst die radikalische Polymerisation folgende weitere Teilschritte:

1. Startreaktion
2. Kettenwachstumsreaktion
3. Abbruchreaktion

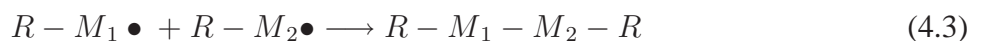
Bei der Startreaktion wird das aktive Zentrum durch Addition eines Radikals $R\bullet$ an ein Monomer M gebildet:



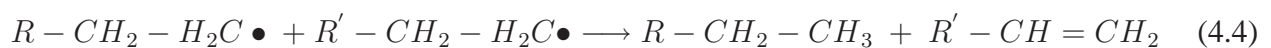
Während der Wachstumsreaktion ist das nun gebildete Monomerradikal in der Lage, weitere Monomere wie folgt an sich zu binden:



Der Kettenabbruch kann durch Rekombination



oder durch Disproportionierung zweier Radikale erfolgen. Folgende Gleichung zeigt die Disproportionierung zweier Radikale aus Vinylmonomeren.



Über die Polymerisationsdauer wird eine Abnahme der Monomerkonzentration und gleichzeitig eine Zunahme des Polymerisationsproduktes beobachtet. Durch Verlängerung der Reaktionsdauer kann die Ausbeute an Polymer ohne Änderung des Molekulargewichtes erhöht werden. Ebenso ist das Molekulargewicht durch die Initiatorkonzentration steuerbar, denn je höher die Konzentration des Radikalstarters, desto geringer ist das Molgewicht des gebildeten Polymers.

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Trägermaterial wird mit Hilfe verschiedener radikalischer Polymerisationen hergestellt. Das Polystyrol des PS/DVB-Copolymers wird in einer Suspensions- und Emulsionspolymerisation mit Divinylbenzol quervernetzt, nachdem das Polystyrol seinerseits als Saatlatex mittels „soapless“ Emulsionspolymerisation generiert wurde. Das so erzeugte PS/DVB-Copolymer wurde von der Firma Metrohm (Herisau, Schweiz) bezogen und mit variablen Austauschergruppen mit Hilfe einer radikalischen Pfropfpolymerisation zu Anionenaustauschermaterialien funktionalisiert. Im Folgenden werden die Prinzipien der erwähnten Polymerisationsverfahren zur Herstellung des Trägermaterials kurz erläutert.

4.1 Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Trägermaterialien für die Ionenchromatographie

4.1.1 Suspensionspolymerisation (Perlpolymerisation)

Die Suspensionspolymerisation gehört zur Klasse der Fällungspolymerisationen, da das auf diesem Weg gebildete Polymer unlöslich im Monomer-Lösungsmittel-Gemisch ist. Als Lösungsmittel für das Monomer wird beispielsweise Isobutan oder Hexan verwendet. Durch starkes Rühren werden die hydrophoben Monomere in Wasser zu Tröpfchen verteilt, wobei ein wasserlösliches Suspendermittel (Schutzkolloide) das Zusammenlagern der einzelnen Tröpfchen verhindert. Dazu dienen Verbindungen wie Polyvinylalkohol oder Glycerin, welche die Viskosität erhöhen. Neben Schutzkolloiden werden häufig ionische Tenside zugesetzt, um die Oberflächenspannung zu minimieren und gleichzeitig den pH-Wert konstant zu halten. Die Polymerisation wird durch den thermischen Zerfall eines hydrophoben Initiators, der ausschließlich im Monomer löslich ist, gestartet. Beim Auspolymerisieren werden aus den feinen Tröpfchen polydisperse Perlen, weshalb dieses Polymerisationsverfahren auch als Perlpolymerisation bezeichnet wird. Die Reaktion kann sowohl in einem Rührkessel als auch in einem Schleifenreaktor durchgeführt werden, wobei die Schleife einer schnellen Wärmeabfuhr dient [66]. Sowohl die Größe als auch die Größenverteilung der sich bildenden Polymerpartikel ist durch Anpassen der Rührparameter steuerbar, sodass mit Hilfe der Suspensionspolymerisation Partikel von

5 - 500 μm generiert werden können [67]. Somit führt schnelles Rühren zu kleineren Partikeln, während bei langsamem Rühren große Teilchen entstehen. Das Verfahren der Suspensionspolymerisation ermöglicht ausschließlich die Polymerisation hydrophober Monomere wie Styrol oder Vinylchlorid und ist die am meisten angewandte Methode zur Herstellung von PS/DVB-Copolymeren.

4.1.2 Emulsionspolymerisation

Bei diesem Verfahren wird ein hydrophobes Monomer in einer wässrigen Lösung aus Tensiden (Emulgatoren) emulgiert und anschließend die Polymerisation durch Zugabe eines wasserlöslichen Initiators gestartet. Als Monomere eignen sich die gleichen Moleküle wie für die Suspensionspolymerisation, bei der Emulsionspolymerisation kommen jedoch hydrophile Radikalstarter wie Kaliumperoxodisulfat zum Einsatz. Als Emulgatoren dienen anionische, kationische oder auch nicht-ionische Tenside, die beispielsweise durch Reaktion langkettiger Alkohole mit Ethylenoxid zugänglich sind. Der Emulgator bildet Mizellen, die aus ca. 50 - 100 Tensidmolekülen bestehen und einen Durchmesser von 4 nm annehmen. Dabei ragen die hydrophilen Reste der Tenside nach außen in die wässrige Lösung, und die hydrophoben Enden sind in das Innere der Mizelle gerichtet. Diese Mizellen umschließen Monomere, wobei die Mizellengröße stetig zunimmt (Abbildung 4.2).

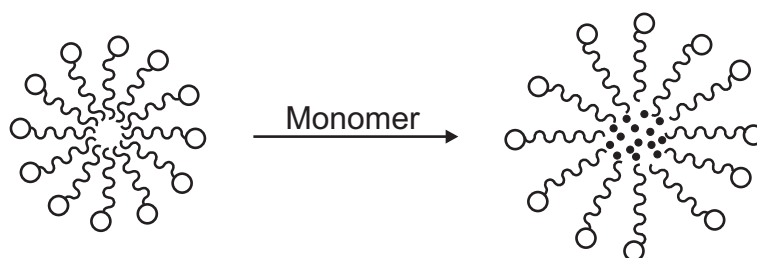


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Einschlusses von Monomeren in den bei einer Emulsionspolymerisation gebildeten Mizellen, nach [66].

Die überschüssigen Monomere, die nicht von Mizellen umschlossen sind, liegen in Form von Monomertröpfchen in der Emulsion vor. Nun dringen Radikale in die Mizellen ein und starten die Polymerisation vor Ort. Aufgrund der hohen Konzentration an Monomermolekülen in den Mizellen findet hauptsächlich dort die Polymerisation statt. Die während der Reaktion verbrauchten Monomere in den Mizellen werden laufend durch Diffusion weiterer Monomere aus der Emulsion ersetzt. Die zunehmende Größe der Mizellen, bedingt durch die fortlaufende Polymerisation, führt zur Bildung kugelförmiger Polymerpartikel (Latexpartikel), die noch immer gelöste Monomere enthalten können. Während dieser ersten Phase steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit extrem an. Eine zweite Phase

beginnt mit der Polymerisation der aus der Emulsion nachgelieferten Monomere, wodurch die Monomerkonzentration in den Latexteilchen konstant bleibt und damit die Reaktionsgeschwindigkeit nicht weiter ansteigt. Wenn der Vorrat an Monomeren in der Emulsion erschöpft ist, wird die Polymerisation in den Mizellen noch durch vor Ort vorhandene Monomere fortgeführt, was eine Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit einleitet.

Gegenwärtig werden Polyvinylacetate, Polystyrol und Polyvinylchlorid mit Hilfe der Emulsionspolymerisation im industriellen Maßstab hergestellt.

4.1.3 Das Zwei-Schritt-Quellverfahren nach *Ugelstad*

Bis Ende der 70er Jahre war die Suspensionspolymerisation die Methode der Wahl zur Herstellung von Trägermaterialien zum Einsatz in der Ionenchromatographie [68]. In der Regel wurde diese mit Styrol und Divinylbenzol in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels durchgeführt. Dadurch entstanden makroporöse Partikel, deren Größenverteilung einen breiten Bereich abdeckten (polydispers) und deshalb anschließende Fraktionierungsverfahren unerlässlich waren.

Mit der Einführung des Zwei-Schritt-Quellverfahrens nach *Ugelstad* konnten erstmals Partikel einer Größe (monodispers) in einem einstellbaren Bereich von 1 - 100 μm mit einem vergleichsweise geringen synthetischen Aufwand hergestellt werden [69]. Das patentierte Verfahren besteht aus drei wesentlichen Teilschritten, in denen ein durch Emulsionspolymerisation hergestellter Saatlatex durch Quellen und anschließender Polymerisation vergrößert und fixiert wird [70]. Die daraus hervorgehenden Partikel sind dann für die Funktionalisierung zu einem Ionenaustauschermaterial zugänglich. Die drei Teilschritte des *Ugelstad*-Verfahrens sind in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt.

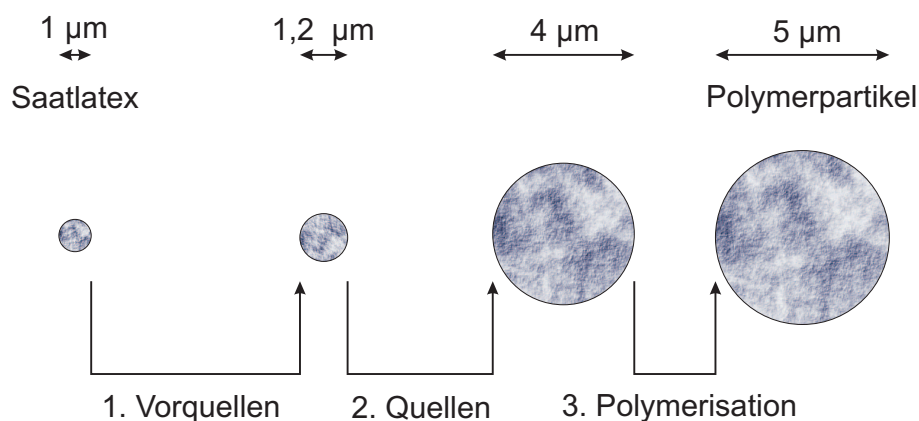


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Zwei-Schritt-Quellverfahrens nach *Ugelstad* zur Herstellung von Trägermaterialien für die Ionenchromatographie.

Im ersten Schritt wird der ca. $1\ \mu\text{m}$ große Saatlatex, der im Falle des PS/DVB-Copolymers aus rei-

nen Polystyrol besteht, vorgequollen. Dies geschieht durch Zugabe des Monomers Divinylbenzol, eines wasserlöslichen Initiators, einer hydrophoben Komponente und eines organischen, hydrophilen Lösungsmittels. Das hier zugesetzte Divinylbenzol verleiht dem fertigen Copolymer die notwendige mechanische Stabilität. Während dieses Vorquellschrittes, welcher der Steigerung der Partikelquellfähigkeit dient, diffundiert die hydrophobe Komponente in den Saatlatex und vergrößert diesen um das 2 - 6fache seines Eigenvolumens. Nach etwa 10 Stunden ist der erste Schritt beendet, die Partikel werden von Monomer und Lösungsmittel befreit, und der eigentliche Quellschritt wird eingeleitet. Hier wird erneut Monomer in einem Lösungsmittel unter Anwesenheit von Emulgatoren und Stabilisatoren zugesetzt. Das Monomer diffundiert in die nun vorgequollenen Latexpartikel, sodass diese bis auf eine Größe von 4 - 5 μm wachsen. Nach diesem ca. 2-stündigen Quellvorgang erfolgt die eigentliche Polymerisation zum PS/DVB-Netzwerk unter Zugabe eines wasserlöslichen Initiators bei erhöhter Temperatur.

4.1.4 Copolymerisation

Im Gegensatz zur Homopolymerisation, bei der lediglich ein Typ Monomer zu einem Makromolekül verknüpft wird, bezeichnet man die Bildung von Polymeren aus verschiedenen Monomerarten als Copolymerisation. Copolymere aus zwei Monomerbausteinen werden Bipolymere, aus drei Arten von Monomeren Terpolymere und aus vier Quaterpolymere genannt, wobei die Bezeichnung meist nur für die am häufigsten gebildeten Bipolymere verwendet wird. Die Copolymerisation ist eine technisch bedeutende Reaktion, da sie die Herstellung von Polymeren mit speziellen Eigenschaften durch die gezielte Wahl von Monomeren mit spezifischen Funktionalitäten erlaubt.

Zwei Monomere (A und B) eines Bipolymers können auf unterschiedliche Weise angeordnet sein. Abbildung 4.4 zeigt die schematische Darstellung der vier möglichen Zusammensetzungen.

Dabei sind statistische und alternierende Copolymere durch radikalische Polymerisation zugänglich, während Block- und Pfropfcopolymere sowohl durch radikalische und ionische Polymerisation als auch durch Polykondensation generiert werden können. Eine Pfropfpolymerisation erfolgt meist durch Anpolymerisation (Pfropfen oder engl. *grafting*) von B-Monomeren an A-Homopolymere. Die Zusammensetzung der Copolymere hängt sowohl von der Reaktivität als auch von der Konzentration der Radikale und Monomere ab, wobei die Reaktivität der Komponenten durch die Geschwindigkeitskonstante k der Reaktion beschrieben wird. Ein Copolymer weist nur in seltenen Fällen eine dem Ausgangsgemisch der Monomere identische Zusammensetzung auf. Vorzugsweise reagiert das reaktivere Monomer, sodass das bei geringem Umsatz gebildete Copolymer zum größten Teil aus diesem Monomer besteht. Während des Reaktionsverlaufes nimmt die Konzentration an reaktivem Monomer stetig ab, was eine veränderte Zusammensetzung des bei weiterem Umsatz

| | |
|-----------------------------|--|
| 1. Statistisches Copolymer | A-B-A-A-B-A-B-B-B-A-A-B |
| 2. Alternierendes Copolymer | A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B |
| 3. Blockcopolymer | A-A-A-A-B-B-B-B-A-A-A-A |
| 4. Pfropfcopolymer | <pre> A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A B B B B B B B B B B B B </pre> |

Abbildung 4.4: Schematische Darstellung von Bipolymeren mit unterschiedlicher Anordnung der Monomere A und B.

gebildeten Copolymers zur Folge hat. Beispielsweise erfolgt bei einem geringen Umsatz aus einem Methylmethacrylat/Styrol-Monomergemisch die Bildung eines Poly(styrol-co-methylmethacrylat), während aus Styrol und Vinylacetat zunächst hauptsächlich reines Polystyrol gebildet wird und nach Verbrauch des Styrols lediglich Vinylacetat aus der Reaktion hervorgeht, d. h. daraus nur ein Gemisch und kein Copolymer synthetisierbar ist. Diese Tatsache verdeutlicht die Relevanz der Reaktivität der eingesetzten Monomere für die Herstellung von Copolymeren.

Für die Ermittlung der Zusammensetzung eines Bipolymers aus den aktivierten wachsenden Ketten $A\bullet$ und $B\bullet$ dienen die folgenden vier Wachstumsreaktionen mit den zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten k_{AA} , k_{AB} , k_{BB} und k_{BA} als Grundlage [66]:



Sind die Geschwindigkeitskonstanten k_{AA} und k_{BB} jeweils größer als k_{AB} und k_{BA} , erfolgt keine Bildung von Copolymeren, sondern es resultiert lediglich eine Mischung von Polymeren. Im umgekehrten Fall kommt es unabhängig vom Mischungsverhältnis der Monomere zur Erzeugung eines alternierenden Copolymers. Wenn $k_{AA} = k_{AB}$ und $k_{BB} = k_{BA}$, dann ist die Häufigkeit der Addition von Monomeren ausschließlich konzentrationsabhängig, sodass das Mischungsverhältnis der Monomere ebenfalls in den Copolymeren auftritt.

Unter der Annahme, dass ausschließlich die Endgruppe einer wachsenden Kette zur Reaktivität beiträgt, erhält man für die Geschwindigkeit, mit der die Monomere A und B verbraucht werden:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{AA}[A] \sum [A\bullet] + k_{BA}[A] \sum [B\bullet] \quad (4.9)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{BB}[B] \sum [B\bullet] + k_{AB}[B] \sum [A\bullet] \quad (4.10)$$

Dabei sind $\sum [A\bullet]$ und $\sum [B\bullet]$ die Konzentrationen aller aktiven Zentren mit den Endgruppen A oder B.

Die so genannten Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 sind definiert als das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Kettenwachstumsreaktionen. Ihr Betrag gibt die Affinität der Monomere A und B zur Anlagerung an wachsende Ketten unterschiedlicher reaktiver Endgruppen ($A\bullet$ und $B\bullet$) an und ist so ein Indiz für den Aufbau des letztendlich gebildeten Copolymers. Demnach werden beispielsweise im Falle $r_1 = \infty$ ausschließlich Homopolymere und wenn $r_1, r_2 = 0$ alternierende Copolymere erzeugt. Blockcopolymere entstehen, wenn beide Copolymerisationsparameter einen Betrag größer eins annehmen ($r_1, r_2 > 1$).

Unter der Annahme eines stationären Zustandes und einer Berücksichtigung der Copolymerisationsparameter ergibt sich die Copolymerisationsgleichung:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \left[\frac{r_1[A] + [B]}{r_2[B] + [A]} \right] \quad (4.11)$$

Diese erlaubt zu jedem Zeitpunkt der Polymerisation die Bestimmung der Zusammensetzung des gebildeten Polymers.

4.2 Techniken der Pfropfcopolymerisation zur Funktionalisierung von Trägermaterialien

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden ausschließlich PS/DVB-Copolymere als Trägermaterialien eingesetzt und diese mit Hilfe eines Pfropfpolymerisationsverfahrens zu Anionenaustauschermaterialien funktionalisiert. Deshalb sollen an dieser Stelle die Techniken der Pfropfcopolymerisation kurz erläutert werden.

Eine Pfropfcopolymerisation kann in der Regel über drei, im Folgenden erklärten Wege, ablaufen:

Pfropfung vom Stammpolymer (engl. *grafting from*)

Bei dieser Technik erfolgt die Radikalerzeugung direkt am Stammpolymer, sodass die Polymerisation ausschließlich an diesen Stellen initiiert wird (vgl. Abbildung 4.5). Die Radikale werden entweder durch γ -Strahlung oder durch Kettenübertragungsreaktionen erzeugt. Die Kettenübertragung kann von einem Initiator- oder Polymerradikal ausgehend, durch Abstraktion von Wasserstoff- oder Halogenradikalen aus dem Stammpolymer erfolgen. Des Weiteren sind Cer(IV)-initiierte grafting-from-Methoden bekannt, die auf Redoxreaktionen mit dem Stammpolymer basieren [71].

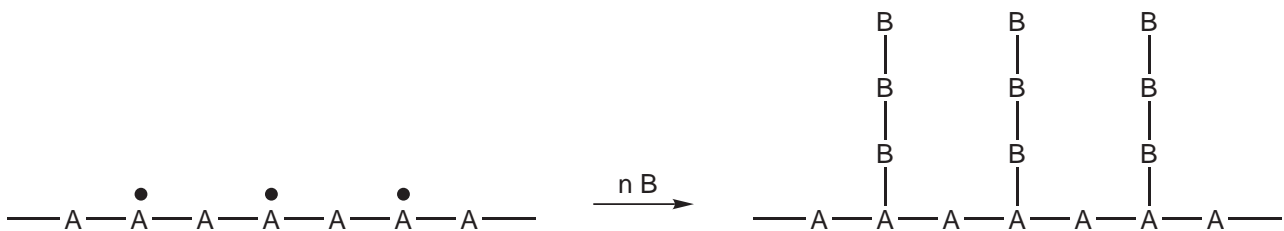


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Pfropfung vom Stammpolymer (*grafting from*).

Pfropfung zum Stammpolymer (engl. *grafting onto*)

Hier bleibt die Radikalerzeugung am Stammpolymer aus, sodass eine bereits wachsende Polymerkette die Polymerisation auslöst (vgl. Abbildung 4.6). Diese Technik setzt voraus, dass das Rückradpolymer Stellen aufweist, an welchen der Angriff der wachsenden Kette erfolgen kann. Das Verfahren ist mit Nebenreaktionen verbunden, die vermehrte Kettenabbrüche bewirken. Wachsende Ketten können durch Reaktionen mit weiteren Polymerradikalen verbraucht werden und sind demnach nicht mehr zur Addition am Stammpolymer befähigt. Polymerisationen, bei welchen zu Beginn der Reaktion sowohl das Stammpolymer als auch die entsprechenden Seitenketten vorliegen, sind ebenfalls in der Klasse der *grafting-onto*-Polymerisationen anzusiedeln.

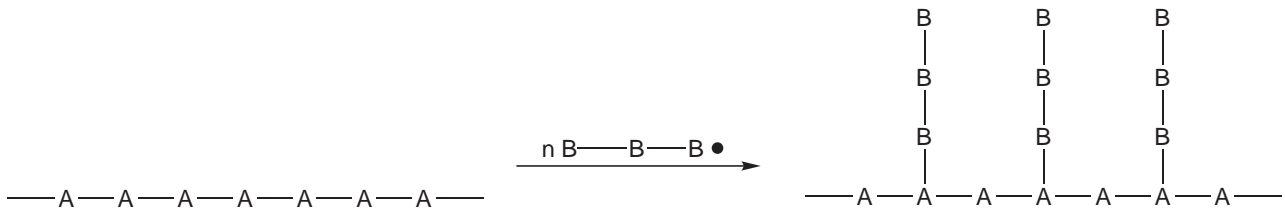


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der Pfropfung zum Stammpolymer (*grafting onto*).

Pfropfung via Makromonomere (engl. *grafting through*)

Bei der Pfropfung via Makromoleküle werden die späteren Seitenketten vorgelegt und anschließend das Rückrad polymerisiert. Die Seitenketten können dabei aus Homopolymerisation oder Copolymerisation verschiedener Monomere hervorgehen:

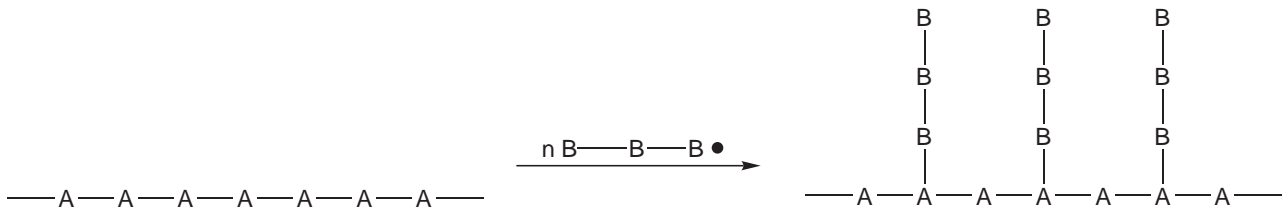


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der Pfropfung via Makromonomere (*grafting through*).

5 Das Pfropfpolymerisationsverfahren zur Herstellung von Ionenaustauschern

Pellikulare und oberflächenfunktionalisierte stationäre Phasen sind gegenwärtig die beiden wichtigsten Typen von Ionenaustauschermaterialien. Während Erstgenannte aus kleinen, oberflächenfunktionalisierten Partikeln bestehen, die meist durch elektrostatische oder hydrophobe Wechselwirkungen an einem Trägermaterial fixiert sind, tragen oberflächenfunktionalisierte Materialien ihre Austauschergruppen direkt an der Oberfläche der Grundmaterialpartikel. Oberflächenfunktionalisierte Austauscher können sich generell im Aufbau oder in der Beschaffenheit ihrer funktionellen Gruppen unterscheiden, wobei die Struktur des fertigen Austauschers durch die Art der Funktionalisierung bestimmt wird. Eine Möglichkeit ist die Beschichtung (engl. *coating*) des Trägermaterials mit Ketten aus funktionellen Gruppen. Dabei umschließt die Schicht von Austauschergruppen den Trägermaterialpartikel komplett, wobei sein Durchmesser mitunter stark zunimmt. Meist wird eine Schicht aus einem präfunktionalisierten Copolymer zunächst durch adsorptive Wechselwirkungen am Träger gehalten und in einer anschließenden Polymerisation fixiert.

Das Pfropfen (engl. *grafting*) von funktionellen Gruppen auf die Trägermaterialoberfläche stellt eine zweite Möglichkeit zur Herstellung oberflächenfunktionalisierter Austauscher dar. Hier werden Austauschergruppen durch eine Pfropfpolymerisation kovalent an das Grundmaterial gebunden. Während der Reaktion entstehen ladungstragende Polymerketten, die bei hinreichender Länge und Anzahl ebenfalls zu einer Beschichtung des Trägers führen können. Diese zeichnen sich durch vergleichsweise geringe Schichtdicken aus, was sich positiv auf den Massentransfer des Austauschprozesses auswirkt [19].

Bei der Herstellung von Anionenaustauschern besteht die Möglichkeit der Einführung von quartären Ammoniumfunktionen durch eine nukleophile Substitution. Dies kann sowohl nach einer Chloromethylierung des Harzes (direkte Funktionalisierung) als auch nach Einführung einer geeigneten präfunktionellen Gruppe im Rahmen von Beschichtungsreaktionen erfolgen.

Eine weitere Variante ist die direkte kovalente Bindung von Abstandsgruppen, die bereits Ammoniumfunktionen tragen und aufgrund ihrer permanent positiven Ladung als Anionenaustauschergrup-

pen fungieren. Ferner besteht die Möglichkeit zur Bindung ungeladener Abstandsgruppen mit Aminfunktionen. Diese bieten bei Verwendung eines hinreichend sauren Elutionsmittels ebenfalls Austauscherplätze oder können zu einer Ammoniumgruppe quarternisiert werden. Diese beschriebene Funktionalisierungsmethode basiert auf einer Pfropfpolymerisation, in der Austauschergruppen auf Basis von Vinylbenzylverbindungen an der Oberfläche des Trägermaterials gebunden werden. Jenes als EVO-Methode bezeichnete patentierte Verfahren wurde von *Raskop* zur Herstellung moderner oberflächenfunktionalisierter Anionenaustauscher entwickelt [9, 10]. Da die Funktionalisierung von Trägermaterialien nach dieser Pfropf-Methode die Grundlage der vorliegenden Arbeit darstellt, werden sowohl die Entwicklung als auch die Anwendungsmöglichkeiten des Verfahrens in den folgenden Abschnitten umfassend erläutert.

5.1 Entwicklung der Pfropf-Methode

Die Entwicklung der Methode erfolgte im Wesentlichen in drei Stufen, die von *Raskop* chronologisch als EVO-I, -II und -III bezeichnet wurden. Die EVO-I-Methode beinhaltete die Beschichtung unfunktionalisierter PS/DVB-Trägermaterialpartikel mit Vinylbenzylchlorid als präfunktionelles Monomer und die anschließende Einführung von verschiedenen quartären Ammoniumfunktionen durch eine nukleophile Substitution. Das Prinzip der EVO-I-Methode ist in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt. Die Beschichtung erfolgte durch eine thermisch initiierte radikalische Polymerisation unter Zusatz des wasserlöslichen Initiators Kaliumperoxodisulfat (KPS). Aufgrund einer gefundenen linearen Abhängigkeit zwischen Austauschkapazität des entstandenen Materials und eingesetztem Monomer- zu Polymer-Verhältnis gelang die gezielte Steuerung der Austauschkapazität. Durch Anwendung der EVO-I-Methode wurden sehr hochkapazitive Anionenaustauscher erhalten, die sich daher weniger für die Trennung von einfachen anorganischen Anionen in Verbindung mit der suppressierten Leitfähigkeitsdetektion als vielmehr zur Bestimmung von Kohlenhydraten eigneten. Die Trennleistungen der resultierenden Austauscher waren nicht vergleichbar mit den Werten handelsüblicher Anionentrennsäulen, was eine Weiterentwicklung dieser Methode erforderlich machte. Der Vorteil der EVO-I-Methode lag im geringen synthetischen Aufwand, der eine simple Einführung von variablen Ammoniumfunktionen erlaubte.

Die Beschichtung von PS/DVB-Copolymeren mit bereits funktionalisierten Monomeren wurde als EVO-II-Methode bezeichnet. Hier wurde die nukleophile Substitution vor der eigentlichen Funktionalisierung durchgeführt, indem zunächst Vinylbenzylchlorid mit einem tertiären Amin umgesetzt und die so generierte Austauschergruppe in einer anschließenden radikalischen Polymerisation analog der EVO-I-Methode an das Trägermaterial gebunden wurde. Die funktionelle Gruppe, bestehend aus einer Ammoniumfunktion mit einem Vinylbenzyl-Spacer, wurde somit als ionisches Monomer am PS/DVB-Copolymer fixiert. Das Prinzip der EVO-II-Methode gleicht dem daraus entwickelten

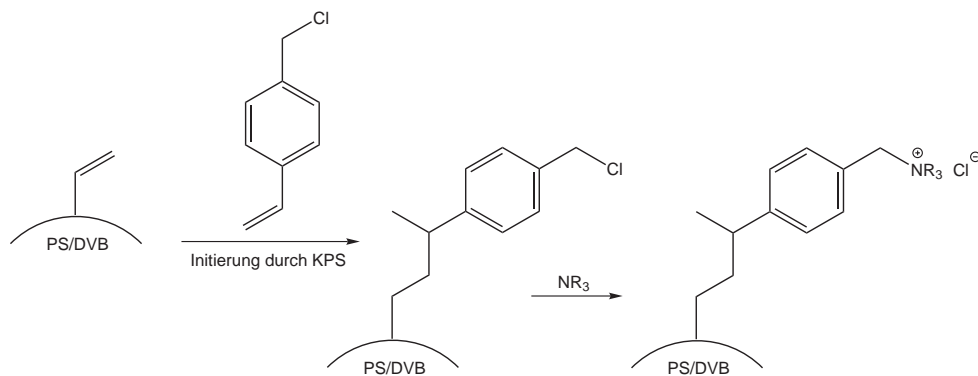


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Reaktionsprinzips der EVO-I-Methode: Beschichtung des Trägermaterials mit Vinylbenzylchlorid mit anschließender nukleophiler Substitution zur quartären Ammoniumfunktion.

EVO-III-Verfahren. Die beiden Methoden unterscheiden sich lediglich in einem Punkt der Reaktionsführung. Während bei der EVO-II-Methode das kationische Monomer in Form einer Reaktionslösung zur Funktionalisierung eingesetzt wurde, kommen in der fortgeschrittenen Variante grundsätzlich isolierte, aufgereinigte ionische Monomere zum Einsatz. Bei Synthesen nach EVO-II konnten Verunreinigungen durch den Inhibitor oder noch vorhandene Edukte nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Dies wurde unter anderem durch die gefundene Abhängigkeit zwischen Kapazität der resultierenden Austauscher und der in der Synthese eingesetzten Menge an Monomerlösung deutlich. Ein steigender Anteil an Lösung hatte eine Abnahme der Austauschkapazität zur Folge, was nicht dem erwarteten Trend entsprach. Darüber hinaus kann bei Einsatz der Monomerlösung keine Aussage über die tatsächliche Konzentration des eingesetzten ionischen Monomers gemacht werden. In Abbildung 5.2 ist das Reaktionsschema der Funktionalisierungsmethoden EVO-II und -III gezeigt.

Der Vorteil gegenüber dem EVO-I-Verfahren ist die Tatsache, dass das Trägermaterial weniger starken chemischen und mechanischen Belastungen ausgesetzt ist, da es bei der EVO-II-Methode nur noch in einer Stufe der Synthese beansprucht wird.

Bei der Herstellung eines oberflächenfunktionalisierten Ionenaustauschers nach der EVO-III-Methode wird das PS/DVB-Copolymer mit einem zuvor isolierten, aufgereinigten ionischen Monomer funktionalisiert. Durch den Einsatz der isolierten Monomere können die oben genannten negativen Effekte, die durch die Verwendung verunreinigter Monomerlösungen bedingt sind, vollständig ausgeschlossen werden. Gleichzeitig zeichnet sich das Salz des Monomers im Gegensatz zur Reaktionslösung durch Lagerstabilität sowie einfache Handhabung aus. Die eigentliche Funktionalisierung ist eine radikalische Additionsreaktion, die unter Verwendung des hydrophilen, wasserlöslichen Radikalstarters Kaliumperoxodisulfat thermisch initiiert wird. Als Lösungsmittel dient ein Ethanol/Wasser-Gemisch (1:4, v/v), wobei der Ethanolanteil zur Suspension des hydrophoben, un-

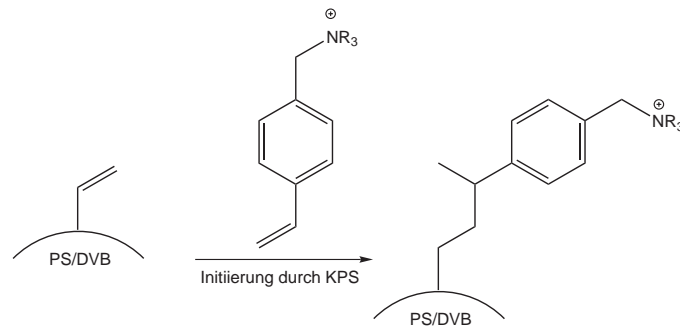


Abbildung 5.2: Reaktionsprinzip der Funktionalisierung nach EVO-II und -III. Bei der EVOII-Methode wird das entsprechende ionische Monomer in Form einer Reaktionslösung eingesetzt, während es in der Variante nach EVO-III als zuvor isolierter Feststoff verarbeitet wird.

funktionalisierten Trägermaterials erforderlich ist, während Initiator und Monomer im Wasseranteil gelöst werden. Die Struktur des Monomers, das sowohl eine ionische, polare Einheit als auch einen neutralen, unpolaren Anteil beinhaltet, gleicht der eines Tensids. Tenside bestehen grundsätzlich aus einem hydrophoben Kohlenwasserstoffanteil mit einem hydrophilen Rest und können dabei anionischer, kationischer, zwitterionischer oder neutraler Natur sein. In Abbildung 5.3 wird die strukturelle Analogie von Tensiden und gebräuchlichen stickstoffbasierten ionischen Monomeren schematisch verdeutlicht.

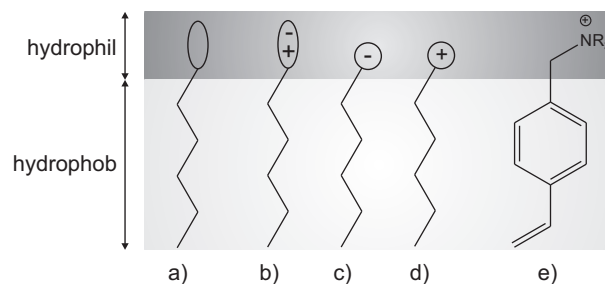


Abbildung 5.3: Vergleich verschiedener Tenside a) neutral, b) zwitterionisch, c) anionisch, d) kationisch mit der Struktur eines kationischen Monomers e).

Raskop postulierte eine Voranordnung der ionischen Monomere in der Lösung aufgrund ihrer tensidartigen Struktur, die zu einer regioselektiven Anbindung der Monomere an das Trägermaterial führt. Bedingt durch die unterschiedlichen Polaritäten des hydrophoben Trägermaterials und der hydrophilen flüssigen Phase kommt es zur Bildung einer Phasengrenze. Innerhalb dieser Grenze richten sich die Monomere so aus, dass sich ihre hydrophobe Einheit zum ebenfalls hydrophoben PS/DVB-Copolymer hin orientiert, während der ionische, hydrophile Rest nach außen in die wässrige Phase

ragt. Das Styrol des Trägermaterials besitzt freie Doppelbindungen, die unter anderem aus der Quervernetzung mit Divinylbenzol herrühren. Diese dienen als Bindungsstellen für die Monomere, die mit den vinylischen Doppelbindungen ihrer Vinylbenzyleinheiten an die ungesättigten Bindungen des PS/DVB-Copolymers polymerisiert werden. Durch diese regioselektive Anordnung der Austauschergruppen wird eine homogene Hydratation der Trägermaterialoberfläche gewährleistet. Weiterhin wurde postuliert, dass aufgrund elektrostatischer Abstoßungskräfte zwischen den einzelnen identisch geladenen Monomeren eine gleichmäßige Belegung der Oberfläche resultiert. Durch die Polarität der Tenside soll auch die Eindringtiefe in die Poren des PS/DVB-Netzwerkes eingeschränkt sein, sodass mit der EVO-III-Methode ausschließlich die Oberfläche und die Makroporen, nicht aber die Mikroporen des Trägermaterials funktionalisiert werden. Dies begünstigt zusätzlich den Massentransfer zwischen Analyten und stationärer Phase des erhaltenen Anionenaustauschers.

Anionenaustauscher, die aus der EVO-III-Funktionalisierung hervorgingen, zeigten im Vergleich zu chloromethylierten Materialien höhere Trenneffizienzen sowie verbesserte Signalsymmetrien für die untersuchten Analyten. Als vorteilhaft erweist sich ebenso die einfach gehaltene Synthese. Der Funktionalisierungsschritt besteht lediglich aus einer im wässrigen Medium durchführbaren Stufe. Auch die gezielte Steuerung der Austauschkapazität, die effektiv durch die eingesetzte Monomer- und Initiatormenge in einem bestimmten Bereich einstellbar ist, spricht für diese Art der Funktionalisierung. Da sich die vorliegende Arbeit ausschließlich mit der Weiterentwicklung der EVO-III-Methode beschäftigt und die Methoden EVO-I und -II hier keine weitere Relevanz besitzen, bezieht sich der Oberbegriff EVO im weiteren Verlauf einzig auf die EVO-III-Variante.

5.2 Anwendungsmöglichkeiten der Pfropf-Methode

Die Pfropf-Methode wurde in einer vorangegangenen Dissertation zwar speziell für die Darstellung neuer Anionenaustauscher konzipiert, jedoch bietet diese Art der Funktionalisierung eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten auf dem Gebiet der Entwicklung von stationären Phasen für die Ionenchromatographie. Durch die große Auswahl an kompatiblen ionischen Monomeren und dem vergleichsweise geringen synthetischen Aufwand des Verfahrens lassen sich so Ionenaustauscher zur Lösung diverser analytischer Fragestellungen generieren.

Zur Funktionalisierung nach der Pfropf-Methode eignen sich Monomere, die eine zur radikalischen Addition befähigte vinylische Doppelbindung aufweisen. Eine tensidartige Struktur der verwendeten ionischen Monomere ist zwar von Vorteil, jedoch nicht unbedingt erforderlich, denn die Einführung ionischer Austauschergruppen kann in manchen Fällen auch nach der kovalenten Bindung an den PS/DVB-Träger erfolgen. Ferner sollte die eigentliche Austauscherfunktion über eine Abstandsgruppe mit der ungesättigten Bindung verknüpft sein, um bei Betrieb des Austauschers starke Adsorptionswechselwirkungen zwischen Analytionen und der stationären Phase zu vermeiden. Dazu haben

sich insbesondere Styrolderivate als zweckmäßig erwiesen.

Raskop setzte in seiner Arbeit zur Herstellung stark basischer Anionenaustauscher ionische Monomere ein, die sich von den Strukturen der in Abschnitt 3.10 auf Seite 51 beschriebenen funktionellen Gruppen auf Stickstoffbasis ableiten. Mit den Styrolderivaten von Dimethylaminoethanol (DMEA), Ethyldimethylamin (EDMA) und Diethanolmethylamin (DEMA) als Monomere gelang es, leistungsfähige Anionenaustauscher zur Trennung anorganischer Anionen zu generieren [9]. Durch die unterschiedliche Polarität der verschiedenen funktionellen Gruppen wird die Darstellung von Anionenaustauschern mit divergenten Trenneigenschaften ermöglicht. Die besten Trennleistungen wurden mit einem auf DEMA basierenden Austauscher erzielt, der sich insbesondere zur Trennung organischer und anorganischer Anionen eignet. Eine entsprechende Trennsäule ist mittlerweile kommerziell erhältlich. Weiterhin kamen funktionelle Gruppen auf Basis von Di- und Triaminen mit jeweils zwei Austauscherfunktionen zum Einsatz, die sich von Tetramethylethylendiamin (TMEDA) und Tetramethylpropylendiamin (TMPDA) ableiten. Die entsprechenden Strukturen sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Aufgrund ihres polyfunktionellen Charakters zeigen Austauscher dieser Art andere Selektivitäten als Materialien mit monoanionischen Gruppen. So konnte beispielsweise auf einem mit TMEDA funktionalisierten Austauscher eine enorme Zunahme der Retention von Sulfat beobachtet werden. Dieser Effekt trat ausschließlich bei Verwendung dieses Monomers auf und wurde durch den C2-Kettenabstand der Austauschergruppen hervorgerufen.

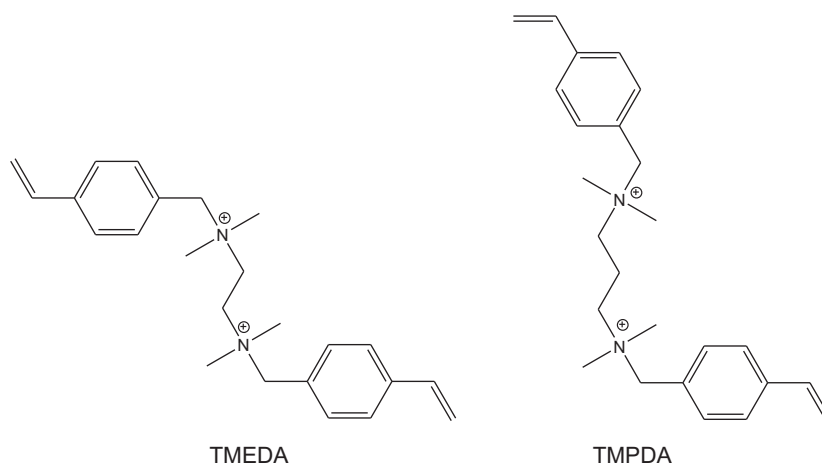


Abbildung 5.4: Strukturen der von *Raskop* verwendeten difunktionellen Gruppen TMEDA und TMPDA zur Herstellung propfpolymerisierter Anionenaustauscher nach der EVO-Methode.

Seit der Entwicklung des Pfropf-Verfahrens hat sich diese Methode zur Darstellung stationärer Phasen für die Ionenchromatographie etabliert, sodass die Anwendbarkeit der daraus hervorgehenden Austauscher nicht länger auf die Analytik anorganischer Anionen limitiert war. So wurden dikationische funktionelle Gruppen auf Diaminbasis synthetisiert, die im Vergleich zu den Monomeren TMEDA

und TMPDA nur eine Vinylbenzyleinheit beinhalteten. Die Strukturen dieser von *P. Gödecke* hergestellten Monomere sind in Abbildung 5.5 a) gezeigt. Da hier jedes Monomer grundsätzlich zwei Austauscherplätze aufweist, führt die Funktionalisierung mit diesem Typ Monomer zu hochkapazitiven Anionenaustauschern, die zur Trennung von Kohlenhydraten herangezogen werden sollen [72]. Ebenfalls Gegenstand aktueller Forschung ist die Anwendung der Pffropf-Methode auf die Herstellung von zwitterionischen HILIC-Phasen [61]. Für diese spezielle Anwendung wurden mehrere Monomere auf Basis von Sulfobetainen dargestellt, deren Unterscheidungsmerkmal der C-Kettenabstand zwischen den kationischen und anionischen Austauscherfunktionen ausmacht. Abbildung 5.5 b) zeigt die beispielhafte Struktur dieser von *L. Sonnenschein* synthetisierten zwitterionischen Austauschergruppen. Bei der Charakterisierung der entstandenen zwitterionischen stationären Phasen stellte sich heraus, dass diese Materialien facettenreiche Anwendungen finden. So eignen sich die entsprechenden Säulen nicht nur zur Trennung ausgewählter anorganischer Anionen sowohl unter IC als auch unter HILIC-Bedingungen, sondern ebenfalls zur Separation von Aminosäuren ohne Zusatz jeglicher organischer Modifier im Elutionsmittel. Darüber hinaus dienen die Materialien zur Trennung von Carbonsäuren, die vermutlich in Form von Carbonsäureanionen an der kationischen Austauschergruppe der zwitterionischen Phase retardiert werden.

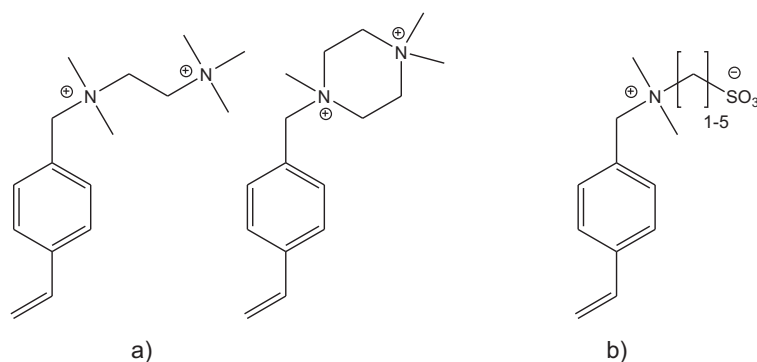


Abbildung 5.5: Ionische Monomere zur Herstellung pffropfpolymerisierter Ionenaustauscher. a) Strukturen dikationischer Monomere zur Herstellung von Anionenaustauschern für die Zuckeranalytik. b) Beispielhafte Struktur der Monomere auf Basis von Sulfobetainen zur Darstellung zwitterionischer HILIC-Phasen.

Der Transfer des Pffropf-Verfahrens auf die Kationenchromatographie erfolgte erstmals durch Untersuchungen von *K. Schabram* zur Herstellung von Sulfonsäureaustauschern. In diesem Fall wurden die Trenneigenschaften pffropfpolymerisierter Sulfonsäureaustauscher mit direktsulfonierten und sulfopropionylierten Austauschern verglichen [60]. Erstgenannte wurden über das EVO-Verfahren unter Verwendung von 4-Vinylbenzylsulfonat als ionisches Monomer zugänglich gemacht. Diese Art von Kationenaustauscher ermöglichte die Trennung von Erdalkali- und Übergangsmetallionen und wies darüber hinaus die höchste Trennleistung im Vergleich zu den direktsulfonierten und sulfopropiony-

lierten Materialien auf.

Ferner eignet sich die Pfropf-Funktionalisierung zur Darstellung schwach saurer Kationenaustauscher mit Mono- oder Dicarbonsäurefunktionen [8]. Diese Weiterentwicklung der Methode auf dem Gebiet der Kationenchromatographie wurde von *A. K. Rieß* realisiert. Es erfolgte die Synthese verschiedener Vinylbenzyl- und Vinylphenylcarbonsäuren mit ein oder zwei Säurefunktionen sowie die Untersuchung des Einflusses dieser Monomerstrukturen auf die Trenneigenschaften der Austauscher. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich besonders Kationenaustauscher mit Dicarbonsäurefunktionen zur Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallionen eignen, da sie einen geringen Selektivitätsunterschied zwischen mono- und divalenten Kationen bei gleichzeitig hinreichender Auflösung der einzelnen Signale ermöglichen.

6 Untersuchungen zum Mechanismus der Pfropf-Methode

Die EVO-Methode wurde zur Herstellung oberflächenfunktionalisierter Anionenaustauscher entwickelt und als eine radikalische Addition eines ionischen Monomers an ein unfunktionalisiertes Trägermaterial definiert [9]. Dabei addieren sich die geladenen funktionellen Gruppen an die freien Doppelbindungen des hauptsächlich verwendeten PS/DVB-Copolymers. Der Einsatz tensidartiger Monomere soll eine bestimmte Voranordnung der funktionellen Gruppen garantieren, die zu ihrer regioselektiven Bindung an das Trägermaterial führt. Der hydrophobe Anteil des ionischen Monomers ordnet sich mit seiner vinyllischen Doppelbindung am ebenfalls hydrophoben, unfunktionalisierten PS/DVB-Copolymer an, während sich die geladene, hydrophile Austauschergruppe zur wässrigen Lösung orientiert und durch diese hydratisiert wird. Dieser Effekt ist in Abbildung 6.1 schematisch dargestellt.

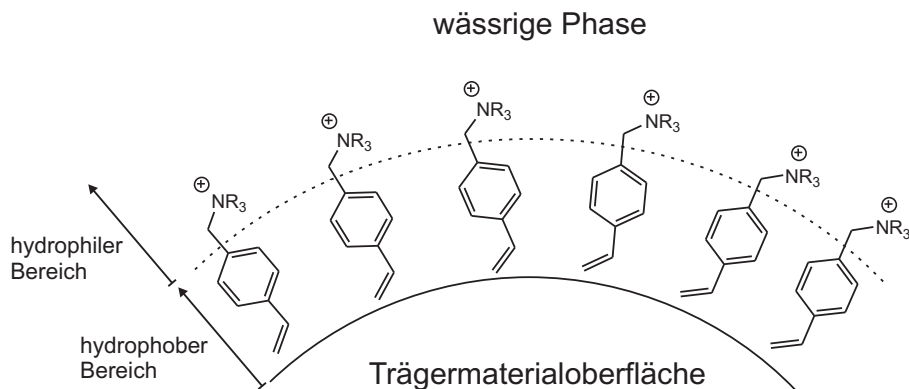


Abbildung 6.1: Anordnung tensidartiger Monomere vor Initiierung der radikalischen Polymerisation nach EVO-III.

Des Weiteren wurde angenommen, dass aufgrund der einheitlich kationischen Ladung der verwendeten Monomere elektrostatische Abstoßungskräfte (Coulombabstoßung) wirken, die die Bildung polykationischer Ketten verhindern. Diese Annahme schließt eine Kettenpropagation sowohl am Träger als auch in der Lösung gänzlich aus, sodass die EVO-Methode lediglich als radikalische Addition

und nicht als eine Pfropfpolymerisation definiert wurde. Zusätzlich soll die Polarität der tensidartigen Monomere für die ausschließliche Belegung der Oberfläche und der Makroporen des Grundmaterials verantwortlich sein. Demnach sollte das Verfahren einzig Anionenaustauscher mit einer Monolage funktioneller Gruppen auf der Trägermaterialoberfläche (vgl. Abbildung 6.2) und in den belegten Poren liefern.

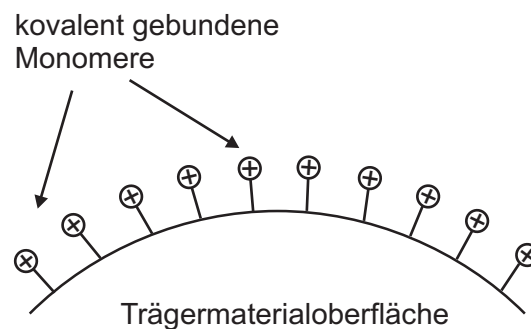


Abbildung 6.2: Idealisierte Belegung der Trägermaterialoberfläche. Die ionischen Monomere werden als Folge der Coulombabstoßung mit jeweils identischen Abständen und in Form einer Monolage am Grundmaterial gebunden.

Als Folge der postulierten Regioselektivität der funktionalisierten Materialien wurde eine gleichmäßige Hydratation der funktionellen Gruppen angenommen, die sich in einer hohen Effizienz des Austauschers und in guten Signalsymmetrien für zu trennende Anionen widerspiegelt.

Die Tatsache, dass der Einsatz von Monomeren mit Tensidstruktur nicht zwingend notwendig ist, konnte im Rahmen meiner Diplomarbeit gezeigt werden [54]. Zur Herstellung von Anionenaustauschern mit chiralen funktionellen Gruppen wurde 4-Aminomethylvinylbenzol als präfunktionelle Gruppe an ein PS/DVB-Copolymer gebunden, bevor ein Chiralitätszentrum eingeführt wurde. Dazu wurde das neutrale, primäre Amin zunächst durch eine radikalische Addition gemäß der EVO-Methode am Träger fixiert. Die Funktionalisierung erfolgte in einer gepufferten Suspension, um eine Abnahme des pH-Wertes in Gegenwart des Initiators Kaliumperoxodisulfat zu verhindern und so die Neutralität des Monomers zu gewährleisten. Mit Hilfe einer nukleophilen Substitution durch eine Aminosäure gefolgt von einer Quarternisierung wurde das Amin zu einer permanent kationischen Austauschergruppe umgewandelt. Mittels ionenchromatographischer Charakterisierung der erhaltenen Anionenaustauscher konnte bestätigt werden, dass die Funktionalisierung via EVO erfolgreich war. Infolgedessen ist eine Funktionalisierung von Trägermaterialien mit nicht ionischen, primären Aminen unter EVO-Bedingungen ebenfalls möglich.

6.1 Polymerisation in homogener Phase – Untersuchungen zur Homopolymerisationskinetik von ionischen Monomeren

Bislang wurde die EVO-Methode ausschließlich in heterogener Phase, das heißt in Anwesenheit eines Trägermaterials, durchgeführt und damit den an der Polymerisation beteiligten ionischen Monomeren freie Bindungsstellen angeboten. Das Verhalten der kationischen funktionellen Gruppen in homogener Phase war bis zur Anfertigung der vorliegenden Arbeit ungeklärt. Die angestellten Vermutungen, dass es aufgrund von Abstoßungskräften nicht zur Bildung von Polyionen kommt, ist auf Untersuchungen von *Raskop* gestützt, die jedoch allesamt in der heterogenen Phase durchgeführt wurden. Zur Analyse eines möglichen Homopolymerisationsverhaltens von Monomeren in Abwesenheit von Trägermaterialien wurden die in den folgenden Abschnitten erläuterten Experimente realisiert.

6.1.1 Analyse des Polymerisationsverlaufes mittels Kernresonanzspektroskopie

Die im Zuge dieser Arbeit verwendeten ionischen Monomere leiten sich alle von den in Abschnitt 3.10 auf Seite 50 beschriebenen funktionellen Gruppen ab. Die quartären Ammoniumfunktionen sind mit einer Vinylbenzyleinheit verbunden und weisen eine tensidartige Struktur auf. Abbildung 6.3 zeigt die Strukturen der hier relevanten Monomere. Um eine mögliche Homopolymerisation dieser ionischen Styrol-derivate beobachten zu können, wurde eine radikalische Polymerisation in Gegenwart eines Initiators thermisch initiiert und der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch untersucht. Als Modellsystem wurde die Reaktion des Monomers VB-DEMA (N-Vinylbenzyl-N,N,N-diethanolmethylammoniumchlorid) mit Kaliumperoxodisulfat bei einer Reaktionstemperatur von 343 K gewählt. Dazu wurde das Monomer in deuteriertem Wasser (D_2O) gelöst und die Reaktion durch Zugabe einer stöchiometrischen Menge des Initiators bei 343 K gestartet. Um eine Analyse in Echtzeit zu gewährleisten, wurde die Reaktion in einem NMR-Röhrchen durchgeführt und nach Zeitintervallen von jeweils 15 Minuten 1H -NMR-Spektren aufgenommen. Als Referenz wurde vor Beginn der Reaktion VB-DEMA in (D_2O) ohne zugesetzten Initiator via Kernresonanzspektroskopie analysiert. Die Aufnahmen wurden bei der entsprechenden Reaktionstemperatur an einem DRX (500 MHz) von der Serviceabteilung NMR des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. In Abbildung 6.4 sind exemplarisch die Spektren des Monomers VB-DEMA vor Initiierung der Polymerisation und nach einer Reaktionszeit von 45 Minuten gegenübergestellt.

Die Protonensignale 1 (cis, trans) und 2 der endständigen vinylischen Doppelbindung des Styrol-derivates sind im oberen Spektrum sehr gut erkennbar. Im Verlauf der Polymerisation reagieren die

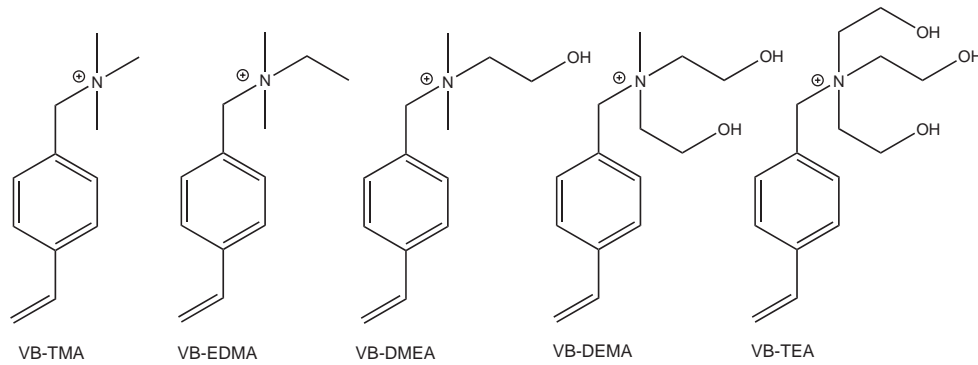


Abbildung 6.3: Strukturen der für diese Arbeit relevanten ionischen Monomere. Die auf Stickstoff basierten funktionellen Gruppen sind Styrolerivate und gleichen strukturell kationischen Tensiden.

ionischen Monomere unter Bildung von Homopolymeren ab. Dabei werden die Doppelbindungen in gesättigte Einfachbindungen der Ketten konvertiert, was sich in einer Abnahme der Protonensignale der vinyllischen Bindungen äußert. Nach einer Reaktionszeit von 45 Minuten sind alle an der Reaktion beteiligten Monomere polymerisiert und damit keine entsprechenden Protonensignale mehr zu beobachten. Die breite Form der Signale ist ein Indiz für die Bildung von Polymeren, die aus verstärkten Wechselwirkungen der Kerne innerhalb eines Polymers resultiert. Des Weiteren kommt es zur Detektion zusätzlicher Protonensignale bei einer chemischen Verschiebung zwischen 1,8 und 2,8 ppm. Innerhalb dieses Bereiches werden typischerweise die Signale von Alkylprotonen detektiert, die in diesem Fall aus den Protonen der verbrückenden CH_2 -Gruppen zwischen den einzelnen Monomerfragmenten des Homopolymers resultieren.

Nach Integration der relevanten Signalfächen kann der Polymerisationsverlauf graphisch dargestellt werden. In Abbildung 6.5 (links) ist die entsprechende Reaktionskoordinate mit Bildung des Produktes und Abbau des Monomers gezeigt. Sowohl die Polymerbildung als auch der Verbrauch des Monomers verläuft einer radikalischen Polymerisation entsprechend exponentiell. Der vollständige Umsatz des Monomers ist nach einer Reaktionszeit von 45 Minuten deutlich erkennbar, während die Fläche der Alkylprotonensignale erst nach einer Zeit von 60 Minuten einem 100%igen Umsatz entspricht.

Um nun die Polymerisationsgeschwindigkeit von VB-DEMA mit der eines weiteren Monomers zu vergleichen, wurde das Experiment für die funktionelle Gruppe VB-TMA (N-Vinylbenzyl-N,N,N-trimethylammoniumchlorid) wiederholt (siehe Abbildung 6.3). Sowohl die Reaktion als auch die Messungen erfolgten unter identischen Bedingungen. In Abbildung 6.5 (rechts) sind die Reaktionsverläufe beider Styrolerivate gegenübergestellt. Bei Betrachtung der Auftragungen fällt auf, dass das Monomer VB-DEMA im Vergleich zu VB-TMA mit der doppelten Geschwindigkeit umgesetzt wird. Der gesamte Umsatz ist im Falle des VB-DEMA bereits nach einer Reaktionsdauer von 45

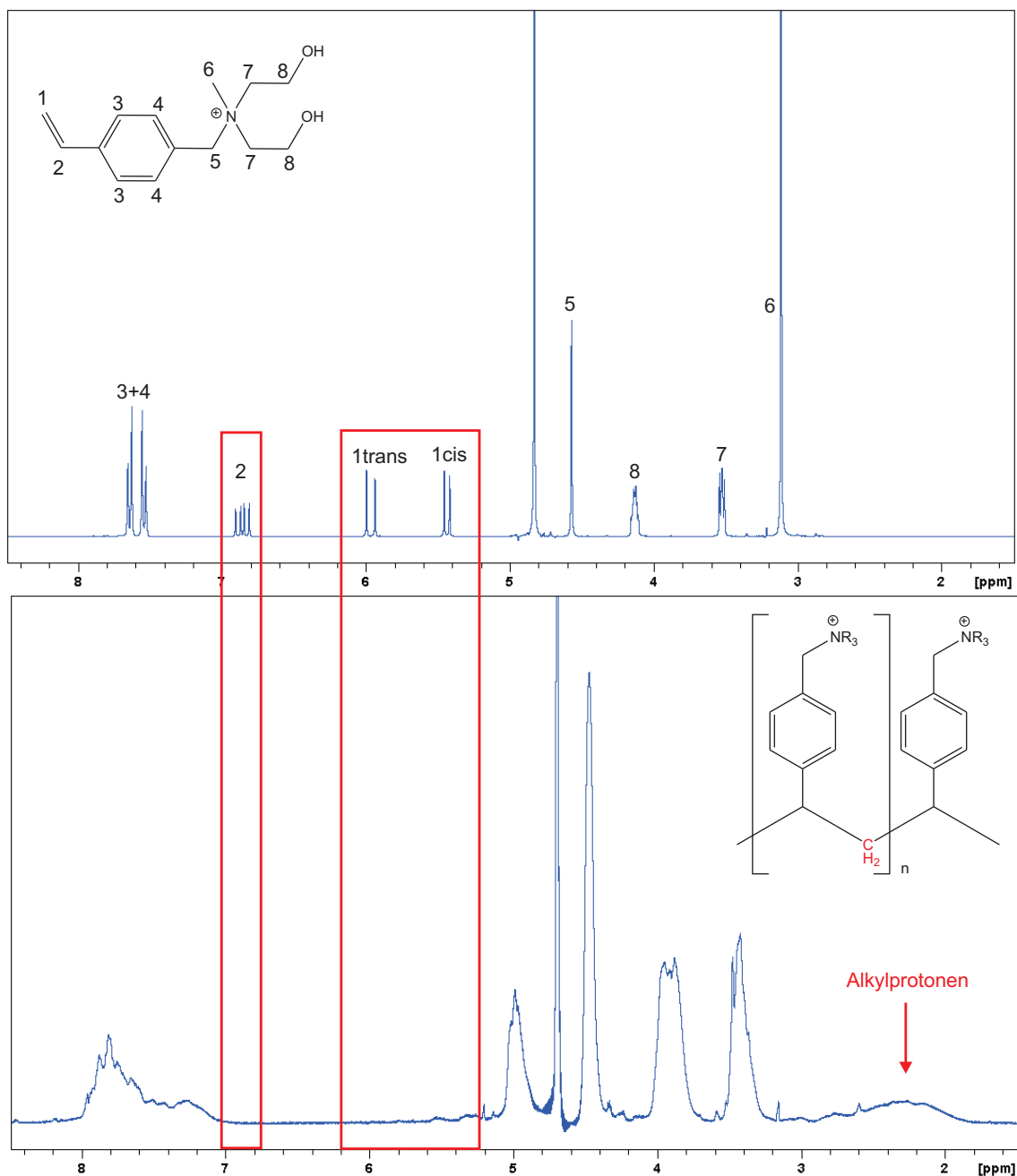


Abbildung 6.4: Oben: ¹H-NMR-Spektrum des ionischen Monomers VB-DEMA vor Reaktionsbeginn. Unten: ¹H-NMR-Spektrum einer durch Kaliumperoxodisulfat initiierten Homopolymerisation des ionischen Monomers VB-DEMA nach einer Reaktionszeit von 45 Minuten bei einer Temperatur von 343 K. Die Protonensignale der vinylischen Doppelbindung sind rot umrandet. Lösungsmittel: (D₂O); Temperatur: 343 K; Frequenz: 500 MHz.

Minuten, bei VB-TMA allerdings erst nach 90 Minuten erfolgt. Die stark variierenden Polymerisationsgeschwindigkeiten basieren auf strukturellen Unterschieden der betrachteten ionischen Monomere und der damit verbundenen Stabilität der gebildeten Monomerradikale. Je stabiler ein solches Radikal, desto länger ist seine Lebensdauer, was eine langsame Homopolymerisationsgeschwindigkeit zur Folge hat. Demnach bildet VB-TMA die stabileren Radikale und ist zugleich das unreaktivere Monomer. Im inversen Fall reagieren die instabilen VB-DEMA-Radikale aufgrund ihrer hohen Zerfallsrate und Reaktivität schneller ab.

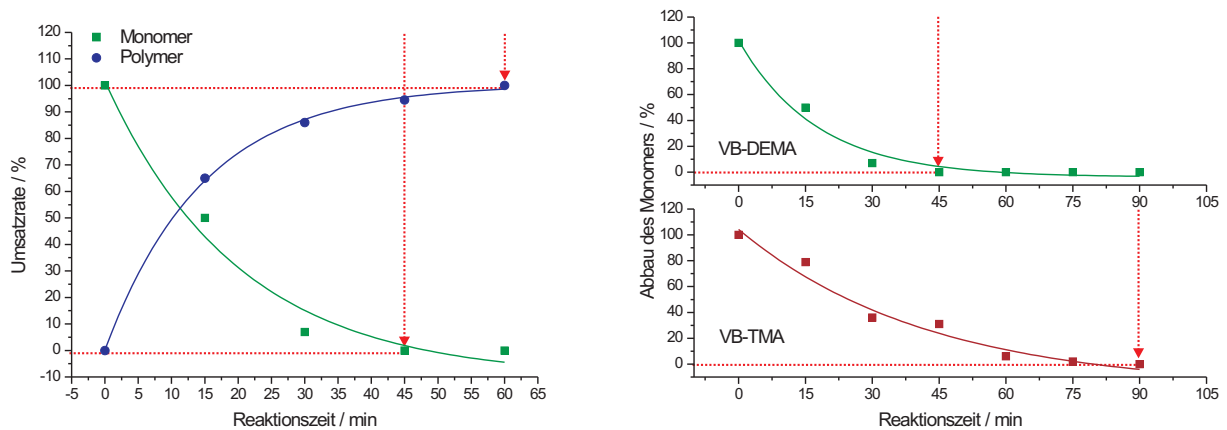


Abbildung 6.5: Links: Reaktionsverlauf der Homopolymerisation von VB-DEMA bei einer Temperatur von 343 K. Die rot markierten Pfeile kennzeichnen die Zeitpunkte des vollständigen Umsatzes. Rechts: Vergleich der Polymerisationsverläufe von VB-DEMA und VB-TMA (343 K).

Die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen haben gezeigt, dass die betrachteten ionischen funktionellen Gruppen trotz ihrer identischen Ladungen bei Anwesenheit eines Initiators homopolymerisieren. Der Einfluss möglicher elektrostatischer Wechselwirkungen kann auf diese Weise nicht geklärt werden, jedoch wird deutlich, dass die stattfindende Homopolymerisation keinesfalls durch derartige Abstoßungskräfte verhindert wird. Dieses Resultat stellt die bisherigen Vermutungen zum Reaktionsmechanismus der EVO-Methode in Frage und hat demnach Auswirkungen auf die weitere Entwicklung sowie zukünftige Anwendungen des Verfahrens. Bislang wurde eine Kettenpropagation gänzlich ausgeschlossen, sodass die EVO-Methode lediglich als eine radikalische Addition und nicht als Pfropfcopolymerisation definiert wurde. Die Resultate der Untersuchungen zeigen, dass die Definition des Verfahrens als Pfropfcopolymerisation ebenfalls Gültigkeit besitzt. Aufgrund der Tatsache, dass die ionischen Monomere in homogener Phase polymerisieren, kann eine Bildung polykationischer Ketten in Gegenwart eines PS/DVB-Copolymers nicht länger ausgeschlossen werden. Demnach wäre ein Kettenwachstum direkt am Copolymer (Pfropfcopolymerisation) oder eine Be-

schichtung des Trägermaterials mit homopolymerisierten ionischen Monomeren möglich. Je nach Reaktivität der gebildeten Monomerradikale und der damit verbundenen hohen Homopolymerisationsgeschwindigkeit kann die Bildung von Polyionen erfolgen, bevor es zu einer Reaktion mit den freien Doppelbindungen des Copolymers kommt. Letztendlich treten bei der Funktionalisierung nach der EVO-Methode zwei parallel ablaufende Konkurrenzreaktionen auf. Um das Reaktionsgleichgewicht in Richtung der bevorzugten Pfropfpolymerisation zu verlagern, ist eine genaue Kategorisierung der Homopolymerisationsgeschwindigkeiten von Monomeren unumgänglich.

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen dienen lediglich dazu, Prognosen über Reaktionsgeschwindigkeiten zu treffen. Für einen gezielten Umsatz ist eine Homogenisierung der Reaktionslösung notwendig, die unter EVO-Standardbedingungen üblicherweise durch kontinuierliches Rühren erzielt wird. Aufgrund der Reaktionsführung in einem NMR-Röhrchen konnte ein Rühren des Gemisches jedoch nicht realisiert werden, sodass die Polymerisation nicht exakt unter den Reaktionsbedingungen gemäß der EVO-Methode erfolgen konnte. Des Weiteren toleriert die Methode der Kernresonanzspektroskopie in der Regel Verunreinigungen von bis zu 5 %, was eine präzise Quantifizierung nur schwer ermöglicht. Eine geeignete Lösung bieten chromatographische Methoden, die eine exakte Quantifizierung und damit eine genaue Beurteilung über Polymerisationsgeschwindigkeiten der verschiedenen ionischen Monomere gewährleisten.

6.1.2 Ermittlung kinetischer Parameter mit Hilfe der Hochleistungsflüssigchromatographie

Der Verlauf einer Homopolymerisation gibt letztlich nicht nur Aufschluss über die Stabilität der gebildeten Radikale, aus der Abnahme der Monomerkonzentration lassen sich auch kinetische Parameter wie Halbwertszeit, Aktivierungsenergie, Geschwindigkeitsgesetz und -konstante ermitteln. Um den abnehmenden Monomergehalt in der homogenen Phase zu quantifizieren, wurde die Homopolymerisation gemäß der in Abschnitt 10.5 auf Seite 269 beschriebenen Vorschrift durchgeführt und mittels RP-HPLC mit UV/VIS-Detektion analysiert. Auf diesem Weg wurde das Polymerisationsverhalten der ionischen Monomere VB-TMA, VB-DMEA (N-Vinylbenzyl-N,N,N-dimethylethanolammoniumchlorid) und VB-DEMA bei vier bis fünf verschiedenen Reaktionstemperaturen untersucht. Die Reaktion der Monomere VB-DMEA und VB-DEMA wurden bei Temperaturen von 323 K, 333 K, 343 K und 353 K durchgeführt, während die Untersuchung von VB-TMA zusätzlich bei 313 K erfolgte. Alle übrigen Reaktionsparameter wurden analog der Standard-EVO-Methode gewählt. Vor der chromatographischen Analyse wurden während des gesamten Reaktionsverlaufes nach definierten Zeitintervallen Proben entnommen und diese mit gekühltem Reinstwasser versetzt, um die Polymerisation zu stoppen. In Abbildung 6.6 sind exemplarisch die resultierenden Chromatogramme des Monomers VB-TMA bei einer Reaktionstemperatur von 333 K

nach ausgewählten Zeitintervallen dargestellt.

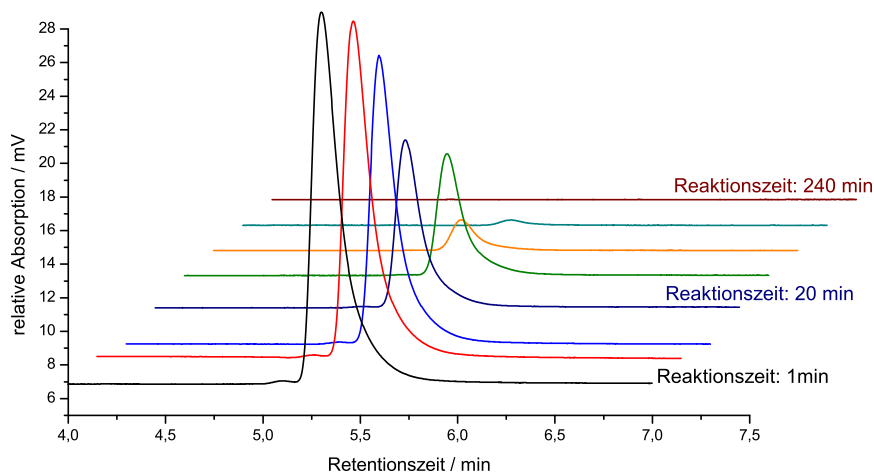


Abbildung 6.6: Chromatogramme des zeitaufgelösten Polymerisationsverlaufes von VB-TMA, initiiert durch Kaliumperoxodisulfat bei 333 K. Säule: Supelco Discovery C18 (150 x 4,6 mm); Säulentemperatur: 303 K; Eluent: Acetonitril/Wasser/Phosphatpuffer (pH 3) 15/65/20 (v/v/v); Flussrate: 1 ml min^{-1} ; Probenvolumen: $20 \mu\text{l}$; Wellenlänge: 254 nm.

Deutlich zu erkennen ist die Abnahme des Monomers bei zunehmender Reaktionszeit. Die Umsetzung von VB-TMA bei 333 K ist demnach erst zwischen einer Reaktionszeit von 180 und 240 Minuten vollständig erfolgt. Bei Auftragung des Verhältnisses der Monomerkonzentration zur Anfangskonzentration des Monomers in Abhängigkeit von der Reaktionszeit ergibt sich eine exponentielle Abnahme der Konzentration. In Abbildung 6.7 sind die entsprechenden Auftragungen für die untersuchten Monomere graphisch dargestellt. Diese zeigen, dass das Monomer VB-TMA deutlich langsamer abreagiert als die beiden übrigen Styrolerivate, die ähnlich reaktiv sind, wobei VB-DEMA mit der höchsten Geschwindigkeit homopolymerisiert.

Um nun aus den vorhandenen Daten kinetische Parameter zu ermitteln, ist die Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes sowie der Reaktionsordnung bezüglich des Monomers notwendig. Da es bei den durchgeführten Polymerisationen zum Einsatz stöchiometrischer Mengen des Initiators kam, kann sein Einfluss näherungsweise vernachlässigt werden, woraus sich zunächst eine Vereinfachung durch ausschließliche Betrachtung des Monomerverbrauches ergibt [73]. Für Reaktionen erster Ordnung gilt grundsätzlich folgende Beziehung zur Ermittlung der Verbrauchsgeschwindigkeit eines Re-

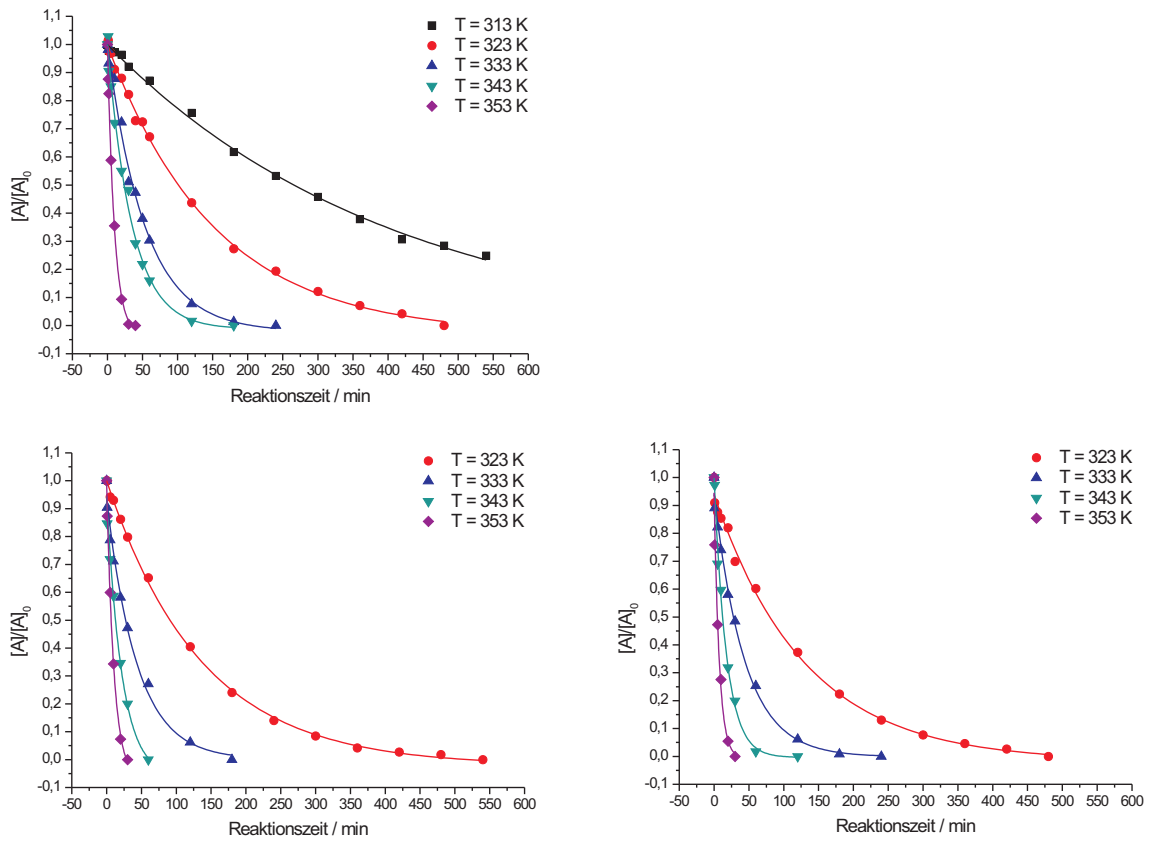


Abbildung 6.7: Exponentielle Abnahme des Monomergehaltes während der radikalischen Homopolymerisation von VB-TMA (oben links), VB-DMEA (unten links) und VB-DEMA (unten rechts).

aktanden A unter Berücksichtigung der Geschwindigkeitskonstanten k :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (6.1)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung lautet:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad (6.2)$$

Nach Umformung erfolgt:

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (6.3)$$

In Bezug auf die Homopolymerisation der Monomere verdeutlicht diese Beziehung die exponentielle Abnahme der Monomerkonzentration. Dies bedeutet, dass die durchgeführten Polymerisationen als Reaktionen 1. Ordnung in Bezug auf die eingesetzten Monomere angesehen werden können.

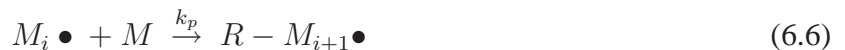
Bei Beschreibung der Kinetik einer radikalischen Polymerisation im stationären Zustand müssen jedoch die stattfindenden Teilschritte der Reaktion einzeln betrachtet werden. Der Zerfall des Initiators I verläuft vergleichsweise langsam und ist somit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Startreaktion. Dabei gilt mit der Geschwindigkeitskonstante der Initiierung k_i :



Daraus ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit eine Differentialgleichung analog der Gleichung 6.1:

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_i[I] \quad (6.5)$$

Dies bedeutet, dass die Initiierung eine Reaktion 1. Ordnung darstellt. Die sich anschließende Startreaktion wird vollständig durch die Geschwindigkeitskonstante der Initiierung gesteuert und daher in der Kinetik nicht eingehender betrachtet. Die Reaktion des Kettenwachstums durch Addition von Monomereinheiten M an ein Radikal wird folgendermaßen beschrieben:



Für die Polymerisationsgeschwindigkeit mit der Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion k_p gilt dann:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[M] \sum [M_i\bullet] \quad (6.7)$$

Der Abbruch einer Polymerisation kann sowohl durch Disproportionierung mit der Geschwindigkeitskonstante k_{td}



als auch durch eine Rekombination zweier Radikale mit der Geschwindigkeitskonstante k_{tk} erfolgen



Für die Gesamtabbruchgeschwindigkeit mit $k_t = k_{td} + k_{tk}$ ergibt sich:

$$-\frac{d[M_i\bullet]}{dt} = 2k_t \left(\sum [M_i\bullet] \right)^2 \quad (6.10)$$

Zur Vereinfachung wird ein sich während der Polymerisation einstellender stationärer Zustand angenommen. Hier entspricht die Bildung der Radikale dem Radikalverbrauch. Für den stationären Zustand gilt:

$$\frac{d[R\bullet]}{dt} = d[M_i\bullet]dt \quad (6.11)$$

$$\sum [M_i\bullet] = \sqrt{\frac{k_i[I]}{k_t}} \quad (6.12)$$

Unter Berücksichtigung des stationären Zustandes kann die Polymerisationsgeschwindigkeit wie folgt ermittelt werden:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[M] \sum [M_i\bullet] = \frac{k_p k_i^{\frac{1}{2}}}{k_t^{\frac{1}{2}}} [M][I]^{\frac{1}{2}} \quad (6.13)$$

Da die Konzentration des Initiators während der gesamten Reaktion als konstant angenommen wird, erhält man folgende vereinfachte Beziehung für die Polymerisationsgeschwindigkeit:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_R[M] \quad (6.14)$$

$$k_R = \frac{k_p k_i^{\frac{1}{2}}}{k_t^{\frac{1}{2}}} \quad (6.15)$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich für die betrachtete Reaktion ein Geschwindigkeitsgesetz pseudoerster Ordnung. Demnach ist die Polymerisationsgeschwindigkeit 1. Ordnung bezüglich der Monomer- bzw. Monomerkonzentration.

Bei Reaktionen 1. Ordnung liefert die Auftragung des natürlichen Logarithmus des Verhältnisses der Monomerkonzentration zur Anfangskonzentration des Monomers gegen die Reaktionszeit eine Gerade mit der Steigung $-k$ (Geschwindigkeitskonstante). Auf diese Weise wurden die Geschwindigkeitskonstanten jedes untersuchten Monomers ermittelt. Die entsprechenden graphischen Darstellungen sind in Abbildung 6.8 für VB-TMA, in Abbildung 6.9 für VB-DMEA und in Abbildung 6.10 für das Monomer VB-DEMA gezeigt. In Tabelle 6.1 sind die Geschwindigkeitskonstanten für die untersuchten Styrollderivate aufgeführt. Daraus ist ersichtlich, dass sich der durch die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen angedeutete Trend bestätigt. Eine schnelle Abnahme der Konzentration eines Stoffes ist generell mit einer großen Geschwindigkeitskonstante verbunden. Folglich reagiert das Monomer VB-DEMA mit den größten Werten für k am schnellsten, wobei kein wesentlicher Reaktivitätsunterschied zu VB-DMEA besteht. Dagegen weist VB-TMA die mit Abstand geringsten Geschwindigkeitskonstanten auf und wird somit deutlich langsamer umgesetzt. Diese Tendenz wird

Tabelle 6.1: Übersicht der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen ionischen Monomere.

| Temperatur/K | k (VB-TMA) | k (VB-DMEA) | k (VB-DEMA) |
|--------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 313 | $4,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ | | |
| 323 | $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ | $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ | $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ |
| 333 | $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ | $3,9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ | $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ |
| 343 | $5,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ | $8,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ | $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ |
| 353 | $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ | $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ | $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ |

Tabelle 6.2: Die nach Gleichung 6.16 berechneten Halbwertszeiten der untersuchten ionischen Monomere.

| Temperatur/K | $t_{\frac{1}{2}}$ (VB-TMA) | $t_{\frac{1}{2}}$ (VB-DMEA) | $t_{\frac{1}{2}}$ (VB-DEMA) |
|--------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 313 | 261,4 min | | |
| 323 | 94,7 min | 81,3 min | 82,7 min |
| 333 | 32,8 min | 29,2 min | 27,1 min |
| 343 | 20,5 min | 13,5 min | 10,0 min |
| 353 | 5,9 min | 5,4 min | 4,9 min |

bei Betrachten der Halbwertszeiten verdeutlicht, die bei Reaktionen 1. Ordnung wie folgt mit der Geschwindigkeitskonstante zusammenhängen:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \quad (6.16)$$

Die für jedes ionische Monomer nach Gleichung 6.16 berechneten Halbwertszeiten sind in Tabelle 6.2 aufgeführt.

Durch die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten der Verbindungen konnte gezeigt werden, dass VB-TMA vergleichsweise langsam homopolymerisiert und demnach die stabilsten Radikale bildet. Wie bereits in Abschnitt 6.1.1 erwähnt, sind die abweichenden Homopolymerisationsgeschwindigkeiten auf strukturelle Unterschiede der Monomere zurückzuführen. In Abbildung 6.11 sind die Strukturen der ionischen Monomere gemäß ihrer Reaktionsgeschwindigkeiten dargestellt. Da alle verwendeten Monomere eine Vinylbenzyleinheit aufweisen, unterscheiden sich ihre Strukturen lediglich in der Substitution des Stickstoffatoms. Demnach wird die Stabilisierung der sich bildenden Radikale nur durch diesen Teil der Monomere beeinflusst. Die exemplarische Darstellung der mesomeren Grenzstrukturen verdeutlicht die unterschiedliche Radikalstabilität (vgl. Abbildung 6.12). Die Grenzstrukturen des aromatischen Systems sind für die untersuchten Monomere identisch.

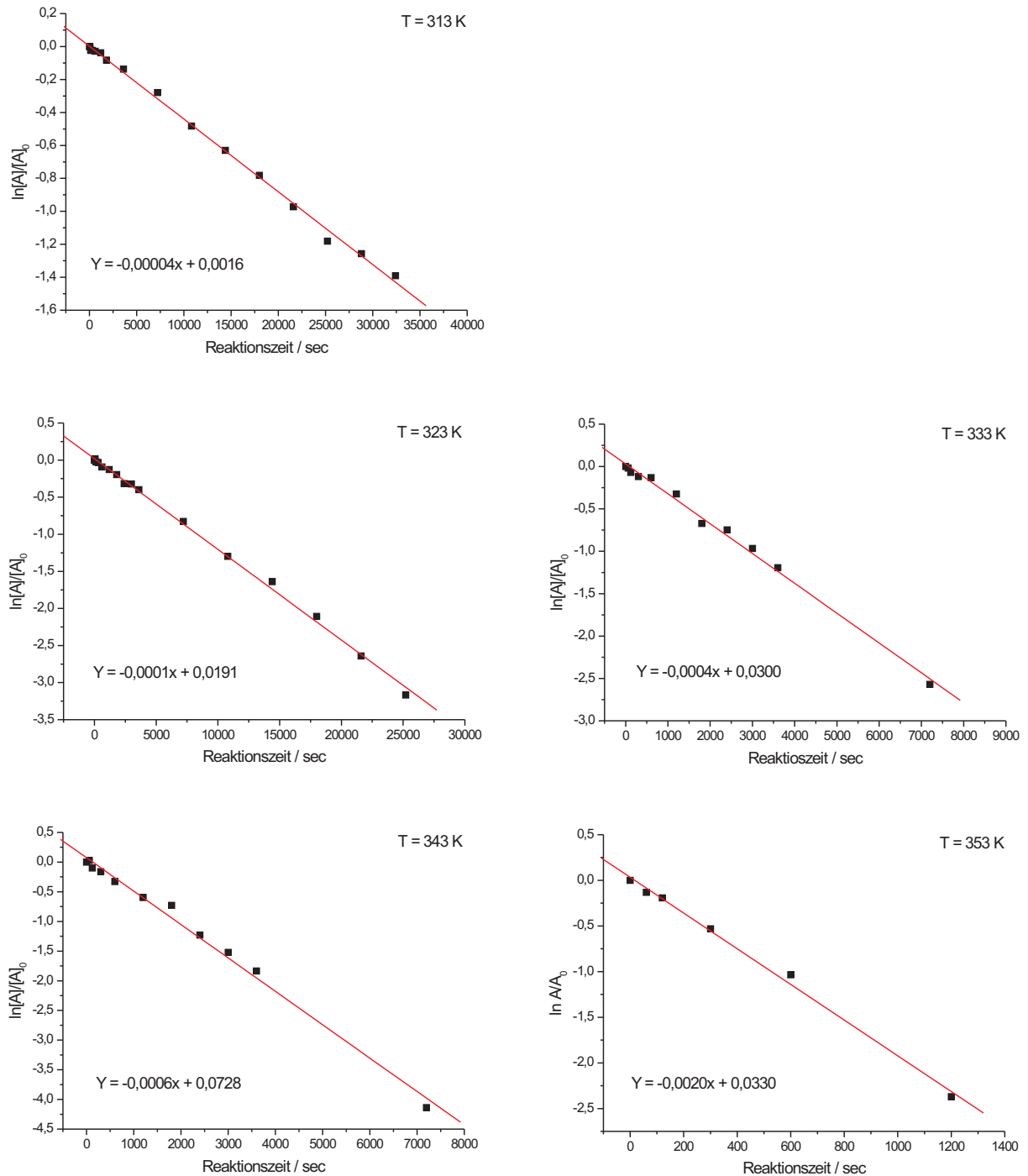


Abbildung 6.8: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k des Monomers VB-TMA bei den Temperaturen 313 K (links oben), 323 K (links mitte), 333 K (rechts mitte), 343 K (links unten) und 353 K (rechts unten).

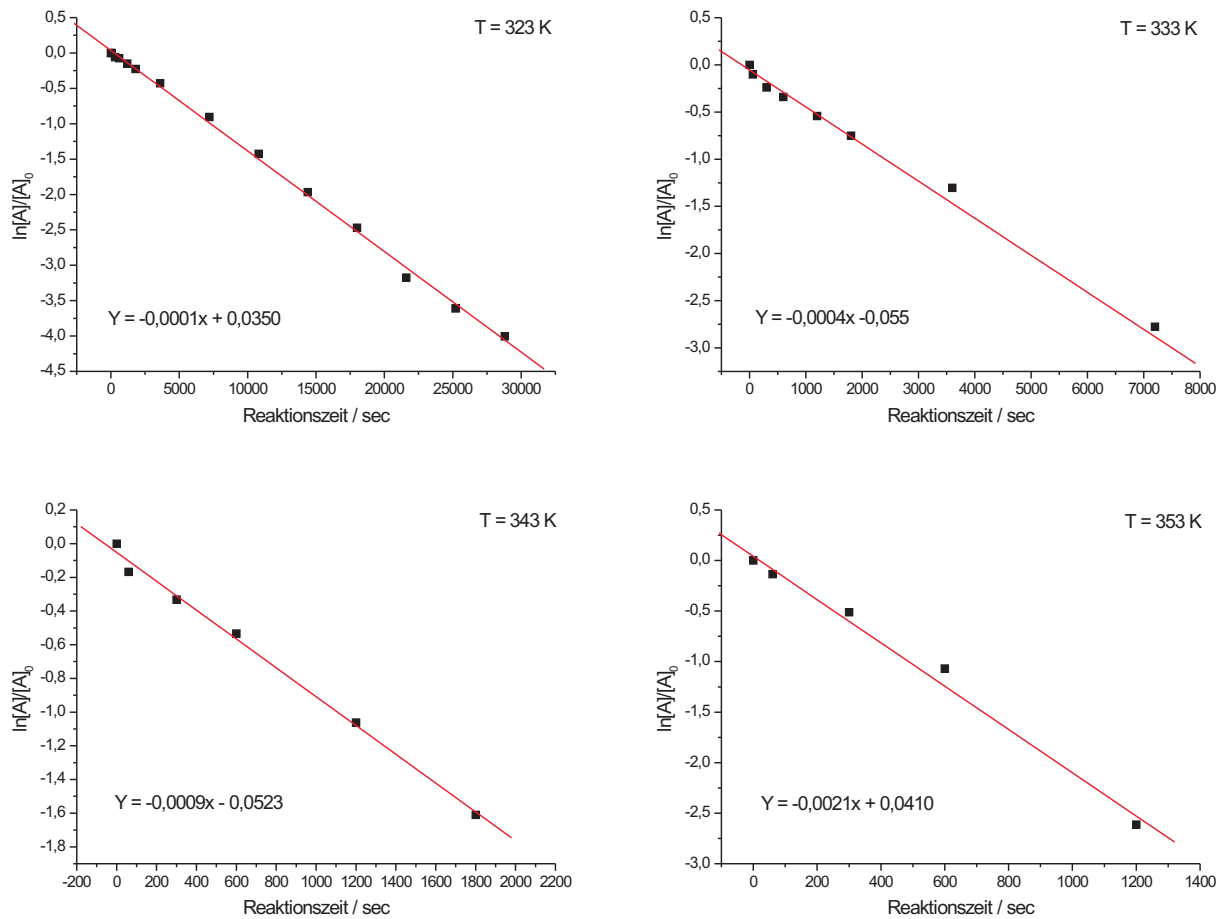


Abbildung 6.9: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k des Monomers VB-DMEA bei den Temperaturen 323 K (links oben), 333 K (rechts oben), 343 K (rechts unten) und 353 K (links unten).

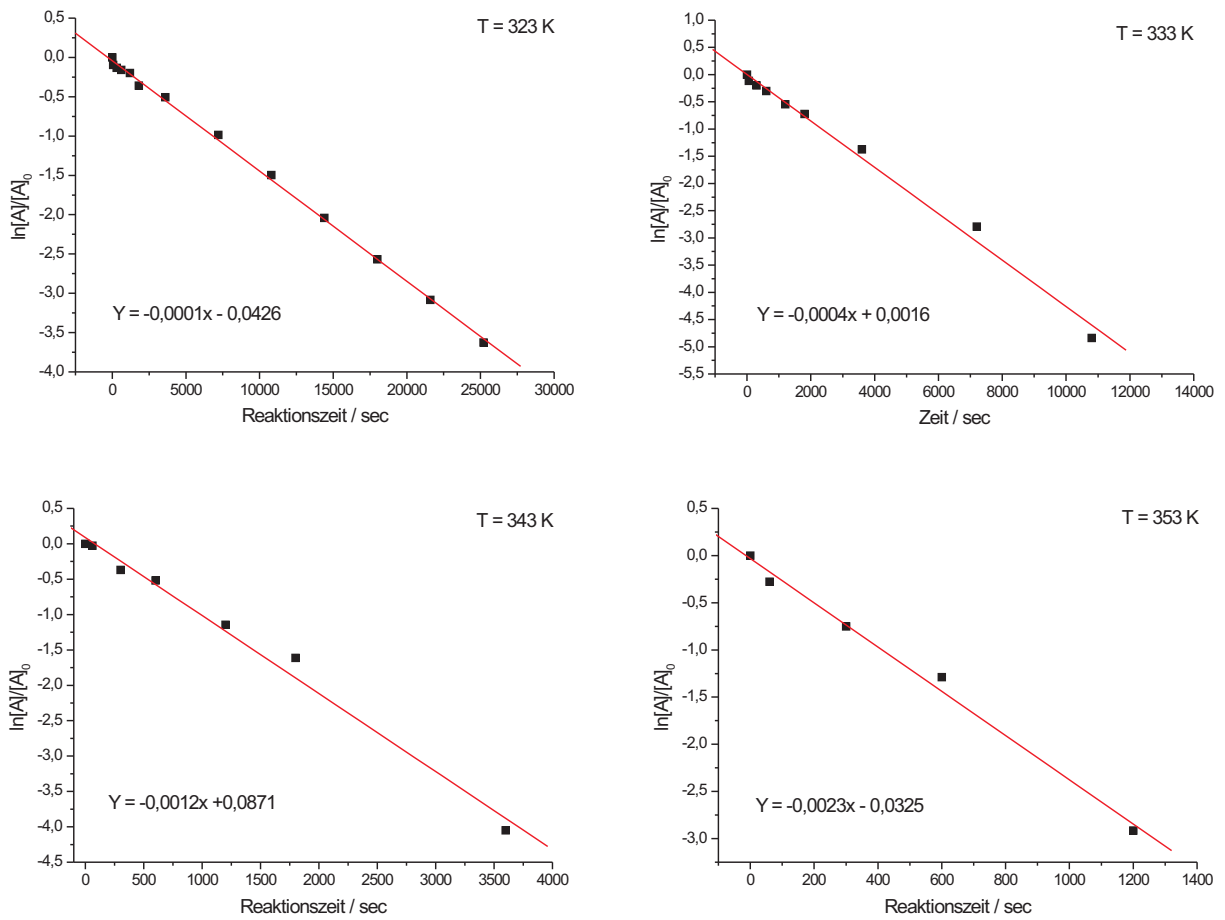


Abbildung 6.10: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k des Monomers VB-DEMA bei den Temperaturen 323 K (links oben), 333 K (rechts oben), 343 K (rechts unten) und 353 K (links unten).

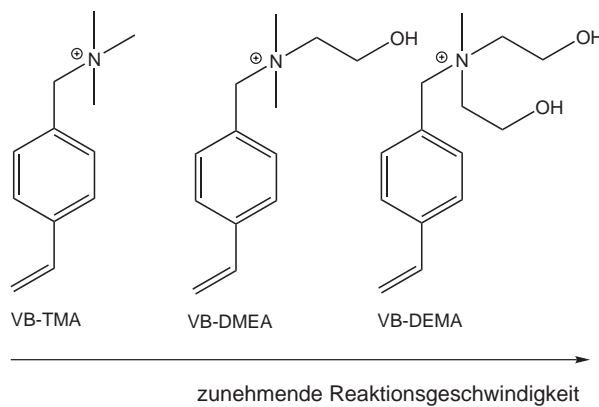


Abbildung 6.11: Reaktivität der untersuchten ionischen Monomere.

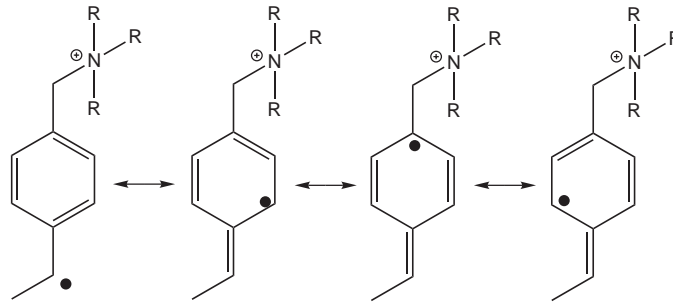


Abbildung 6.12: Mesomeriestabilisierung des aromatischen Systems der Monomerradikale.

Das Radikal, welches sich in Nachbarschaft zur CH_2 -Gruppe befindetet, die zwischen dem aromatischen Ring und der funktionellen Gruppe liegt, erfährt jedoch in jedem Monomer einen anderen elektronischen Einfluss. Alkylgruppen besitzen einen elektronenschiebenden +I-Effekt, der je nach Kettenlänge variiert. Generell sind die Unterschiede der Effekte zwischen Alkylgruppen vergleichsweise gering [74]. Somit besitzen sowohl Methyl- als auch Ethylgruppen der Monomere einen zwar geringen, aber ausschlaggebenden +I-Effekt. Die elektronenschiebende Wirkung der Ethylgruppen in VB-DEMA und VB-DMEA wird jedoch durch den elektronenziehenden -I-Effekt der Hydroxygruppen kompensiert. Ferner sind elektronische Effekte in ihrer Reichweite limitiert, sodass die direkt am Stickstoff gebundenen Methylgruppen den stärksten Einfluss auf die Stabilität der Radikale ausüben. Die Methylgruppen sind in der Lage, dem Elektronenmangel des positivierten Stickstoffs sowie des Radikals entgegenzuwirken. Im Falle des VB-TMA, das die höchste Anzahl CH_3 -Gruppen am ionischen Zentrum aufweist, führt dies zur deutlichsten Stabilisierung des Radikals. Die untersuchten ionischen Monomere sind letztlich umso reaktiver, je mehr Hydroxygruppen sie enthalten, sodass die Polarität einen direkten Einfluss auf die Reaktivität hat.

Neben Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten von Reaktanden tragen Aktivierungsenergien gleichermaßen zur Charakterisierung des Reaktionsverhaltens bei. Diese können bei einem bekannten Wert für k aus der *Arrhenius*-Gleichung, welche die Temperaturabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten beschreibt, berechnet werden:

$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (6.17)$$

Mit R = ideale Gaskonstante, A_e = präexponentieller Faktor, E_A = Aktivierungsenergie und T = Reaktionstemperatur.

Die Auftragung von $\ln k$ gegen $\frac{1}{T}$ ergibt eine Gerade mit der Steigung $-\frac{E_A}{R}$. In Abbildung 6.13 sind die entsprechenden Auftragungen für die untersuchten ionischen Monomere gezeigt. Der Achsenabschnitt der Geraden bei $\frac{1}{T} = 0$ liefert den präexponentiellen Faktor A . Die auf diesem Weg ermittelten Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren sind in Tabelle 6.3 aufgeführt.

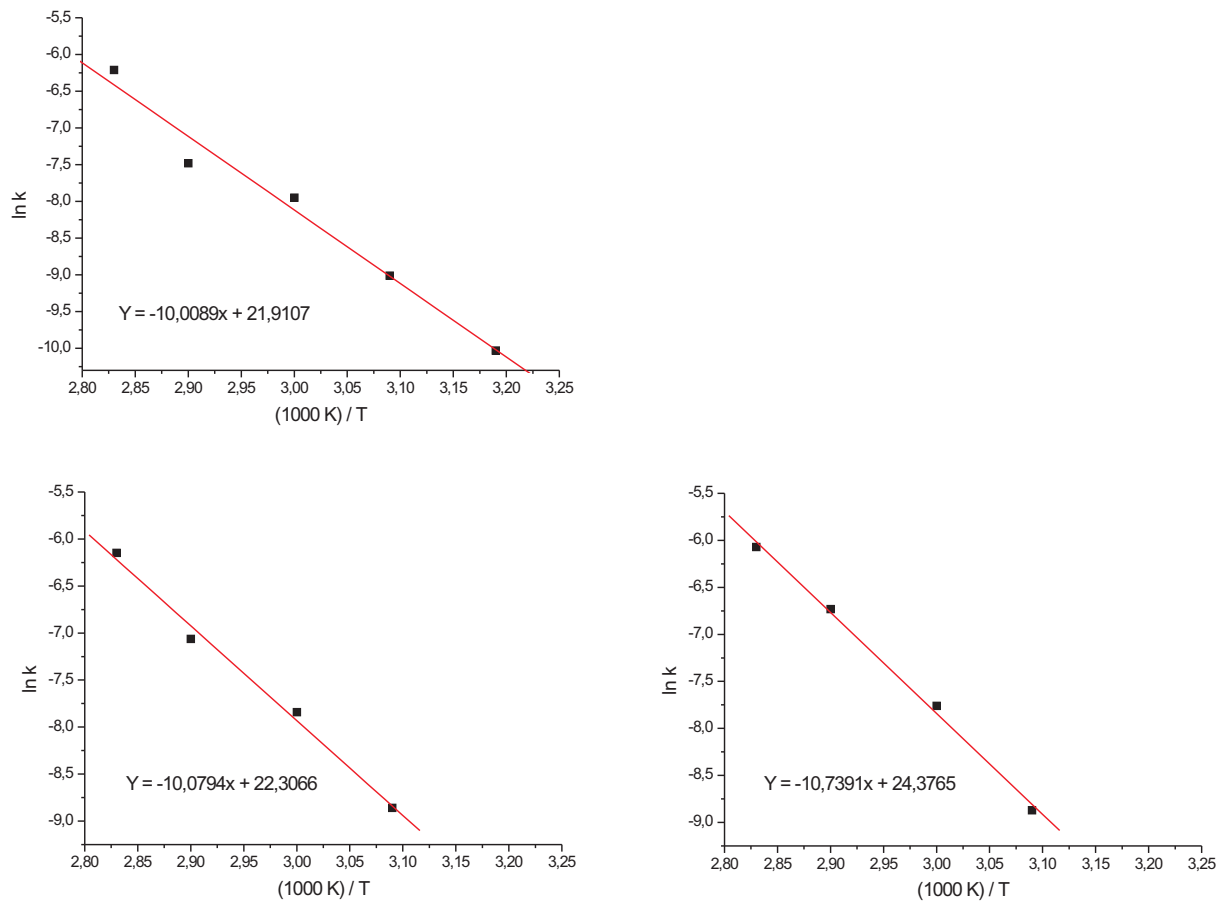


Abbildung 6.13: Arrhenius-Auftragungen für die Monomere VB-TMA (oben links), VB-DMEA (unten links) und VB-DEMA (unten rechts).

Tabelle 6.3: Übersicht der ermittelten Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren für die untersuchten ionischen Monomere.

| Monomer | E_A (kJ/mol) | A ($1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) |
|---------|----------------|---|
| VB-TMA | 83 | $3,2 \cdot 10^9$ |
| VB-DMEA | 84 | $4,8 \cdot 10^9$ |
| VB-DEMA | 89 | $4,0 \cdot 10^{10}$ |

Aufgrund der verhältnismäßig geringen strukturellen Unterschiede der betrachteten Monomere weisen ihre Aktivierungsenergien ähnliche Werte in einem Bereich von 83 bis 89 kJ/mol⁻¹ auf. Diese sind mit der Aktivierungsenergie von Styrol vergleichbar, die im Falle einer radikalischen Polymerisation 85 kJ/mol⁻¹ beträgt [75]. Das Monomer VB-DEMA nimmt den höchsten Wert an. Dies bedeutet, dass seine Geschwindigkeitskonstante stärker temperaturabhängig ist als die der übrigen Monomere, was sich bei den einzelnen Reaktionstemperaturen durch deutlicher variierende Reaktionsgeschwindigkeiten äußert. Folglich ist zu beachten, dass die Aktivierungsenergie nicht als direktes Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit angesehen werden kann. Des Weiteren ist das Aufbringen der Aktivierungsenergie seitens der Reaktanden die Voraussetzung für eine erfolgreiche Reaktion. Nur wenn dies erfüllt ist, kommt es zur Bildung von Produkten. Der präexponentielle Faktor beschreibt die Häufigkeit der tatsächlich stattfindenden Stöße während einer Reaktion, während das Produkt aus *A* mit dem Exponentialfaktor (vgl. Gleichung 6.17) die Anzahl der Stöße mit ausreichender kinetischer Energie definiert.

Bislang wurde das Homopolymerisationsverhalten der Monomere VB-TMA, VB-DMEA und VB-DEMA unter Einsatz des Radikalstarters Kaliumperoxodisulfat untersucht. Für die Verbindung VB-DEMA mit der größten Anzahl an Hydroxygruppen resultierte die höchste Homopolymerisationsgeschwindigkeit. Das Monomer VB-TEA ((N-Vinylbenzyl-N,N,N-triethanolammoniumiodid) beinhaltet eine zusätzliche Hydroxygruppe und ist demnach die polarste Verbindung der Reihe (vgl. Abbildung 6.3 auf Seite 79). Um den Trend der zunehmenden Reaktionsgeschwindigkeiten mit wachsender Polarität zu fundieren, wurden ebenfalls für VB-TEA die entsprechenden kinetischen Parameter bestimmt.

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurde eine Synthese entwickelt, die VB-TEA als Iodidsalz zugänglich macht. Eine durch Kaliumperoxodisulfat initiierte Homopolymerisation ist hier jedoch nicht möglich, da es in einer Nebenreaktion zur Oxidation und dabei zur Bildung von elementarem Iod kommt (siehe Abschnitt 6.2.3 auf Seite 123). Die bisher untersuchten Monomere wurden als Chloridsalze eingesetzt, sodass die Nebenreaktion in diesen Fällen ausgeschlossen werden konnte.

Um eine Oxidation des Iodids zu umgehen, wurden die folgenden Polymerisationen unter Einsatz des nicht redoxaktiven Azoinitiators 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) durchgeführt. Als Referenz wurden die kinetischen Parameter von VB-DEMA unter den modifizierten Reaktionsbedingungen ermittelt. Die entsprechenden Homopolymerisationen wurden aufgrund der Wasserunlöslichkeit des Radikalstarters in einem Ethanol-Wasser-Gemisch (1:4, v/v) bei den Temperaturen 323 K, 333 K, 343 K und 353 K gemäß der Vorschrift 10.5 auf Seite 269 durchgeführt. Probenahme und -vorbereitung erfolgten analog der durch Kaliumperoxodisulfat initiierten Polymerisationen. Die chromatographischen Analysen wurden ebenfalls unter identischen Bedingungen durchgeführt.

Abbildung 6.14 zeigt die exponentielle Abnahme der Monomerkonzentrationen für VB-DEMA und VB-TEA im Laufe der unterschiedlich temperierten Homopolymerisationen. Die schnellere Umsetzung von VB-TEA im Vergleich zu VB-DEMA wird bei der Ermittlung der Geschwindigkeitskon-

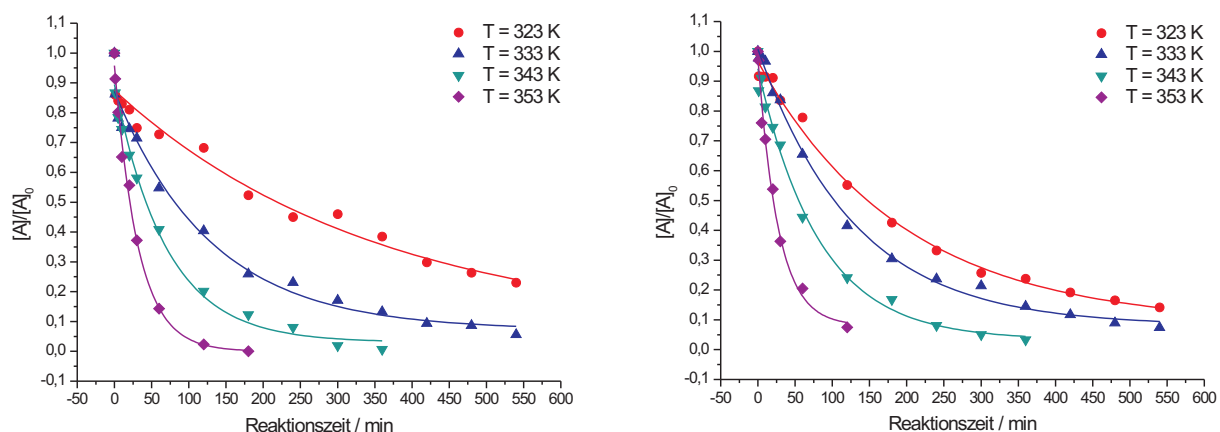


Abbildung 6.14: Exponentielle Abnahme des Monomergehaltes während der radikalischen Homopolymerisation von VB-DEMA (links) und VB-TEA (rechts) initiiert durch 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure).

stanten für die betrachteten Monomere deutlich. In den Abbildungen 6.15 und 6.16 sind die dazu erforderlichen Auftragungen dargestellt, während die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten in Tabelle 6.4 aufgeführt sind.

Tabelle 6.4: Übersicht der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der ionischen Monomere VB-DEMA und VB-TEA.

| Temperatur/K | k (VB-DEMA) | k (VB-TEA) |
|--------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 323 | $4,1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ | $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ |
| 333 | $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ | $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ |
| 343 | $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ | $9,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ |
| 353 | $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ | $2,1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ |

6.1 Polymerisation in homogener Phase – Untersuchungen zur Homopolymerisationskinetik von ionischen Monomeren

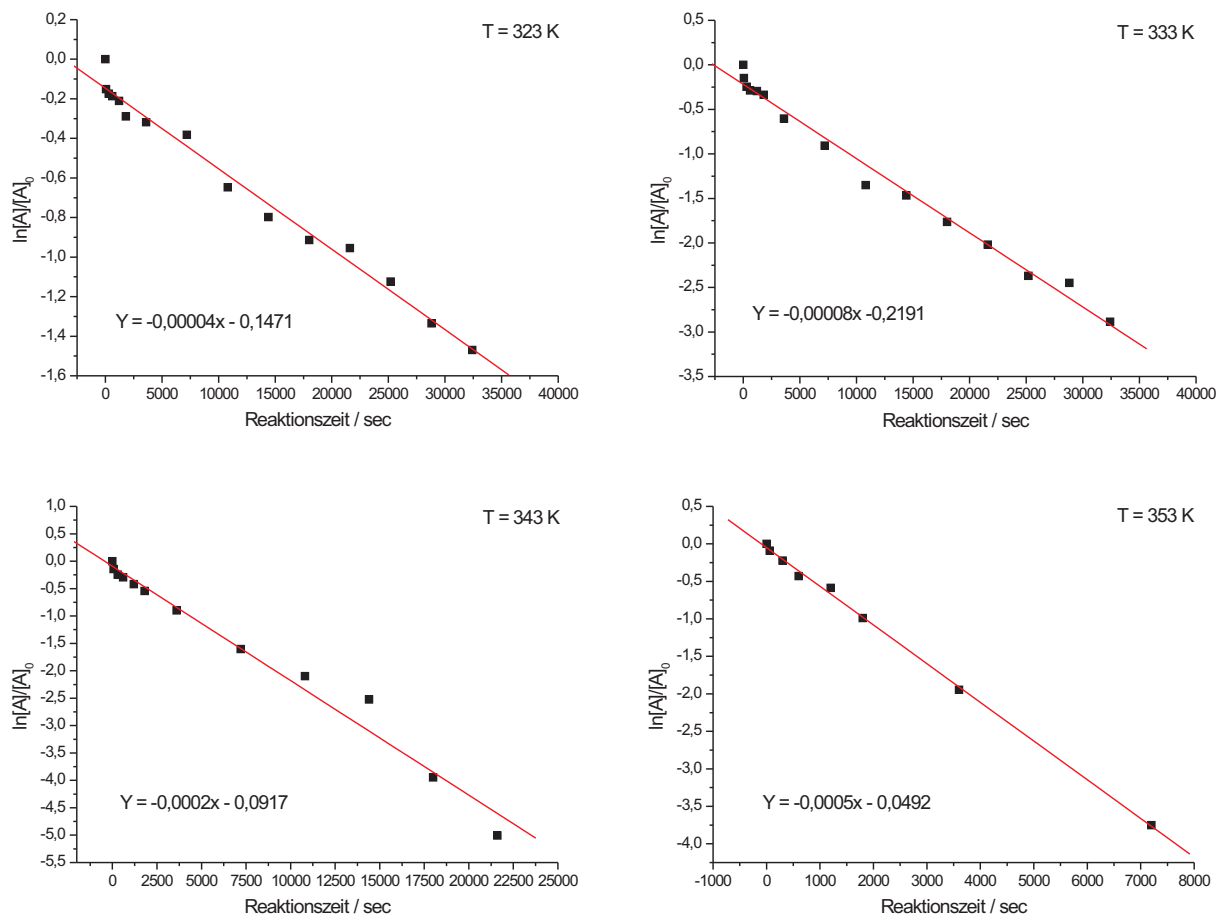


Abbildung 6.15: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k des Monomers VB-DEMA bei den Temperaturen 323 K (links oben), 333 K (rechts oben), 343 K (links unten) und 353 K (rechts unten).

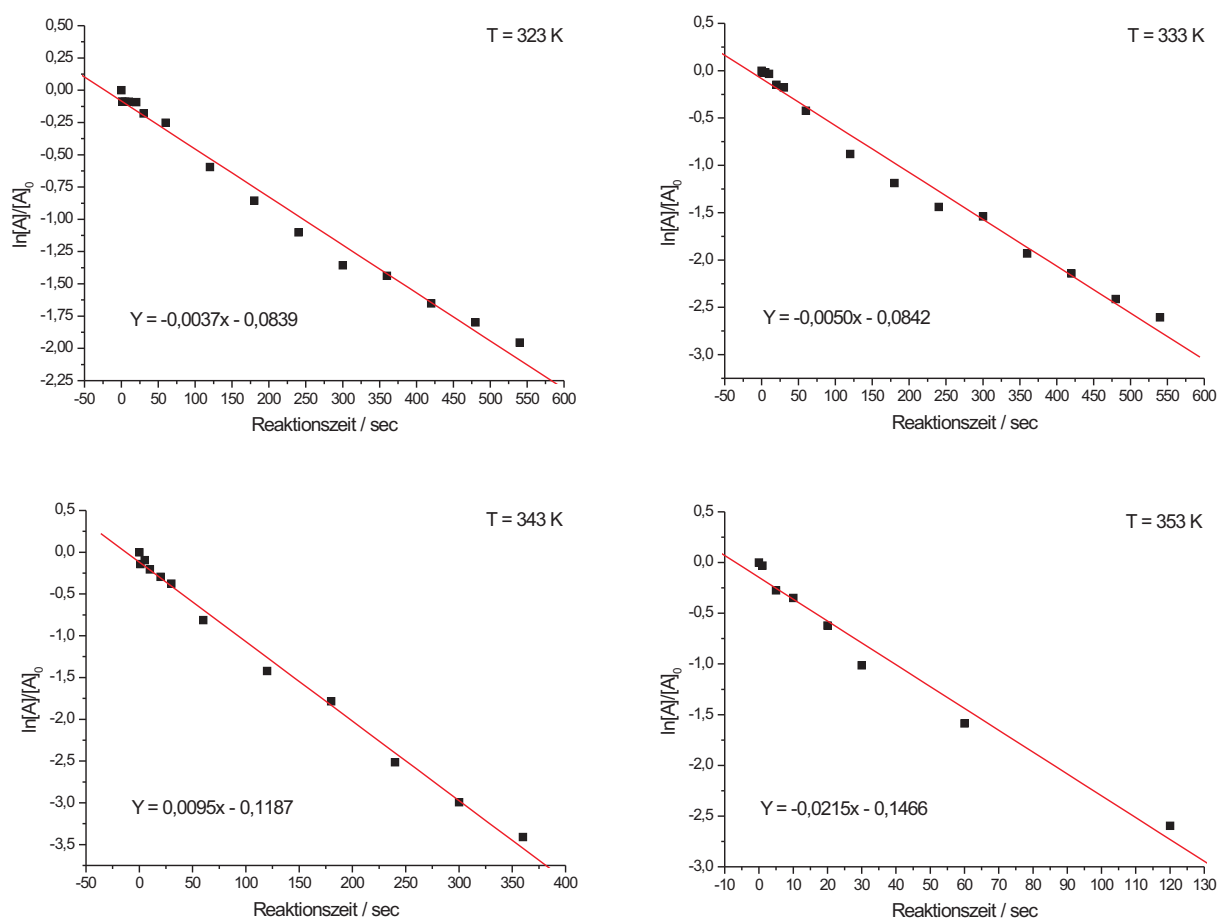


Abbildung 6.16: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k des Monomers VB-TEA bei den Temperaturen 323 K (links oben), 333 K (rechts oben), 343 K (links unten) und 353 K (rechts unten).

Es zeigt sich, dass VB-TEA deutlich schneller homopolymerisiert und damit reaktiver ist als das weniger polare VB-DEMA. Die Ergebnisse sind demzufolge mit den Resultaten der vorausgegangenen Untersuchungen konform. Die aus den Werten für k bestimmten Halbwertszeiten beider Verbindungen unterscheiden sich signifikant (siehe Tabelle 6.5).

In Abbildung 6.17 sind die *Arrhenius*-Auftragungen zur Bestimmung der Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren dargestellt. Die resultierenden Werte sind in Tabelle 6.6 aufgelistet. Das Monomer VB-TEA besitzt eine geringere Aktivierungsenergie und damit eine weniger stark temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante als das homologe VB-DEMA. Der erhaltene Wert für VB-DEMA ist mit den Resultaten der Kaliumperoxidisulfat-Reihe vergleichbar. Die kinetische Untersuchung der azoinitierten Homopolymerisation hat die Tendenz der Monomere zu schnelleren Homopolymerisationsgeschwindigkeiten mit zunehmender Anzahl an Hydroxygruppen bestätigt.

Tabelle 6.5: Übersicht der ermittelten Halbwertszeiten für die ionischen Monomere VB-DEMA und VB-TEA.

| Temperatur/K | $t_{\frac{1}{2}}$ (VB-DEMA) | $t_{\frac{1}{2}}$ (VB-TEA) |
|--------------|-----------------------------|----------------------------|
| 323 | 281,8 min | 3,1 min |
| 333 | 139,1 min | 2,3 min |
| 343 | 55,0 min | 1,2 min |
| 353 | 22,2 min | 0,5 min |

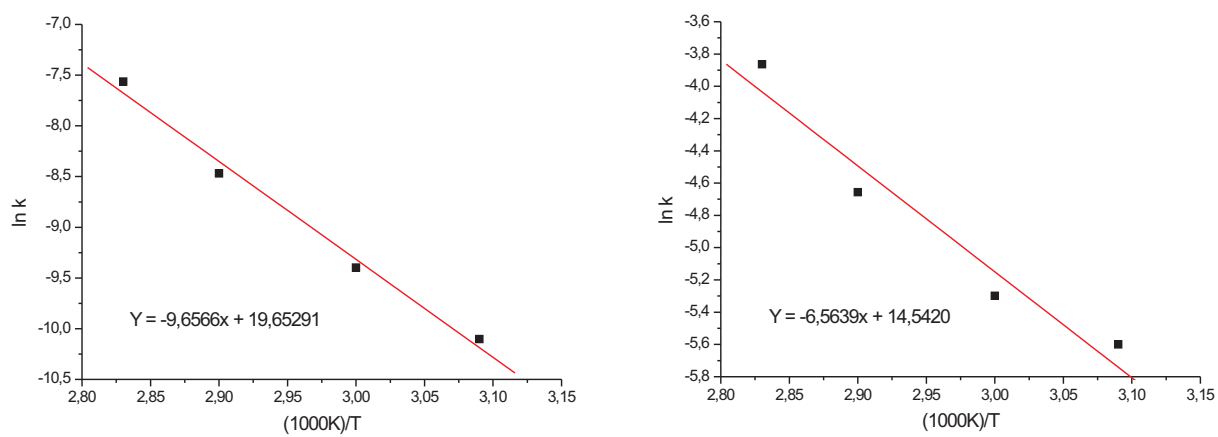


Abbildung 6.17: Arrhenius-Auftragungen für die Monomere VB-DEMA (links) und VB-TEA (rechts).

Um die Homopolymerisationsreihen in Bezug auf die unterschiedlichen Radikalstarter vergleichen zu können, sind in Tabelle 6.7 die Geschwindigkeitskonstanten, Halbwertszeiten und Aktivierungsenergien des Monomers VB-DEMA unter Einsatz von KPS zum einen, und des Azoradikalstarters zum anderen, gegenübergestellt. Das Monomer VB-DEMA weist unter Einsatz mit Kaliumperoxodisulfat eine geringfügig höhere Aktivierungsenergie auf als in Verbindung mit dem Azoradikalstarter. Dennoch liegen die erhaltenen Aktivierungsenergien in einem ähnlichen Bereich. Bei der Betrachtung der Halbwertszeiten wird deutlich, dass VB-DEMA in Verbindung mit dem wasserlöslichen Initiator erheblich schneller homopolymerisiert als unter Einsatz des Azoinitiators. Die Halbwertszeiten des Monomers unterscheiden sich signifikant. Dies kann durch die unterschiedlichen Zerfallskonstanten der verwendeten Initiatoren erklärt werden. Kaliumperoxodisulfat weist bei 343 K im wässrigen Medium eine Zerfallskonstante von $7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ auf, während für 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) eine Konstante von $5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ in Aceton literaturbekannt ist [76]. Die Radikalbildung erfolgt im Falle

Tabelle 6.6: Übersicht der ermittelten Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren für die Monomere VB-DEMA und VB-TEA.

| Monomer | E_A (kJ/mol) | A ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) |
|---------|----------------|--|
| VB-DEMA | 80 | $3,4 \cdot 10^8$ |
| VB-TEA | 55 | $2,0 \cdot 10^6$ |

von Kaliumperoxodisulfat somit entsprechend schneller. Dies kann durch die graphische Darstellung der abnehmenden Radikalkonzentrationen über die gesamte Reaktionszeit verdeutlicht werden (vgl. Abbildung 6.18). Als Beispiel dient hier die Reaktion bei einer Temperatur von 343 K. Berechnen lässt sich die Radikalkonzentration bei bekannter Zerfallskonstante des Initiators nach Gleichung 6.3. Bezogen auf die Initiatorkonzentration lautet die Gleichung wie folgt:

$$[I] = [I]_0 e^{-kt} \quad (6.18)$$

Mit $[I]$ = nach einer Zeit t verbleibende Initiatorkonzentration; $[I]_0$ = Anfangskonzentration des Initiators; k = Zerfallskonstante; t = Reaktionszeit.

Die exponentielle Abnahme des Initiators Kaliumperoxodisulfat folgt einem deutlich steileren Verlauf als die des Azoradikalstarters. Die Halbwertszeiten der beiden Radikalstarter lassen sich nach Gleichung 6.16 berechnen und betragen bei der gegebenen Reaktionstemperatur 165 Minuten für Kaliumperoxodisulfat und 231 Minuten für 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure). Das heißt, im Falle des wasserlöslichen Radikalstarters reduziert sich die Anfangskonzentration nach 165 Minuten auf die Hälfte der Konzentration, während diese bei Einsatz des Azoinitiators erst nach 231 Minuten erreicht ist. Zusätzlich ist zu beachten, dass die Zerfallskonstante für 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) ausschließlich für Aceton als Lösungsmedium gilt. Die Homopolymerisation von VB-DEMA wurde jedoch in einem Ethanol-Wasser-Gemisch (1:4, v/v) durchgeführt, was die Löslichkeit des Azoinitiators limitiert. Folglich ist anzunehmen, dass die Halbwertszeit des Radikalstarters im Experiment den berechneten Wert übersteigt. Dies würde ebenfalls zur gefundenen Differenz der Zerfallsraten bzw. Halbwertszeiten des Monomers VB-DEMA in den unterschiedlichen Reaktionssystemen beitragen.

Durch die Betrachtung kinetischer Aspekte der Homopolymerisation konnte die unterschiedliche Reaktivität der strukturell sehr ähnlichen ionischen Monomere verdeutlicht werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Polarität der untersuchten Verbindungen einen erheblichen Einfluss auf die Homopolymerisationsgeschwindigkeit hat. Diese Erkenntnisse tragen essentiell zum Verständnis des Reaktionsmechanismus der EVO-Methode bei und ermöglichen es, die Synthese durch entsprechendes Anpassen der Reaktionsbedingungen zu optimieren.

Tabelle 6.7: Vergleich der aus den Reaktionssystemen VB-DEMA/KPS und VB-DEMA/4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) (Valeri) ermittelten kinetischen Parametern.

| Temperatur/K | k (VB-DEMA/KPS) | k (VB-DEMA/Valeri) |
|--------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 323 | $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ | $4,1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ |
| 333 | $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ | $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ |
| 343 | $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ | $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ |
| 353 | $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ | $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ |
| Temperatur/K | $t_{\frac{1}{2}}$ (VB-DEMA/KPS) | $t_{\frac{1}{2}}$ (VB-DEMA/Valeri) |
| 323 | 82,7 min | 281 min |
| 333 | 27,1 min | 139,1 min |
| 343 | 10,0 min | 55,0 min |
| 353 | 4,9 min | 22,2 min |
| | E_A (DEMA/KPS) | E_A (DEMA/Valeri) |
| | 89 (kJ/mol) | 80 (kJ/mol) |

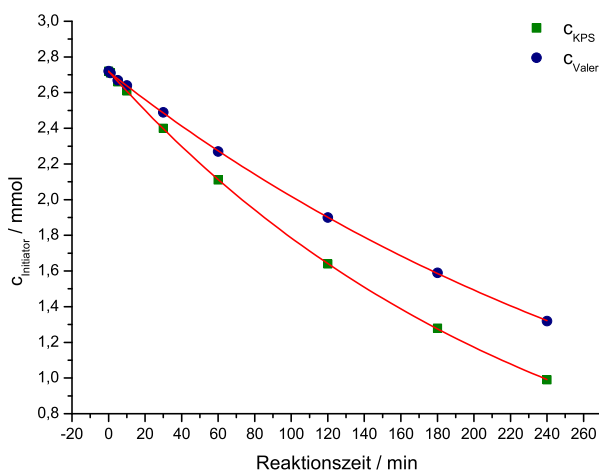


Abbildung 6.18: Abnahme der Radikalkonzentration in den Reaktionssystemen VB-DEMA/KPS und VB/DEMA/Valeri bei einer Reaktionstemperatur von 343 K.

6.1.3 Wege zur Bestimmung von Polykationen unter Einsatz chromatographischer Methoden

Mit Hilfe der HPLC-Methode konnte eine umfassende Analyse des Monomerabbaus und damit die Ermittlung relevanter kinetischer Parameter realisiert werden. Die Bildung der Polymerisationsprodukte wurde zwar durch die kernresonanzspektroskopische Untersuchung angedeutet, allerdings war eine Detektion der homopolymeren Produkte unter den gegebenen chromatographischen Bedingun-

gen bislang nicht möglich. Die UV/VIS-Detektion der Monomere erfolgte bei einer Wellenlänge von 254 nm, was einem Absorptionsmaximum des Benzols entspricht [77]. Zur Anpassung der chromatographischen Bedingungen ist die Bestimmung der Absorptionsmaxima der sich bildenden Produkte erforderlich. Dazu wurde das Monomer VB-TMA in Gegenwart von Kaliumperoxodisulfat gemäß der in Abschnitt 10.5 auf Seite 10.5 beschriebenen Vorschrift bei 343 K polymerisiert und der Reaktionsverlauf mittels UV/VIS-Spektroskopie verfolgt. In Abbildung 6.19 ist das Spektrum der zeitaufgelösten Polymerisation dargestellt. Anhand der Absorptionsmaxima ist die Abnahme des Monomergehaltes sowie die Bildung von Polymer über die komplette Reaktionszeit ersichtlich. Während VB-TMA bei 254 nm erfasst wird, weisen die polyionischen Produkte ein Absorptionsmaximum bei 222 nm auf. Die Kurven des Spektrums schneiden sich in den Punkten, die den Wellenlängen 217 und 229 nm entsprechen. In diesen so genannten isosbestischen Punkte ändert sich die Absorption während der Homopolymerisation nicht, sondern hier besitzen Monomer und Polymere einen identischen Extinktionskoeffizienten. Da es während der Reaktion nicht nur zur Bildung eines einzelnen Produktes kommt, sondern zahlreiche Polymere unterschiedlicher Kettenlänge gebildet werden, sind die isosbestischen Punkte als gemittelte Wellenlängen zu betrachten, die eine Vielzahl an $\pi - \pi^*$ -Übergängen der aromatischen Systeme repräsentieren.

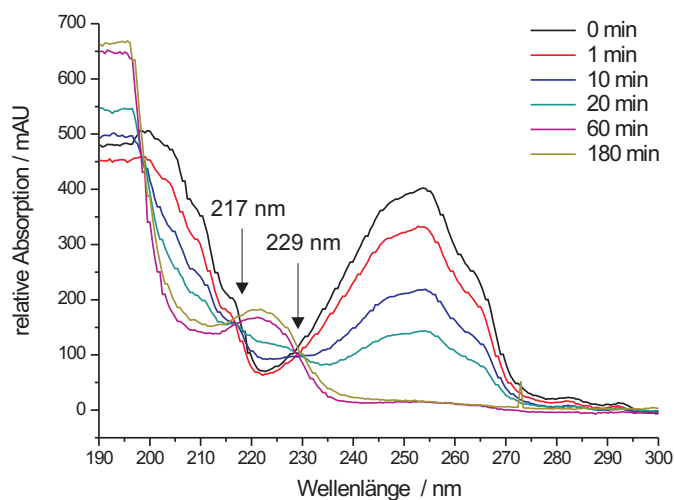


Abbildung 6.19: UV/VIS-Spektren des zeitaufgelösten Polymerisationsverlaufs von VB-TMA bei 343 K. Die Legende kennzeichnet die Reaktionszeit der Polymerisation, während die eingezeichneten Pfeile die beiden isosbestischen Punkte bei 217 und 229 nm markieren.

Um einen fundierten Vergleich zwischen Umsatz des ionischen Monomers und Bildung der Produkte zu ziehen, sollte die Detektion bei einer Wellenlänge eines der isosbestischen Punkte durchgeführt werden. Aus diesem Grund wurde der Polymerisationsverlauf von VB-TMA erneut mittels RP-HPLC

untersucht, wobei die Detektion bei einer Wellenlänge von 229 nm erfolgte. Abbildung 6.20 zeigt die erhaltenen Chromatogramme nach Ablauf unterschiedlicher Reaktionszeiten. Auf diese Weise konnte

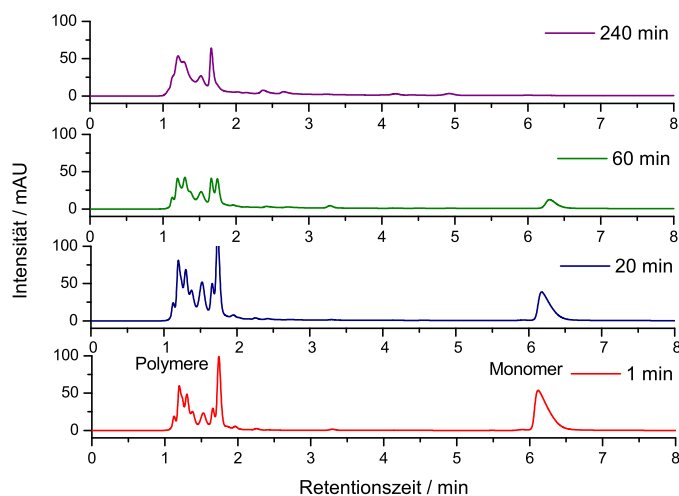


Abbildung 6.20: Reaktionsablauf der Polymerisation von VB-TMA bei 333 K, initiiert durch Kaliumperoxodisulfat. Säule: Prontosil 120-5 C8 SH (125 x 4,0 mm); Säulentemperatur: 303 K; Eluent: Acetonitril/Wasser/Phosphatpuffer (pH 3) 15/65/20 (v/v/v); Flussrate: 1 ml min⁻¹; Probenvolumen: 20 µl; Wellenlänge: 229 nm.

neben dem Abbau des Monomers erstmals die Bildung der Produkte beobachtet werden. Die polyionischen Ketten werden an der RP-Phase kaum retardiert und eluieren somit nahe an der Totzeit des Systems. Dieser Effekt deutet auf eine bestimmte Orientierung der Polymerketten zur unpolaren stationären Phase hin. Möglich wäre eine Art Mizellenbildung, indem die unpolaren Anteile der Polymere nach innen gerichtet sind, während sich die Ladungen nach außen in Richtung des Elutionsmittels und der stationären Phase anordnen. Aufgrund der hohen Anzahl an Ladungen gewinnen die Ketten im Vergleich zum Monomer an Polarität. Infolgedessen erhöht sich zum einen ihre Löslichkeit im wässrigen Elutionsmittel, und zum anderen kommt es zu einer weniger starken Wechselwirkung mit den unpolaren Alkylketten der C8-Phase. Nach Initiierung der Polymerisation erfolgt die Produktbildung in einer derart hohen Geschwindigkeit, dass keine hinreichende Auflösung der entsprechenden Signale gegeben ist. Um die Bildungsgeschwindigkeit zu vermindern, wurde die Polymerisation bei Raumtemperatur wiederholt und die Produktbildung über einen Zeitraum von 10 Minuten verfolgt. In Abbildung 6.21 sind die resultierenden Chromatogramme dargestellt. Diese Reaktionsführung führt zu einer deutlich besseren Auflösung der Polymersignale. Die Lage der Peaks deutet darauf hin, dass trotz der geringen Temperatur bereits nach der Reaktionszeit von einer Minute unterschiedlich lange polyionische Ketten gebildet werden. Dabei kann jedoch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, dass Signalinterferenzen vorliegen.

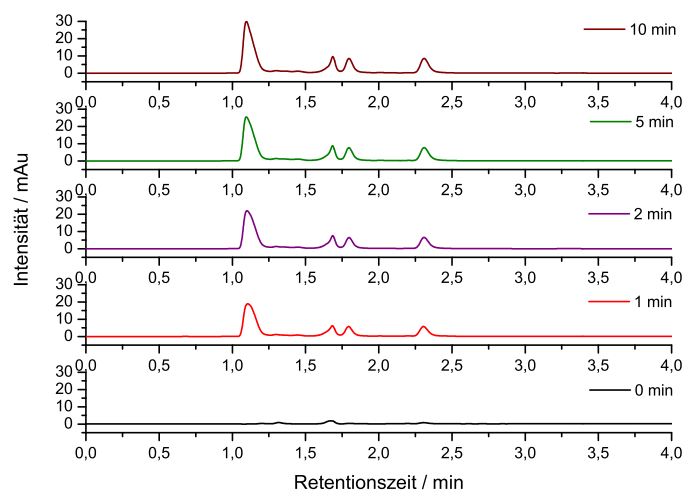


Abbildung 6.21: Produktbildung während der Polymerisation von VB-TMA bei 293 K initiiert durch Kaliumperoxodisulfat. Die Bildung des Polymers erfolgt hier deutlich langsamer als bei erhöhter Reaktionstemperatur. Säule: Prontosil 120-5 C8 SH (125 x 4,0 mm); Säulentemperatur: 303 K; Eluent: Acetonitril/Wasser/Phosphatpuffer (pH 3) 15/65/20 (v/v/v); Flussrate: 1 ml min⁻¹; Probenvolumen: 20 µl; Wellenlänge: 229 nm.

Durch Anpassen der Wellenlänge konnte die Produktbildung über den Reaktionsverlauf erfasst werden. Allerdings ist für die ausführliche Analytik von Makromolekülen die Größenausschlusschromatographie (engl. *Size Exclusion Chromatography*, SEC) die Methode der Wahl. Aufgrund dessen soll an dieser Stelle die Untersuchung der Homopolymerisation auf diese Technik übertragen werden.

Da in diesem Zusammenhang polykationische Makromoleküle charakterisiert werden sollen, kommt die wässrige Größenausschlusschromatographie zum Einsatz. Als Elutionsmittel dienen hier wässrige Pufferlösungen in Verbindung mit organischen Modifiern wie Acetonitril oder Methanol, während mit Hydroxygruppen funktionalisierte Polymethylmethacrylate als geeignete stationäre Phasen empfohlen werden [78]. Mit Hilfe eines solchen Systems wurde der Polymerisationsverlauf von VB-TMA bei 343 K erneut untersucht. Durch einmalige Injektion von 500 mg l^{-1} Benzyltrimethylammoniumchlorid (B-TMA) wurde das Totvolumen des Systems bei 18 ml ermittelt. Abbildung 6.22 zeigt den zeitaufgelösten Polymerisationsverlauf. Der Abbau des Monomers wird bei einem Elutionsvolumen von 44 ml detektiert, während die sich bildenden Polymere in einem Bereich von 10 bis 30 ml eluieren. Im Vergleich zur Methode der RP-HPLC konnten mit der SEC zwar mehr Polymersignale beobachtet werden, allerdings werden auch hier die Signale nicht hinreichend aufgelöst. Zudem sollte

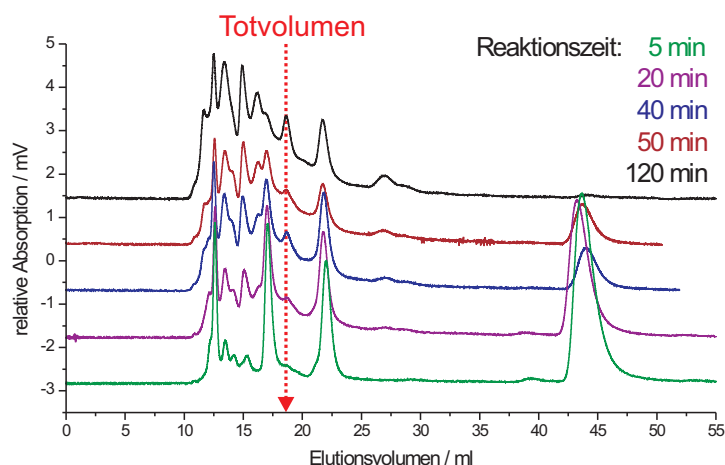


Abbildung 6.22: Analyse des Polymerisationsverlaufes von VB-TMA bei 343 K mittels wässriger Größenausschlusschromatographie. Säule: PSS Novema 300 \AA (300 x 3 mm); Säulentemperatur: 298 K; Eluent: 100 mmol l^{-1} NaCl, 5% Acetonitril, Trifluoressigsäure (pH 2); Flussrate: 1 ml min^{-1} ; Probenvolumen: 20 \mu l ; Wellenlänge: 229 nm.

beachtet werden, dass das Totvolumensignal eines SEC-Systems in der Regel die im Chromatogramm ersichtliche Trennung abschließt. Dieser Effekt beruht auf dem Trennprinzip der Größenausschlusschromatographie, bei dem die Analyten aufgrund einer von der stationären Phase ausgehenden Siebwirkung nach ihrer Größe getrennt werden. Die Phase ist mit Poren definierter Größe durchzogen,

sodass kleine Analyten in die Poren hineindiffundieren können, während größere Makromoleküle ausgeschlossen werden. Der Totzeitmarker B-TMA ist im Vergleich zum Monomer VB-TMA und zu den gebildeten Polymeren das kleinste Molekül und sollte demnach als letzte Komponente aus der Säule eluieren. Zur Verdeutlichung ist die erwartete Elutionsreihenfolge der untersuchten Moleküle in Abbildung 6.23 dargestellt. Auffällig ist, dass die Trennung an der Permeationsgrenze des Systems stattfindet, weshalb ein Teil der Polymere im Bereich des Totvolumens eluiert. Des Weiteren erfolgt auch die Elution des Monomers weit nach dem ermittelten Totvolumen. Die Abweichung der tat-

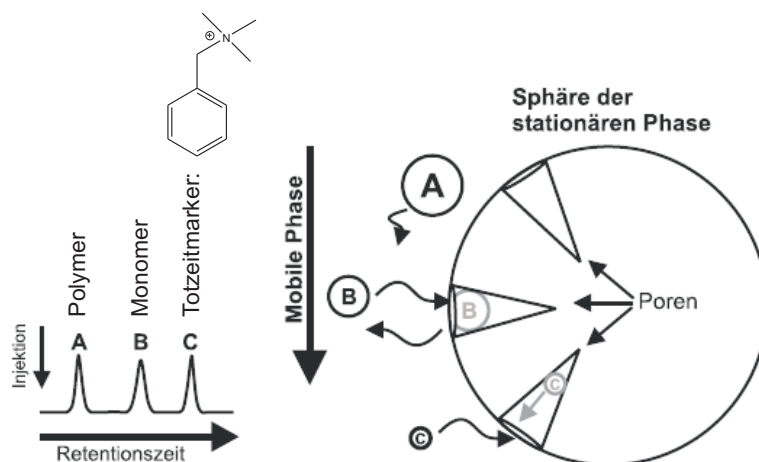


Abbildung 6.23: Erwartete Elutionsreihenfolge der betrachteten Analyten als Folge des Trennprinzips der Größenausschlusschromatographie, nach [79].

sächlichen Elutionsreihenfolge vom erwarteten Trend kann eine mögliche Konsequenz aus zusätzlich auftretenden sekundären Wechselwirkungen sein. Dabei kann es sich sowohl um ionische als auch um Adsorptionswechselwirkungen zwischen Monomer bzw. Polymer und der stationären Phase handeln. Demnach beruht die betrachtete Trennung nicht ausschließlich auf dem Mechanismus des Größenausschlusses, sodass eine präzise Analytik der Polykationen schwer realisierbar ist. Der Zusatz von organischen Lösungsmitteln im Eluenten dient in der Regel dazu, Sorptionswechselwirkungen zu reduzieren. Durch die Variation des Anteils an Acetonitril in einem Bereich zwischen 0 und 65% konnten die Wechselwirkungen zwischen den Analyten und der stationären Phase minimiert werden, was jedoch mit einer starken Verminderung der Signalauflösung einherging. Eine weitere verbesserte Auflösung wäre durch den Zusatz eines zweiwertigen Salzes wie z. B. Magnesiumsulfat denkbar. Der Salzgehalt im Eluenten verhindert zum einen die Zusammenlagerung der zu bestimmenden Makromoleküle und schirmt zum anderen die Oberfläche der stationären Phase ab, sodass die Polykationen als einzelne Ketten in der Lösung vorliegen und als solche getrennt werden können.

Mit den Untersuchungen zur Polymerisationskinetik der ionischen Monomere konnte gezeigt werden, dass die in der Funktionalisierung nach der EVO-Methode eingesetzten funktionellen Gruppen in Gegenwart von Radikalstartern unterschiedlich schnell homopolymerisieren. Die Polymerisations-

geschwindigkeit ist abhängig von der Stabilität der sich bildenden Radikale, wobei die polaren Monomere die instabileren Radikale liefern und damit die reaktiveren Moleküle darstellen. Aufgrund der Tatsache, dass die betrachteten ionischen Monomere in der homogenen Phase polymerisieren, kann eine Bildung von Polyionen in der heterogenen Phase nicht länger ausgeschlossen werden.

6.2 Polymerisation in heterogener Phase – Einfluss verschiedener Syntheseparameter auf die EVO-Methode

Die Resultate der Untersuchungen zur Polymerisation von ionischen Monomeren in der homogenen Phase haben gezeigt, dass die bislang angenommenen Theorien zum Mechanismus der EVO-Funktionalisierung keine umfassende Gültigkeit besitzen. Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse über das Homopolymerisationsverhalten der untersuchten funktionellen Gruppen ist die Existenz polyionischer Ketten an der Oberfläche des Trägermaterials anzunehmen, sodass die Hypothese über die kovalente Bindung einzelner ionischer Monomere, die zu einer Monolage an Austauscherguppen führt, an Bedeutung verliert. Um nun Aussagen über das Polymerisationsverhalten der Monomere in Gegenwart des Trägermaterials treffen zu können, sind Untersuchungen in heterogener Phase erforderlich. In den folgenden Abschnitten werden die Einflüsse relevanter Reaktionsparameter des EVO-Verfahrens auf die Trenneigenschaften der resultierenden Anionenaustauscher erörtert. Dabei werden in erster Linie die Wirkungen der zentralen Einflussgrößen Trägermaterial, Monomer, Initiator und Lösungsmittel (vgl. Abbildung 6.24) auf die Funktionalisierung untersucht.

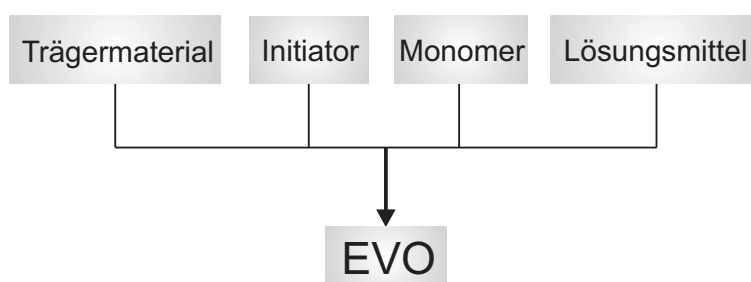


Abbildung 6.24: Schematische Darstellung der wichtigsten Einflussgrößen auf die Funktionalisierung nach der EVO-Methode.

6.2.1 Einfluss der Homopolymerisationsdauer der funktionellen Gruppe

In der Funktionalisierung nach EVO spielt das ionische Monomer eine bedeutende Rolle. Seine Struktur hat einen maßgeblichen Einfluss auf die Selektivität und damit auf die Trenneigenschaften der erhaltenen Anionenaustauscher. Diese Auswirkungen werden in Abschnitt 7 über die Charakterisierung pfropfpolymerisierter Anionenaustauscher eingehend betrachtet. Gegenstand des vorliegenden Kapitels ist indes der Einfluss der Homopolymerisationsdauer der ionischen Monomere auf die

Anionenaustauschkapazität der synthetisierten Materialien.

Bei fortschreitender Homopolymerisationsdauer der Monomere werden in der homogenen, flüssigen Phase vermehrt Makromoleküle gebildet. Wird nun zusätzlich ein PS/DVB-Träger in die Reaktion eingebracht, hängt die Art der Belegung des Copolymers von der Dauer der Homopolymerisation des Monomers ab und sollte so einen Effekt auf die Anionenaustauschkapazität der erhaltenen Materialien ausüben.

Um diese Abhängigkeit zu untersuchen, wurde die Reaktionsdauer des Monomers VB-DEMA in homogener Phase durch Zugabe des Trägermaterials nach definierten Zeitintervallen variiert. Durch die Vorlage von homopolymeren Produkten und einer späten Zugabe des Grundpolymers wird eine Graftpolymerisation via Makromonomere (engl. *grafting through*), wie in Abschnitt 4.2 auf Seite 67 beschrieben, erzwungen.

In jedem Reaktionsansatz wurde das ionische Monomer mit Kaliumperoxodisulfat gemäß der Vorschrift in Abschnitt 10.5 auf Seite 269 polymerisiert und das Reaktionsgemisch jeweils nach Zugabe von 3 g des PS/DVB-Copolymers über einen Zeitraum von 4 h bei 343 K gerührt. Aus den funktionalisierten Materialien wurden entsprechende Trennsäulen gefertigt (vgl. Abschnitt 10.12.2, Seite 277) und deren Austauschkapazitäten wie in Abschnitt 10.12.5 auf Seite 279 beschrieben, bestimmt. Die jeweiligen Säulenbezeichnungen sind in Tabelle 10.5, Abschnitt 10.12.6 auf Seite 280 gesondert aufgeführt.

In Abbildung 6.25 sind die Austauschkapazitäten der resultierenden Trennsäulen in Abhängigkeit des Zeitpunktes der Trägermaterialzugabe und damit der Homopolymerisationsdauer der Monomere in der homogenen Phase graphisch dargestellt.

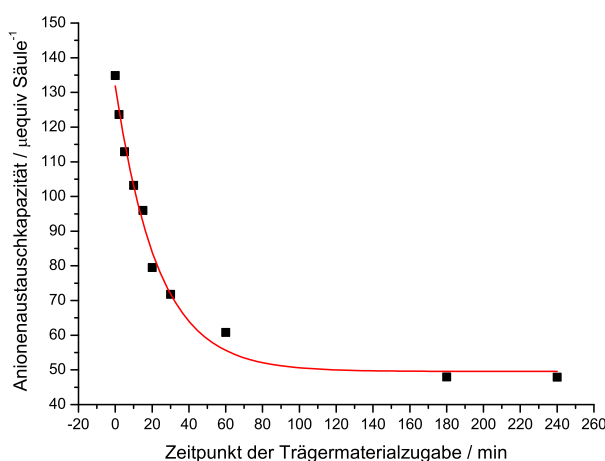


Abbildung 6.25: Auftragung der Anionenaustauschkapazität der erhaltenen Trennsäulen in Abhängigkeit des Zeitpunktes der Trägermaterialzugabe.

Der Zeitpunkt von 0 Minuten auf der x-Achse der Auftragung entspricht der Zugabe des Trägermaterials vor der thermischen Initiierung des Radikalstarters und ist daher mit der Reaktionsführung des Standard-EVO-Verfahrens identisch. Die Homopolymerisationsdauer wird hier auf ein Minimum reduziert, während eine jeweils spätere Zugabe des Copolymers einer fortschreitender Polymerisationsdauer entspricht. Die graphische Darstellung zeigt eine exponentielle Abnahme der Anionenaustauschkapazität mit fortschreitender Homopolymerisationsdauer. Dabei wird die höchste ionische Kapazität von $135 \mu\text{equiv Säule}^{-1}$ mit Hilfe der standardisierten Reaktionsführung erzielt. In diesem Fall wachsen die Makromoleküle aus Monomereinheiten direkt an der Oberfläche sowie in den Makroporen des Trägermaterials. Eine Bindung der zuvor in homogener Phase gebildeten Polyionen mit hoher Kettenlänge hätte eine hohe Anzahl an Austauschfunktionen zur Folge, sodass eine Zunahme der ionischen Kapazität mit fortschreitender Polymerisationsdauer zu erwarten wäre. Die Untersuchung zeigt allerdings einen inversen Trend. Erfolgt die Zugabe des Grundmaterials zu einem Zeitpunkt, an dem die Homopolymerisation der Monomere nicht abgeschlossen ist, werden bevorzugt kurzkettige Homopolymere am Träger gebunden. Diese verhindern jedoch die weitere Bindung polymerer Produkte im weiteren Verlauf der Reaktion. Dies ist zum einen eine Folge der Sterik und zum anderen eine Konsequenz aus der resultierenden hohen lokalen Viskosität an der Oberfläche des Trägermaterials.

Die vergleichsweise geringe Kapazität, die durch eine sehr späte Zugabe des Trägermaterials (180 und 240 Minuten) erreicht wird, ist ebenfalls ein Indiz dafür, dass eine Bindung zuvor gebildeter, langkettiger Homopolymere am Träger, nicht wahrscheinlich ist. Es zeigt sich, dass die Kapazität auch bei sehr später Zugabe des Copolymers und dem damit verbundenden vollständigen Umsatz des Monomers zum Homopolymer keinen Nullpunkt erreicht, sondern generell ein Minimum an Austauschkapazität von ($48 \mu\text{equiv Säule}^{-1}$) erzielt wird. Dieses Resultat deutet auf eine Bindung der Homopolymere durch Adsorptionswechselwirkungen hin. Ist die Homopolymerisation der ionischen Styrolerivate abgeschlossen, ist die kovalente Bindung der gebildeten langkettigen Polykationen aufgrund ihrer sterischen Hinderung erschwert. Je größer der Platzbedarf der Homopolymere, desto weniger werden auch am Träger gebunden.

Zusätzlich fällt bei fortschreitender Polymerisationsdauer eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit ins Gewicht. Die Doppelbindungen des Trägers sind für die gebildeten Makromoleküle nur schwer zugänglich, sodass sich die Ketten mit ihren hydrophoben aromatischen Resten zur Oberfläche des ebenfalls hydrophoben PS/DVB-Copolymers hin orientieren und auf diese Weise immobilisiert werden. Es entsteht eine gleichmäßige Schicht kationischer funktioneller Gruppen, die die Oberfläche des Trägers umschließt. Damit gewinnt das anfangs hydrophobe PS/DVB-Copolymer deutlich an Hydrophilie, die sich besonders positiv auf die Trenneigenschaften eines derartigen Austauschers auswirkt (vgl. Abschnitt 10.6.3 auf Seite 270).

Die so erhaltenen beschichteten Austauscher weisen aufgrund ihrer Monolage an ionischen Monomeren eine geringere Anionenaustauschkapazität auf als das aus der Standardreaktionsführung

resultierte Material mit kovalent gebundenen Polyionen. Im Falle des hochkapazitiven Austauschers sind die Makromoleküle aus Monomereinheiten lediglich mit einem Kettenende am Copolymer fixiert, sodass der gesamte Rest der Kette in die wässrige Phase des Lösungsmittels ragt und so den Analyten eine Vielzahl an kationischen Austauscherguppen zur Verfügung stellt. In Abbildung 6.26 sind die beiden Varianten der Trägermaterialbelegung schematisch dargestellt.

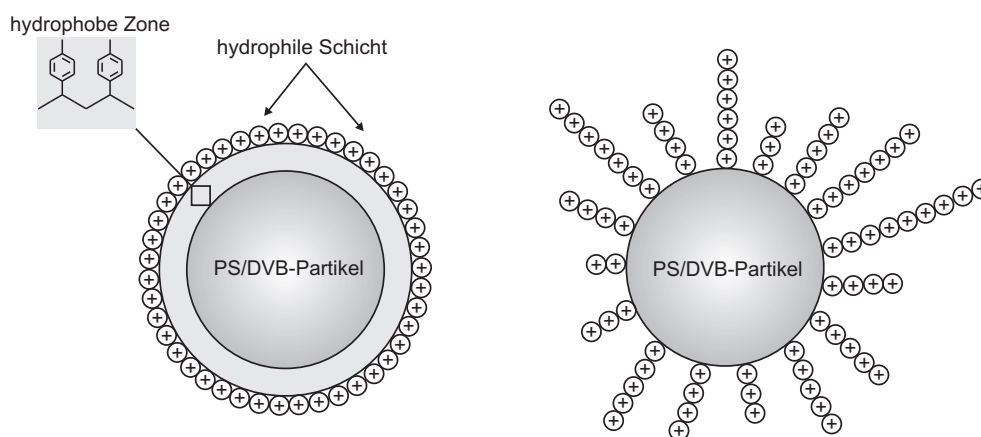


Abbildung 6.26: Schematische Darstellung zweier PS/DVB-Partikel mit unterschiedlich gebundenen Polykationen. Links: Querschnitt eines beschichteten PS/DVB-Partikels mit hydrophob gebundenen Polykationen. Rechts: Querschnitt eines pfpfopolymerisierten PS/DVB-Partikels mit kovalent gebundenen polykationischen Ketten. Diese Art der Belegung wird durch die Reaktionsführung der Standard-EVO-Methode erzielt.

Wird also das Trägermaterial zum Zeitpunkt vor der thermischen Initiierung der Polymerisation in die Reaktion eingebracht, resultiert ein vergleichsweise hochkapazitiver Anionenaustauscher mit kovalent gebundenen Ketten aus Monomereinheiten. Diese Reaktionsführung entspricht grundsätzlich der EVO-Standard-Funktionalisierung. Dabei können die end-gepfropften linearen Monomereinheiten der so generierten Pfpfocopolymere, je nach Belegungsdichte, unterschiedliche Konformationen annehmen [80]. Im Falle einer weniger dichten Belegung der Oberfläche mit Homopolymeren sind die Ketten in der Lage, sogenannte Pilz- oder Pfannkuchen-Konformationen einzunehmen [81]. Hier erfolgt keine Überlappung der einzelnen Ketten, sondern es liegen voneinander isolierte Polymerknäuel vor, die sich durch unterschiedlich starke Adsorptionswechselwirkungen an der Oberfläche fixieren können. Im Gegensatz dazu kommt es bei einer hohen Belegungsdichte zu Überlappungen der polymeren Einheiten. Daraus resultiert eine höhere Konzentration dieser Einheiten an der Oberfläche des Grundpolymers als im umgebenden Lösungsmittel, was zu einer Orientierung der Ketten in Richtung des Lösungsmittels führt. Die daraus resultierende Konformation wird als Polymerbürste bezeichnet. In Abbildung 6.27 sind die drei möglichen Konformationen polymerer Ketten dargestellt.

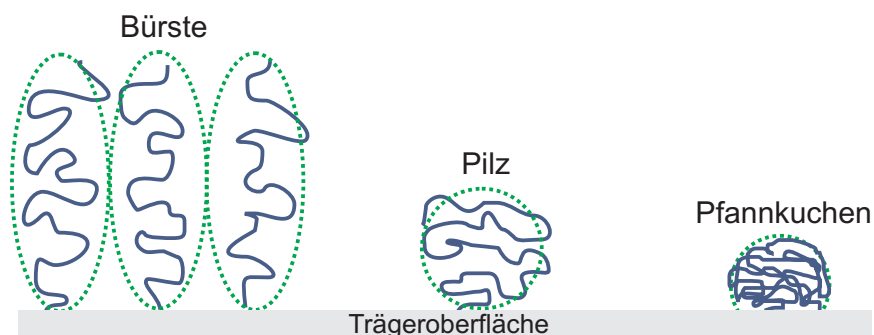


Abbildung 6.27: Schematische Darstellung der drei Konformationsmöglichkeiten polymerer Ketten an der Oberfläche des Grundmaterials.

Wird die Reaktionsführung jedoch so modifiziert, dass das PS/DVB-Copolymer lediglich mit den gebildeten Homopolymeren reagiert, kommt es zur ausschließlichen Beschichtung des Materials, was sich im untersuchten Fall durch eine geringe Austauschkapazität äußert. Demnach hat eine lange Polymerisationsdauer bedingt durch eine jeweils spätere Zugabe des Trägermaterials eine sukzessive Zunahme an hydrophob gebundenen Monomeranteilen zur Folge.

Die hydrophobe Bindung funktioneller Gruppen an unfunktionalisierten Trägerharzen ist aus der Literatur bekannt und wird zur Herstellung agglomerierter Latexaustauscher genutzt. Im Jahr 1989 zeigten *Warth et al.*, dass die Möglichkeit besteht, durch Mischen eines neutralen PS/VB-Harzes mit in wässriger Lösung vorliegenden aminierten Latexpartikeln diese ohne elektrostatische Wechselwirkungen am Harz zu immobilisieren [82]. Dieses Verfahren lieferte hocheffiziente beschichtete Latexaustauscher für den Einsatz in der Anionenchromatographie.

Im Gegensatz zu einer kovalenten Fixierung sind Bindungen auf Basis hydrophober Wechselwirkungen nicht dauerhaft lösungsmittelresistent, sodass eine Änderung der Austauschkapazität bei Betrieb der entsprechenden Trennsäulen mit organischen Modifiern zu beobachten sein sollte. Dieser Effekt wurde gleichermaßen von *Iskandarani* und *Pietrzyk* bei alkylammonium-beschichteten Säulen festgestellt [83]. Ein erhöhter Zusatz an organischem Lösungsmittel im Eluenten hatte eine verminderte Austauschkapazität zur Folge. Aus diesem Grund wird eine irreversibel kovalente Bindung funktioneller Gruppen gegenüber einer hydrophoben Immobilisierung priorisiert.

Um das Modell der verschiedenartig gebundenen funktionellen Gruppen zu stützen, wurden ausgewählte Trennsäulen der untersuchten Reihe zunächst ionenchromatographisch charakterisiert und anschließend mit 300 ml eines Aceton/Wasser-Gemisches 10/90 (v/v) gemäß der Vorschrift in Abschnitt 10.12.4 auf Seite 279 gespült. Für die beschichteten Säulen, deren Trägermaterialzugabe verhältnismäßig spät erfolgte, ist ein maximaler Verlust der Austauschkapazität aufgrund der Sorptionswechselwirkungen zwischen funktionellen Gruppen und Träger zu erwarten. Nach erneutem Packen wurden die Säulen wiederholt ionenchromatographisch analysiert, um mögliche Kapazitätsänderungen feststellen zu können. Abbildung 6.28 zeigt exemplarisch die erhaltenen Chro-

matogramme der beschichteten Säule mit der Bezeichnung EVO-Coating (240 min) vor und nach Behandlung mit dem organischen Modifier. Die resultierenden Chromatogramme der beschichteten

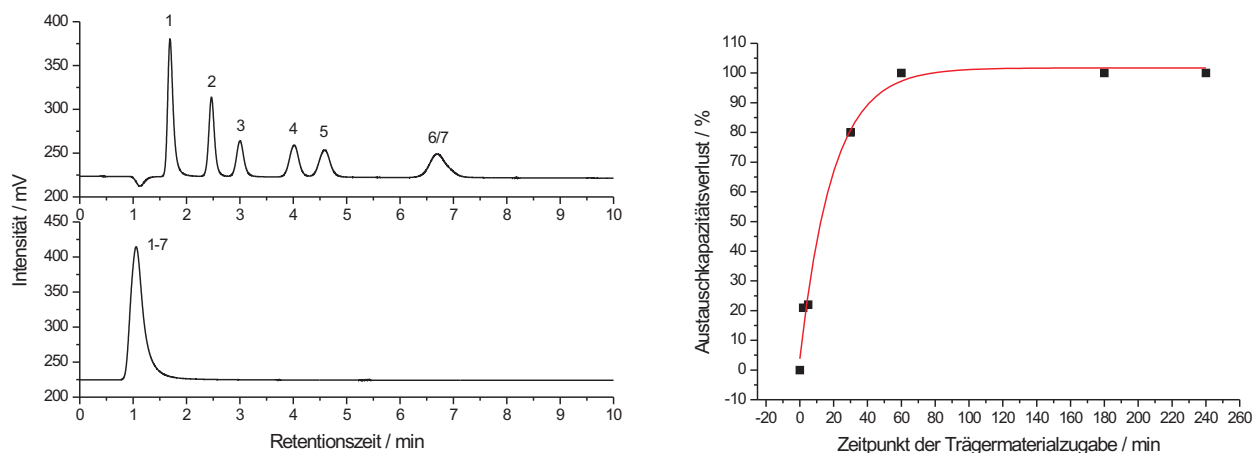


Abbildung 6.28: Links oben: Trennung von ausgewählten Anionen auf der Säule EVO-Coating (240 min) vor Betrieb mit Aceton/Wasser. Säulentemperatur: 318 K; Säulendimension: 100 x 4 mm, Eluent: 3,5 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml min⁻¹, Probenvolumen 20 µl, Analyten: 7er Mix (je 10 mg l⁻¹): Fluorid (1), Chlorid (2), Bromid (3), Nitrit (4), Nitrat (5), Sulfat (6), Phosphat (7). Links unten: Charakterisierung der Säule EVO-Coating (240 min) nach Betrieb mit Aceton/Wasser 10/90 (v/v) (ionenchromatographische Bedingungen siehe oben). Rechts: Abhängigkeit des Verlustes an Austauschkapazität vom Zeitpunkt der Trägermaterialzugabe.

Säule untermauern die Theorie der zunehmend hydrophoben Bindungsanteile bei fortschreitender Homopolymerisationsdauer des ionischen Monomers. Vor Betrieb des Austauschers mit dem Lösungsmittel kam es zur Trennung der gewählten Analyten. Durch den organischen Modifier jedoch werden die ausschließlich durch hydrophobe Kräfte gebundenen funktionellen Gruppen vom Träger gelöst, sodass während der abschließenden ionenchromatographischen Charakterisierung alle Anionen im Totvolumen des Systems eluieren. Das Spülen der Trennsäule führte somit zu einem Verlust der kompletten Anionenaustauschkapazität, sodass hier eine kovalente Bindung zwischen Austauschergruppen und Träger ausgeschlossen werden kann. Die Auftragung des Austauschkapazitätsverlustes in Abhängigkeit vom Zeitpunkt der Trägermaterialzugabe (vgl. Abbildung 6.28) verdeutlicht den erwarteten Effekt. Je später der Zeitpunkt der Trägermaterialzugabe, desto höher ist der Verlust an ionischer Kapazität der mit Aceton gespülten Säulen. Der Anteil an kovalent fixierten Gruppen ist bei der Säule EVO-Standard (0 min) am größten, sodass es hier zu keiner nennenswerten Kapazitätsänderung kommt. Bei späteren Zeitpunkten der PS/DVB-Zugabe sinkt zwar der Anteil kovalenter Bindungen, gleichzeitig steigt jedoch der Gehalt an hydrophob gebundenen ionischen

Makromolekülen, die sich durch Aceton vollständig vom Träger lösen lassen. Letztlich wird eine exponentielle Abhängigkeit des Kapazitätsverlustes vom herrschenden Bindungstyp zwischen funktionellen Gruppen und Trägermaterial beobachtet. Zu beachten ist allerdings, dass hier lediglich der Einfluss der Homopolymerisationsdauer auf die dynamische Anionenaustauschkapazität der Materialien beobachtet wird. Aussagen über die lokale Austauschkapazität, das heißt über die Dichte der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche des PS/DVB-Copolymers, können mit diesem Experiment nicht getroffen werden.

Mit den Untersuchungen zum Einfluss der Homopolymerisationsdauer der ionischen Monomere konnte gezeigt werden, dass die Art der vorherrschenden Bindung zwischen Austauschergruppen und Trägermaterial und somit die Belegung des PS/DVB-Copolymers durch eine gezielte Reaktionsführung steuerbar ist. Aus der verschiedenartigen Belegung resultieren Materialien, die unterschiedliche Austauschkapazitäten aufweisen. Homopolymere mit einer großen Anzahl an Monomereinheiten werden unter den gegebenen Synthesebedingungen nicht kovalent am Träger gebunden, sondern immobilisieren sich durch hydrophobe Kräfte an der Oberfläche des Copolymers. Die Austauschkapazität einer nach EVO-Standardbedingungen hergestellten Trennsäule ist das Resultat kovalent gebundener Monomereinheiten, die entweder in Form von Ketten direkt am Grundmaterial wachsen oder aus Bindung von Homopolymeren mit einer hinreichend geringen Anzahl an Monomereinheiten resultieren.

6.2.2 Bedeutung des Trägermaterials

Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Trägermaterial besteht aus Polystyrol, welches mit 55% Divinylbenzol quervernetzt ist, um dem Polymer die nötige mechanische Stabilität zu verleihen. Dabei sind die Doppelbindungen des Divinylbenzols mit jeweils zwei Ketten aus Polystyrol miteinander vernetzt. Die einzelnen Polymerpartikel besitzen eine Größe zwischen 4,0 - 4,6 μm mit einem mittleren Porendurchmesser von 4 - 6 nm. Neben der hohen mechanischen Stabilität weist das Trägermaterial eine enorme pH-Beständigkeit (pH 0 bis pH 14) auf, was den Anwendungsbereich dieses Grundmaterials maßgeblich erweitert. Die realisierbaren Funktionalisierungsmethoden werden in erster Linie durch die Art des verwendeten Trägermaterials bestimmt, sodass dieses einen massiven Einfluss auf die Trenneigenschaften der resultierenden Ionenaustauscher besitzt. Um diese Auswirkungen speziell auf die EVO-Methode und den daraus hervorgehenden Anionenaustauschern zu untersuchen, wurden im Folgenden PS/DVB-Derivate zur Funktionalisierung eingesetzt, die sich vom Standard-Trägermaterial der EVO-Methode unterscheiden. Dabei handelte es sich zum einen um ein gering quervernetztes und zum anderen um verschieden stark oberflächensulfonierte PS/DVB-Copolymere.

Funktionalisierung eines gering quervernetzten PS/DVB-Copolymers

Da die Funktionalisierung nach der EVO-Methode gemäß einer radikalischen Polymerisation verläuft, wird vermutet, dass die kovalente Bindung zwischen ionischem Monomer und Trägermaterial ausschließlich über die vorhandenen freien Doppelbindungen erfolgt. Die Theorie zum Reaktionsmechanismus beschreibt eine thermisch initiierte radikalische Polymerisation, bei der die Bindungsknüpfung zwischen den endständigen vinylichschen Doppelbindungen der Monomere und den zugänglichen Doppelbindungen des PS/DVB-Copolymers stattfindet [9].

In Abbildung 6.29 ist ein entsprechendes Reaktionsschema der EVO-Methode exemplarisch für den Angriff eines ionischen Monomers am Copolymer dargestellt. Nach diesem Modell wäre die Exi-

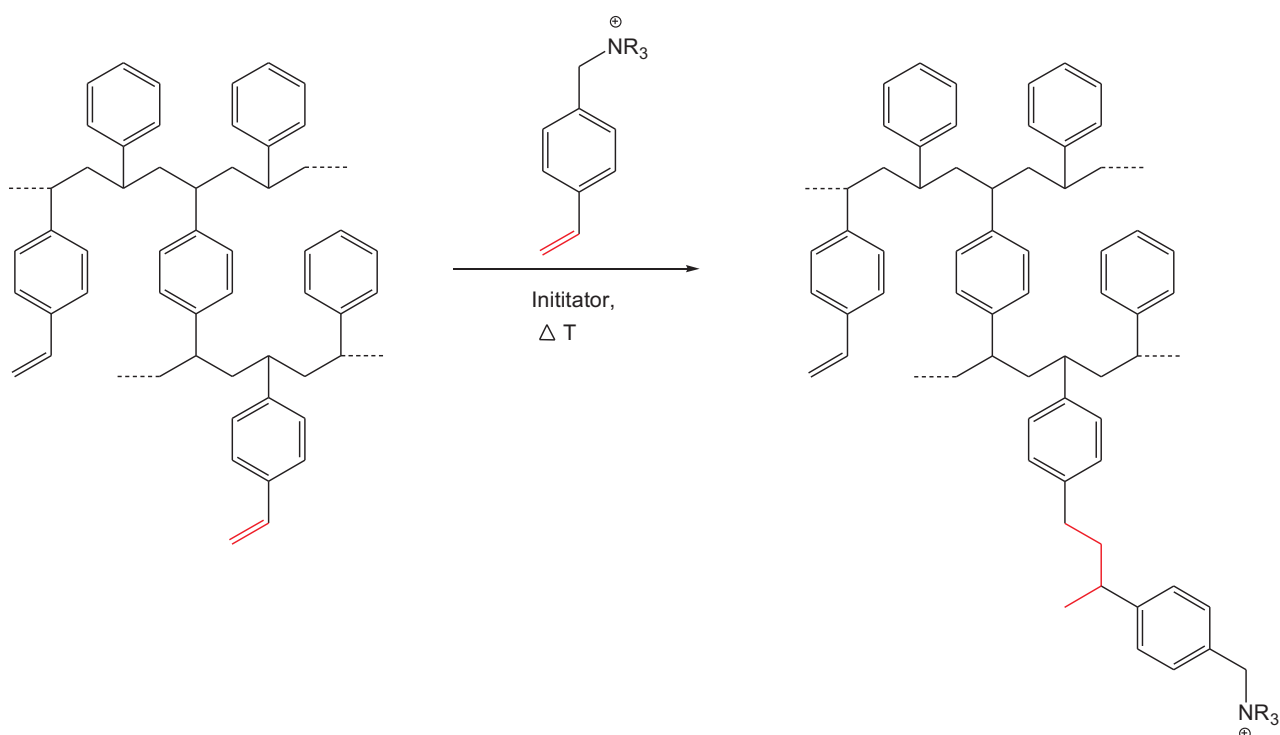


Abbildung 6.29: Reaktionsschema der Funktionalisierung gemäß der EVO-Methode. Zwischen der vinylichschen Doppelbindung des ionischen Monomers und einer freien ungesättigten Bindung des PS/DVB-Netzwerkes kommt es zur Ausbildung einer kovalenten Einfachbindung.

stanz der für Monomere leicht erreichbaren Doppelbindungen des PS/DVB-Netzwerkes essentiell für eine erfolgreiche Funktionalisierung. Allerdings wäre eine Bindung der Monomere an eine beliebige CH₂-Gruppe des Copolymers gleichermaßen denkbar.

Die Aktivierung einer CH₂-Gruppe kann durch die Abstraktion eines Protons durch ein Radikal erfolgen und auf diese Weise die Bindung weiterer Monomere ermöglichen (vgl. Abbildung 6.30). Untersuchungen, die zur Bestätigung der Doppelbindungstheorie führen, liegen bislang nicht vor.

Standardmäßig wird ein PS/DVB-Copolymer mit einem DVB-Anteil von 55% zur Funktionalisierung

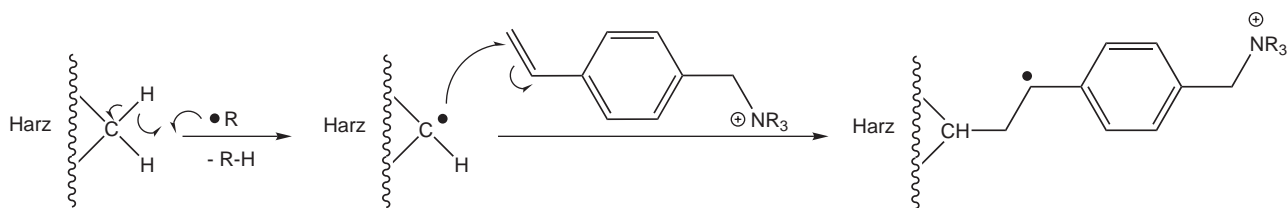


Abbildung 6.30: Mögliche H-Abstraktion einer CH_2 -Gruppe des PS/DVB-Harzes durch ein Radikal. Es entsteht ein Monomerradikal am Träger, das zur Polymerisation mit weiteren Monomeren befähigt ist.

eingesetzt, dessen Gehalt an freien Doppelbindungen je nach Polymercharge in einem Bereich zwischen 600 bis 700 $\mu\text{mol g}^{-1}$ liegt [84]. Die von Gödecke durchgeführten Bestimmungen des Doppelbindungsgehaltes erfolgten sowohl titrimetrisch nach Das [85] als auch röntgenfluoreszenzanalytisch. Für die titrimetrische Bestimmung der ungesättigten Bindungen wurde das PS/DVB-Copolymer zunächst über einen Zeitraum von vier Tagen in einer methanolischen Quecksilberacetatlösung suspendiert. Dabei kommt es zu einem Ligandenaustausch im Quecksilberacetat durch Methanol bevor das Substitutionsprodukt an die ungesättigten Bindungen im PS/DVB-Copolymer addiert. Anschließend wurde der Acetatgehalt durch Titration mit einer ethanolischen Salzsäure bestimmt. Mit einer Blindprobe wurde analog verfahren. Die Differenz aus dem Verbrauch der Probe und der Blindprobe lieferte den Gehalt an freien Doppelbindungen im Copolymer. Bei der röntgenfluoreszenzanalytischen Bestimmung wurde anstelle der Lösung das getrocknete und zuvor mit der Quecksilberacetatlösung versetzte Copolymer untersucht.

Um Aussagen über die Notwendigkeit freier Doppelbindungen am Träger treffen zu können, wurde die EVO-Synthese mit einem gering quervernetzten PS/DVB-Copolymer durchgeführt. Das verwendete Material wies einen DVB-Anteil von 12% auf und wurde unter dem Handelsnamen S-X12 Bio Beds (Gel Permeation Gel) von der Firma Bio Rad (Hercules, USA) erworben. Sein Doppelbindungsgehalt wurde titrimetrisch bestimmt und lag mit 280 $\mu\text{mol g}^{-1}$ deutlich unter dem Gehalt des im Regelfall eingesetzten Harzes.

Die Funktionalisierung mit dem Monomer VB-TMA erfolgte gemäß der Vorschrift in Abschnitt 10.6.4 auf Seite 271 durch Initiierung mit Kaliumperoxodisulfat. Aus dem Polymer wurde eine entsprechende Trennsäule hergestellt und diese ionenchromatographisch mit einer Auswahl an Analyt-anionen charakterisiert. Das erhaltene Chromatogramm ist in Abbildung 6.31 gezeigt. Für die gewählten Analyten kann keinerlei Retention nachgewiesen werden, sodass alle untersuchten Anionen im Totvolumen des chromatographischen Systems eluieren. Das eingesetzte SX-12 Gel um Faktor 2,3 weniger freie ungesättigte Bindungen als das Standard-Trägermaterial und stellt demnach den funktionellen Gruppen eine deutlich geringere Anzahl an möglichen Bindungsstellen zur Verfügung. Eine

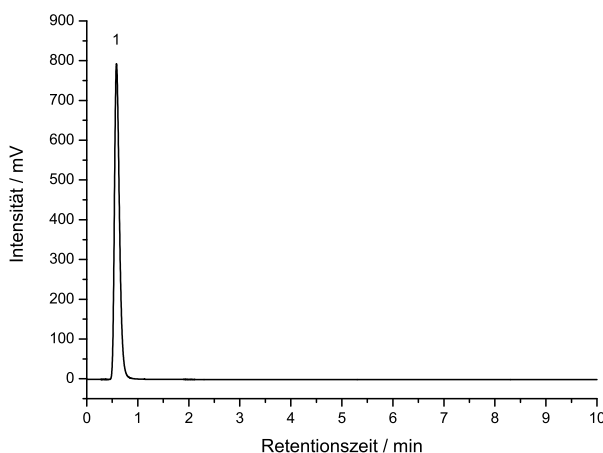


Abbildung 6.31: Ionenchromatographische Charakterisierung der Säule EVO-SX12. Als Trägermaterial kam ein mit 12% DVB vernetztes PS/DVB-Copolymer zum Einsatz. Säulentemperatur: 318 K; Säulendimension: 50 x 4 mm, Eluent: 2 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml min⁻¹, Probenvolumen 20 μl, Analyten: 7er Mix (je 10 mg l⁻¹): Fluorid (1), Chlorid (1), Bromid (1), Nitrit (1), Nitrat (1), Sulfat (1), Phosphat (1).

durch H-Abstraktion eingeleitete Funktionalisierung kann somit ausgeschlossen werden, denn in diesem Fall wäre eine messbare Anionenaustauschkapazität durch Retention der Analyten zu erwarten gewesen. Insofern verdeutlicht das Experiment die Notwendigkeit freier zugänglicher Doppelbindungen für eine Pfropfpolymerisation gemäß der EVO-Methode. Zu beachten ist jedoch, dass der Gehalt an Doppelbindungen mit Hilfe von Quecksilberacetat bestimmt wurde, welches mit den ihm zugänglichen Doppelbindungen reagiert. Die zur Funktionalisierung verwendeten Monomere besitzen allerdings aufgrund ihres aromatischen Vinylbenzylrestes eine sterisch anspruchsvollere Geometrie, wodurch die Anzahl der für die Monomere erreichbaren Doppelbindungen limitiert wird. Infolgedessen ist der auf diese Art nachweisbare Gehalt an Doppelbindungen höher als der tatsächlich an der Funktionalisierung beteiligte Anteil. Abschließend kann gesagt werden, dass die Funktionalisierung nach EVO ein Trägermaterial mit einem Mindestgehalt an freien Doppelbindungen erfordert, um eine messbare Austauschkapazität zu gewährleisten.

Funktionalisierung durch Beschichtung eines sulfonierten PS/DVB-Copolymers

Die in Abschnitt 6.2.1 beschriebenen Untersuchungen zum Einfluss der Homopolymerisationsdauer haben ergeben, dass eine spezielle Reaktionsführung der EVO-Funktionalisierung zu einer Beschichtung des Grundmaterials mit hydrophob gebundenen Polykationen führt. Auf diese Weise werden die unpolaren, hydrophoben PS/DVB-Partikel von einer gleichmäßigen Schicht positiver Ladungen um-

schlossen, was deutlich zur Steigerung der Hydrophilie des Harzes beiträgt. Bei einem Trennvorgang werden die Analyten durch diese Schicht von der Umgebung des hydrophoben Trägers abgeschirmt, sodass das Grundmaterial in diesem Fall keinen Einfluss auf die Trennung der Ionen hat. Dieser Effekt sollte sich vor allem positiv auf die Signalsymmetrien der leicht polarisierbaren Anionen auswirken, die besonders stark auf den reversed-phase-Charakter des hydrophoben Trägermaterials ansprechen. Um jedoch den polykationischen Ketten eine Möglichkeit zur stärkeren Fixierung an der stationären Phase zu bieten, wurde ein direktsulfoniertes PS/DVB-Copolymer anstelle des unfunktionalisierten Harzes in der EVO-Synthese eingesetzt. Das von der Firma Metrohm (Herisau, Schweiz) bezogene Grundmaterial wies bedingt durch seinen starken Sulfonierungsgrad eine besonders hohe Kationenaustauschkapazität ($2000 \mu\text{mol g}^{-1}$) auf [65].

Aus der Literatur sind zahlreiche Beispiele zur Verwendung sulfonierter stationärer Phasen als Träger für agglomerierte Latexaustauscher bekannt [86, 87, 88, 89]. Die dazu benötigten Latexpartikel bestehen aus einem Netzwerk meist aminierter Monomere, die durch elektrostatische Wechselwirkungen an der Oberfläche des sulfonierten Trägermaterials fixiert sind. Für diese Bindung wird eine verhältnismäßig geringe Anzahl positiver Ladungen benötigt. Die Latexpartikel sind komplett mit Ammoniumgruppen belegt, sodass aufgrund ihrer kugelsymmetrischen Geometrie ein Überschuss an positiven Ladungen verbleibt. Dieser steht dem Anionenaustausch gänzlich zur Verfügung. Allerdings ist das Prinzip der Immobilisierung von ionischen Homopolymeren nicht analog der Fixierung kugelsymmetrischer Latexpartikel. Die Geometrie der hier verwendeten Polykationen ähnelt vielmehr der Kettenstruktur von Ionen, die sich durch variable Alkylspacer getrennte quartäre Ammoniumgruppen auszeichnen können [90, 91]. Derartige Polyelektrolyte wurden in den Arbeiten von *Grimm* und *Raskop* auf verschieden stark sulfonierten PS/DVB-Trägern immobilisiert und zur Trennung von anorganischen Anionen und Kohlenhydraten herangezogen [92, 9].

Die hier eingesetzten polykationischen Ketten wurden aus dem Monomer VB-DEMA durch Polymerisation mit Kaliumperoxodisulfat erzeugt, bevor das direktsulfonierete PS/DVB-Copolymer nach einer Reaktionszeit von 4 h zur Lösung gegeben wurde (siehe Vorschrift in Abschnitt 10.6.3 auf Seite 270). Nach Fertigung einer entsprechenden Trennsäule erfolgte eine ionenchromatographische Charakterisierung des Austauschers. Abbildung 6.32 zeigt das resultierende Chromatogramm ausgewählter anorganischer Anionen. Bedingt durch die hohe Kationenaustauschkapazität des direktsulfonierten Grundmaterials, die die positiven Ladungen der Ketten aus DEMA-Einheiten vollständig kompensieren, zeigen die untersuchten Analyten keinerlei Retention auf dem beschichteten Austauscher. Die Homopolymere nehmen eine eindimensionale Kettenstruktur an, deren lineare funktionelle Gruppen sich mit ihren positiven Ladungen in Richtung der negativ geladenen Sulfonsäuregruppen auf der Trägeroberfläche orientieren. Aufgrund des Überschusses an negativen Ladungen werden alle vorhandenen positiven Ladungen zur elektrostatischen Wechselwirkung herangezogen, sodass keine kationischen Gruppen für einen Anionenaustausch verbleiben. In Abbildung 6.33 ist eine schematische Darstellung der Überkompensation von Ladungen auf einem mit polykationischen Ketten be-

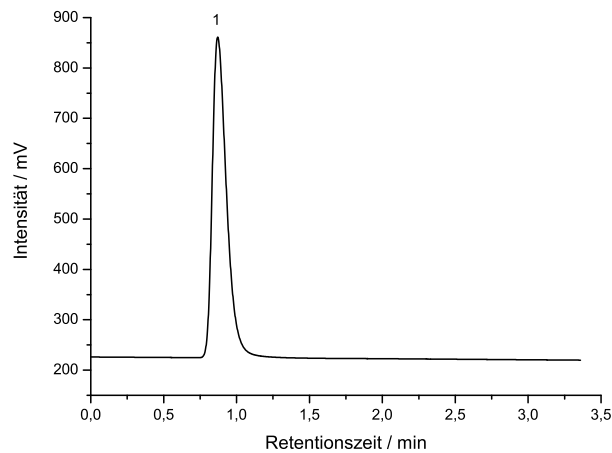


Abbildung 6.32: Ionenchromatographische Charakterisierung eines mit polykationischen Ketten beschichteten Austauschers. Als Grundmaterial diente ein direktsulfoniertes PS/DVB-Copolymer. Säulentemperatur: 318 K; Säulendimension: 100 x 4 mm, Eluent: 7,5 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml min⁻¹, Probenvolumen 20 µl, Analyten: 7er Mix (je 10 mg l⁻¹): Fluorid (1), Chlorid (1), Bromid (1), Nitrit (1), Nitrat (1), Sulfat (1), Phosphat (1).

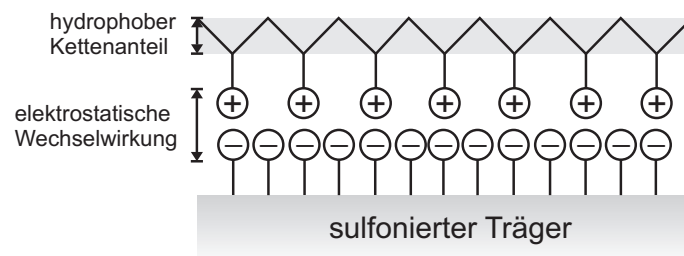


Abbildung 6.33: Elektrostatische Bindung von polykationischen Ketten auf einem direktsulfonierten PS/DVB-Copolymer. Die hohe Kationenaustauschkapazität des Trägers bedingt eine Kompensation der positiven Ladungen, sodass keine messbare Anionenaustauschkapazität resultiert.

legten direktsulfonylierten Grundmaterial gezeigt. Diese kann lediglich durch Einsatz eines Trägers, der eine geringere Kationenaustauschkapazität aufweist, minimiert werden. In diesem Fall werden nicht alle positiven Ladungen zur elektrostatischen Wechselwirkung herangezogen, sodass eine bestimmte Anzahl kationischer Ladungen zum Anionenaustausch verfügbar sind. Im Idealfall ist die Kationenaustauschkapazität so gewählt, dass zum einen eine messbare Anionenaustauschkapazität erhalten wird und zum anderen die Homopolymere ausschließlich durch elektrostatische Kräfte gebunden werden, damit es bei Betrieb des Austauschers mit organischen Modifiern nicht zum Verlust funktioneller Gruppen kommt. Eine schematische Darstellung einer idealisierten elektrostatischen Wechselwirkung zwischen polykationischen Ketten und einem gering sulfonierten PS/DVB-Träger ist in Abbildung 6.34 dargestellt. Durch eine vertikale Anordnung der Ketten (Polymerbürste) sind die ladungstragenden Ketten in Richtung des Lösungsmittels orientiert. Diese Konformation ist bei einer hinreichend dichten Belegung der Oberfläche mit anionischen Gruppen gewährleistet. Aus einer geringeren Belegungsdichte anionischer Ladungen resultieren Pilz- oder Pfannkuchen-Konformationen der ladungstragenden Ketten (vgl. Abschnitt 6.2.1 auf Seite 106).

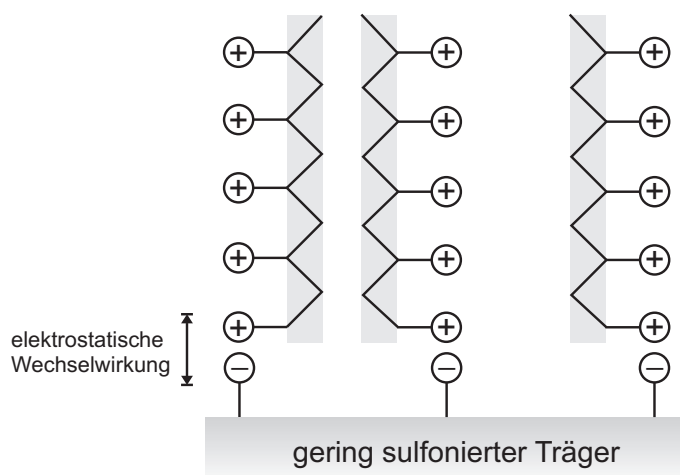


Abbildung 6.34: Idealisierte Darstellung von elektrostatisch gebundenen polykationischen Ketten auf einem PS/DVB-Copolymer mit einer geringen Anzahl Sulfonsäuregruppen. Die vertikale Anordnung der Monomerketten bewirkt eine Orientierung der Austauschergruppen in Richtung der flüssigen Phase.

Um die Anionenaustauschkapazität ionenchromatographisch zu erfassen, ist die Immobilisierung einer hinreichenden Anzahl an kationischen funktionellen Gruppen an der stationären Phase erforderlich. Dazu wurde zunächst ein neutrales PS/DVB-Harz mit einem sulfonierten Styrolderivat mit Hilfe der EVO-Methode funktionalisiert. Im Vergleich zur Direktsulfonierung wird mit dem EVO-Verfahren hauptsächlich die Oberfläche mit Sulfonsäuregruppen belegt, was zu einer reduzierten Kationenaustauschkapazität führt. Zur Herstellung des Kationenaustauschers wurde ein PS/DVB-Copolymer gemäß der Vorschrift in Abschnitt 10.6.2 auf Seite 270 unter EVO-Reaktionsbedingungen

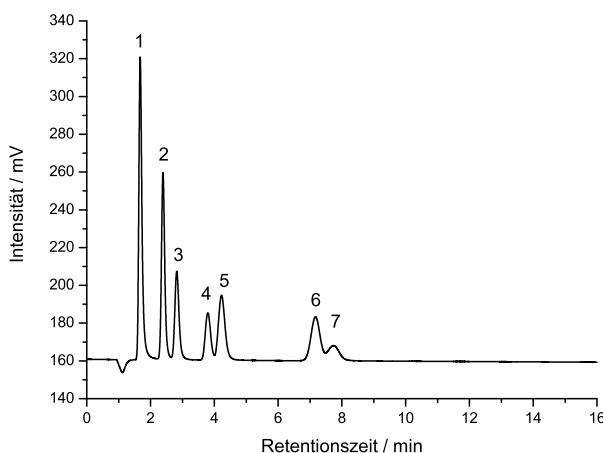


Abbildung 6.35: Trennung von sieben anorganischen Anionen auf einem mit polykationischen Ketten beschichteten Austauscher mit der Bezeichnung DV091103-1A. Als Grundmaterial diente ein PS/DVB-Copolymer, das mit einem sulfonierten Styrolerivat funktionalisiert wurde. Die Kationenaustauschkapazität des Trägers betrug $10 \mu\text{equiv}^{-1}$. Säulentemperatur: 318 K; Säulendimension: 100 x 4 mm, Eluent: $7,5 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$; Flussrate: 1 ml min^{-1} , Probenvolumen $20 \mu\text{l}$, Analyten: 7er Mix (je 10 mg l^{-1}): Fluorid (1), Chlorid (2), Bromid (3), Nitrit (4), Nitrat (5), Sulfat (1), Phosphat (7).

mit 4-Vinylbenzol-sulfonsäure Natriumsalz funktionalisiert. Die Austauschkapazität wurde titrimetrisch bestimmt und betrug mit $10 \mu\text{equiv}^{-1}$ lediglich 0,5% der Kationenaustauschkapazität des direktsulfonierten Materials. Da die EVO-Methode eine Graftfunktionalisierung darstellt, liegen die anionischen Styrolerivate in Form von kovalent gebundenen Ketten auf der Oberfläche vor. Da der erhaltene Kationenaustauscher allerdings sehr niederkapazitiv ist, kann davon ausgegangen werden, dass lediglich kurzkettenartige Einheiten mit einem verhältnismäßig großen Abstand voneinander auf dem Träger existieren.

Die anschließende Funktionalisierung mit kationischen Homopolymeren erfolgte analog der des direktsulfonierten PS/DVB-Copolymers. Durch die hohe Konzentration an kationischen DEMA-Einheiten ist ein Überschuss an Anionenaustauschergruppen gewährleistet. In Abbildung 6.35 ist die ionenchromatographische Charakterisierung der so erhaltenen Trennsäule DV091103-1A gezeigt. Die Säule besitzt eine messbare Anionenaustauschkapazität. Demnach existiert in diesem Fall ein Überschuss an kationischen Ladungen auf der Oberfläche des Materials, der den Anionenaustausch gewährleistet. Die Signale der leicht polarisierbaren Anionen Bromid und Nitrat sind annähernd symmetrisch und weisen mit Asymmetriefaktoren von 1,3 für Bromid und 1,2 für Nitrat kein nennenswertes Peak tailing auf, was auf eine gesteigerte Hydrophilie des Trägers hindeutet.

Da hier ein Grundmaterial zum Einsatz kam, das mit einer vergleichsweise geringen Anzahl an Sulfonsäuregruppen funktionalisiert ist, wäre eine Immobilisierung der polykationischen Ketten durch Adsorptionswechselwirkungen dennoch denkbar. Das PS/DVB-Copolymer trägt Sulfonsäuregruppen, die die Oberfläche vermutlich nur partiell belegen und dabei unregelmäßige Abstände zueinander einnehmen. Die unfunktionalisierten Bereiche auf der Trägeroberfläche, die sich zwischen den mit Sulfonsäuregruppen belegten Zonen befinden, stellen eine Möglichkeit zur adsorptiven Bindung der hydrophoben Kettenanteile dar. Im Falle einer rein elektrostatischen Bindung sollte der Austauscher stabil gegenüber organischen Lösungsmitteln sein, während hydrophob gebundene funktionelle Gruppen komplett vom Träger eluiert werden sollten.

Um Aussagen über den vorliegenden Bindungstyp treffen zu können, wurde die Trennsäule DV091103-1A mit 300 ml eines Aceton/Wasser-Gemisches 10/90 (v/v) konditioniert und anschließend erneut mittels Anionenchromatographie charakterisiert (siehe Abbildung 6.36). Die Spülbehandlung der Säule mit dem Lösungsmittel wurde gemäß der Vorschrift in Abschnitt 10.12.4 auf Seite 279 durchgeführt.

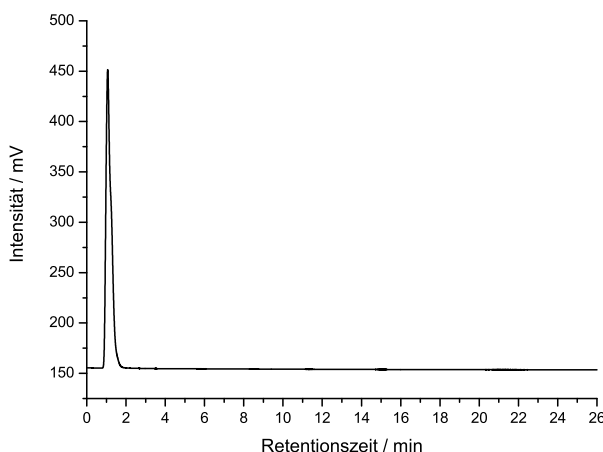


Abbildung 6.36: Chromatogramm ausgewählter Anionen auf der Säule DV091103-1A nach Konditionierung mit Aceton/Wasser 10/90 (v/v). Säulentemperatur: 318 K; Säulendimension: 100 x 4 mm, Eluent: 7,5 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml min⁻¹, Probenvolumen 20 µl, Analyten: 7er Mix (je 10 mg l⁻¹): Fluorid (1), Chlorid (1), Bromid (1), Nitrit (1), Nitrat (1), Sulfat (1), Phosphat (1).

Nach Betrieb der Trennsäule mit dem organischen Lösungsmittel verbleibt keine messbare Anionenaustauschkapazität, sodass alle Analyten im Totvolumen des Systems eluieren. Dieser Effekt lässt erkennen, dass die Immobilisierung der Monomerketten primär durch adsorptive Wechselwirkungen erfolgte. Die Existenz zusätzlicher elektrostatischer Bindungen ist zwar möglich, jedoch ist die ver-

bleibende aus den elektrostatisch gebundenen Polykationen hervorgehende Austauschkapazität nicht messbar.

Die Ergebnisse deuten auf die in Abbildung 6.37 schematisch dargestellte Anordnung der kationischen Ketten an der Oberfläche Trägers, der mit einer geringen Anzahl an Sulfonsäuregruppen funktionalisiert wurde, hin. Vor Konditionierung der Trennsäule mit Aceton wird der Ionenaustausch durch

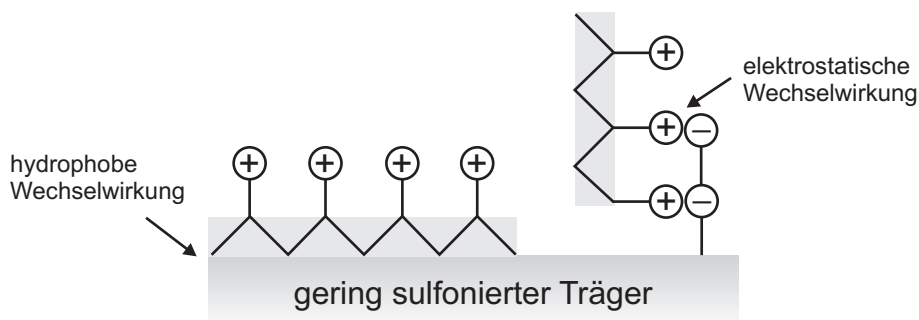


Abbildung 6.37: Anordnung der Ketten aus ionischen Einheiten auf dem Austauscher mit der Bezeichnung DV091103-1A. Die Anionenaustauschkapazität der Trennsäule resultiert primär aus hydrophob gebundenen ionischen Monomerketten, deren Anteil den an elektrostatisch immobilisierten kationischen Funktionalitäten übersteigt.

die positiven Ladungsanteile aus den hydrophob gebundenen ionischen Monomereinheiten dominiert. Das Grundmaterial ist primär mit Schichten von funktionellen Gruppen umschlossen, was eine Erklärung für die geringen Asymmetriefaktoren der untersuchten Anionen liefert. Durch Betrieb mit dem organischen Lösungsmittel werden diese Austauschergruppen komplett eluiert, sodass keine messbare Anionenaustauschkapazität verbleibt.

Da das Trägermaterial ebenfalls mit Hilfe der EVO-Methode sulfoniert wurde, kann die Existenz von hydrophob gebundenen Sulfonsäuregruppen nicht völlig ausgeschlossen werden. Zwar resultieren aus einer Funktionalisierung unter EVO-Standardbedingungen hauptsächlich kovalent gebundene Monomerketten, jedoch kann es in manchen Fällen zu Adsorptionswechselwirkungen zwischen Träger und wenigen Austauschergruppen kommen. Infolgedessen wäre eine Elution von Sulfonsäuregruppen mit elektrostatisch gebundenen Anionenaustauschergruppen durch den Betrieb der Säule mit Aceton möglich.

Um festzustellen, ob es primär zur Elution hydrophob gebundener polykationischer Ketten des Monomers VB-DEMA oder zum Ablösen der Schicht aus Sulfonsäuregruppen kam, wurde der Gehalt an Schwefel und Stickstoff vor und nach der Konditionierung mit Aceton elementaranalytisch bestimmt. Die Bestimmungen wurden vom Servicelabor der Analytischen Chemie am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Die Resultate der Analyse sind in Tabelle 6.8 aufgeführt. Während der Stickstoffgehalt ausschließlich aus den quartären Ammoniumgruppen des VB-DEMA stammt, repräsentiert der Gehalt an Schwefel die Gegenwart der Sulfonsäuregruppen. Die Daten ver-

Tabelle 6.8: Gehalt an Schwefel und Stickstoff vor und nach der Konditionierung des Austauschers DV091103-1A mit Aceton/Wasser.

| | Gehalt S ($\mu\text{mol g}^{-1}$) | Gehalt N ($\mu\text{mol g}^{-1}$) |
|----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| vor Konditionierung | 197 | 307 |
| nach Konditionierung | 181 | 164 |

deutlichen, dass es hauptsächlich zur Elution der Ketten aus DEMA-Monomereinheiten kam, da sich der Stickstoffgehalt nach der Konditionierungsphase um 53% reduzierte. Der Gehalt an Schwefel zeigt, dass nach Spülen mit Aceton noch 92% der Sulfonsäuregruppen erhalten blieben, was eine vorrangig kovalente Anbindung dieser Gruppen bestätigt.

Die Tatsache, dass trotz einer nicht messbaren Anionenaustauschkapazität dennoch ein bestimmter Stickstoffgehalt mittels Elementaranalyse ermittelt werden konnte, liegt im Unterschied zwischen statischer (Q_{gesamt}) und dynamischer (Q_{effektiv}) Kapazität begründet. Mit Hilfe der Elementaranalyse wird die statische Kapazität ermittelt, die die Gesamtkapazität des Austauschers widerspiegelt. Diese liegt generell höher als die dynamische Kapazität, die in diesem Fall ionenchromatographisch ermittelt wurde. Mit dieser Methode wird ausschließlich der zum Austausch verfügbare Gehalt an quartären Ammoniumgruppen erfasst, der im Gegensatz zum Gesamtgehalt relevant für den ionenchromatographischen Einsatz einer Trennsäule ist.

6.2.3 Relevanz des Initiators

Da die Funktionalisierung nach der EVO-Methode standardmäßig in einem Überschuss an Wasser durchgeführt wird, ist der Einsatz eines wasserlöslichen Radikalstarters zur Initiierung der Polymerisation sinnvoll. Deshalb wurde das Verfahren zur Herstellung von Anionenaustauschern bislang ausschließlich unter Verwendung von Kaliumperoxodisulfat als Initiator realisiert. Um jedoch festzustellen, ob die Verwendung alternativer Radikalstarter gleichermaßen zu einer erfolgreichen Funktionalisierung führt, wurden im Rahmen dieser Arbeit diverse Initiatoren unterschiedlicher Hydrophilie in der EVO-Synthese eingesetzt. Dabei wurde der Einfluss auf die Austauschkapazitäten der funktionalisierten PS/DVB-Harze untersucht. Durch die Variation der eingesetzten Mengen ausgewählter Radikalstarter konnten die Synthesebedingungen bestimmt werden, die zu einer maximalen Anionenaustauschkapazität der erhaltenen Trennsäulen führten. Im folgenden Abschnitt wird zunächst die Funktion des Radikalstarters Kaliumperoxodisulfat in der Pfropfcopolymerisation gemäß der EVO-Methode beschrieben, bevor es zur Darstellung der Auswirkung verschiedener Initiatoren auf die Funktionalisierung kommt.

Kaliumperoxidisulfat als Initiator

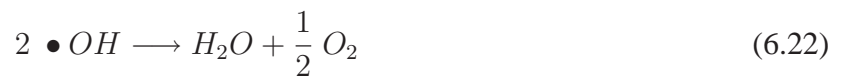
Bei Erwärmen einer wässrigen Kaliumperoxodisulfatlösung erfolgt der thermische Zerfall von Peroxodisulfatanionen in zwei Sulfatanionradikale nach einer Reaktion 1. Ordnung [93]:



Der Zerfall ist stark abhängig vom pH-Wert der Reaktionslösung, da im alkalischen Medium (> pH 8,5) die Sulfatanionradikale aufgrund eines Elektronenaustausches mit gegenwärtigen Hydroxyionen unter Bildung von OH-Radikalen zunehmend verbraucht werden:



Unabhängig vom pH-Wert findet jedoch ein genereller Elektronentransfer mit Wassermolekülen statt, aus dem ebenfalls OH-Radikale (Sekundärradikale) hervorgehen, sodass die Konzentration an Sulfatanionradikalen in der Reaktionslösung stetig sinkt. Dabei kommt es zur Bildung von Hydrogensulfat, welches eine Abnahme des pH-Wertes bewirkt:



Die Reaktion läuft sowohl im Vergleich zum Elektronenaustausch mit OH-Ionen als auch zu typischen Radikalreaktionen verhältnismäßig langsam ab. Die entsprechende Geschwindigkeitskonstante liegt nach *Pennington* und *Haim* in einem Bereich von $10^3 - 10^4 \text{ s}^{-1}$ [94], während die Zerfallskonstante von Kaliumperoxidisulfat in Wasser bei 343 K einen Wert von $7,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ [76] annimmt. Der Zerfall des Initiators erfolgt demnach um mehrere Größenordnungen schneller als der Elektronentransfer mit den Wassermolekülen.

Der starken Abnahme an Sulfatanionradikalen im sauren Medium kann zwar durch Pufferzusatz entgegengewirkt werden, allerdings wird infolgedessen gleichzeitig die Ionenstärke des Reaktionssystems erhöht, was wiederum zu einer verminderten Radikalausbeute führt. Da das Reaktionssystem der Pfropfpolymerisation nach EVO möglichst einfach gehalten werden sollte, wurde in der vorliegenden Arbeit auf Zusatz eines Puffers verzichtet. Im Rahmen der Diplomarbeit konnte allerdings durch Untersuchungen zur pH-Abhängigkeit der Funktionalisierung die drastische Abnahme des pH-Wertes während der Reaktion im ungepufferten System bestätigt werden [54]. Während die wässrig/ethanolische Suspension aus PS/DVB-Copolymer und ionischem Monomer einen pH-Wert von pH 11 annahm, konnte nach Initiierung der Polymerisation durch Zugabe von KPS eine Abnahme des Wertes auf pH 2 beobachtet werden.

Es wird davon ausgegangen, dass die Initiierung einer Polymerisation unter Verwendung von Kaliumperoxodisulfat primär über die gebildeten Sulfatanionradikale erfolgt. *Norman et al.* gelang der

Nachweis von Sulfatanionradikalen in wässrigen Lösungen von pH-Werten zwischen 1,5 – 10 mit Hilfe der ESR-Spektroskopie [95], während in Untersuchungen von *Bartlett et al.* über Kaliumperoxodisulfat initiierte Emulsionspolymerisationen die Anwesenheit von Sulfatresten als Endgruppen an Monomeren bestätigt werden konnte [96]. Die vorrangige Radikalübertragung von Sulfatanionradikalen an Monomeren schließt jedoch eine Initiierung durch Sekundärradikale nicht gänzlich aus, sodass bei der Funktionalisierung nach EVO ebenfalls eine Initiierung durch einen geringen Anteil von OH-Radikalen in Betracht gezogen werden muss. Im Vergleich zu Initiatoren, aus deren Zerfall lediglich ein Typ von Radikalen hervorgeht, ergibt sich für das EVO-System unter Verwendung von Kaliumperoxodisulfat eine gewisse Heterogenität. Diese kann sich unter Umständen negativ auf die Beschaffenheit und damit auf die Trenneigenschaften des resultierenden Ionenaustauschers auswirken.

Da bei einer standardmäßigen Reaktionsführung der EVO-Synthese aufgrund der Erkenntnisse aus Untersuchungen zum Einfluss der Homopolymerisationsdauer die kovalente Bindung von Monomerketten hoher molarer Massen ausgeschlossen werden kann, erfolgt der Radikalangriff, der letztendlich zur gewünschten kovalenten Fixierung der polyionischen Ketten führt, über zwei mögliche Mechanismen. Zum einen kann der Angriff direkt an freien Doppelbindungen des PS/DVB-Copolymers stattfinden (*grafting from*) und zum anderen wäre eine dem vorausgehende Radikalübertragung an das Monomer denkbar (*grafting onto*). In beiden Fällen kommt es zum Kettenwachstum von Monomereinheiten am Trägermaterial und damit zu einer Pfropfcopolymerisation. In Abbildung 6.38 und 6.39 sind die besagten Varianten des Radikaltransfers der Funktionalisierung nach EVO exemplarisch für Kaliumperoxodisulfat dargestellt. Variante 1 zeigt die Pfropfung vom Stammpolymer, bei der es zunächst zur Addition eines Sulfatanionradikals an die Vinylgruppe des PS/DVB-Copolymers kommt, wobei aus sterischen und thermodynamischen Gründen das Anti-Markovnikow-Produkt entsteht. Dieses Adduktradikal greift die endständige vinylische Doppelbindung eines Monomers ebenfalls unter Bildung des Anti-Markovnikow-Produktes an, welches zu Reaktionen mit weiteren Monomermolekülen befähigt ist, sodass eine kovalent gebundene Kette aus einzelnen Monomereinheiten am PS/DVB-Träger entsteht.

Variante 2 führt ebenfalls zur Kettenbildung am Grundmaterial, mit dem Unterschied, dass zunächst ein Radikaltransfer zwischen dem Sulfatanionradikal und einem Monomermolekül stattfindet, bevor es zu einer Reaktion der Vinylgruppe des Copolymers mit dem so gebildeten Monomerradikal kommt. Die nun aktivierte Doppelbindung des Harzes kann durch Addition weiterer Monomere entsprechende Makromoleküle bilden. Die Disproportionierung oder Rekombination zweier Radikale führt letztendlich, wie in Abschnitt 4 auf Seite 58 bereits beschrieben, zu Kettenabbrüchen, wobei die Rekombination zweier Sulfatanionradikale erneut zur Bildung des Initiators führt, der wiederholt zerfallen kann. Dadurch werden keine Radikaläquivalente verbraucht, sodass sich die Menge der gebildeten Radikale auf diesem Weg nicht ändert. Es wird angenommen, dass die Initiierung der Pfropfpolymerisation nach EVO mit KPS als Radikalstarter prinzipiell durch beide Varianten erfolgt.

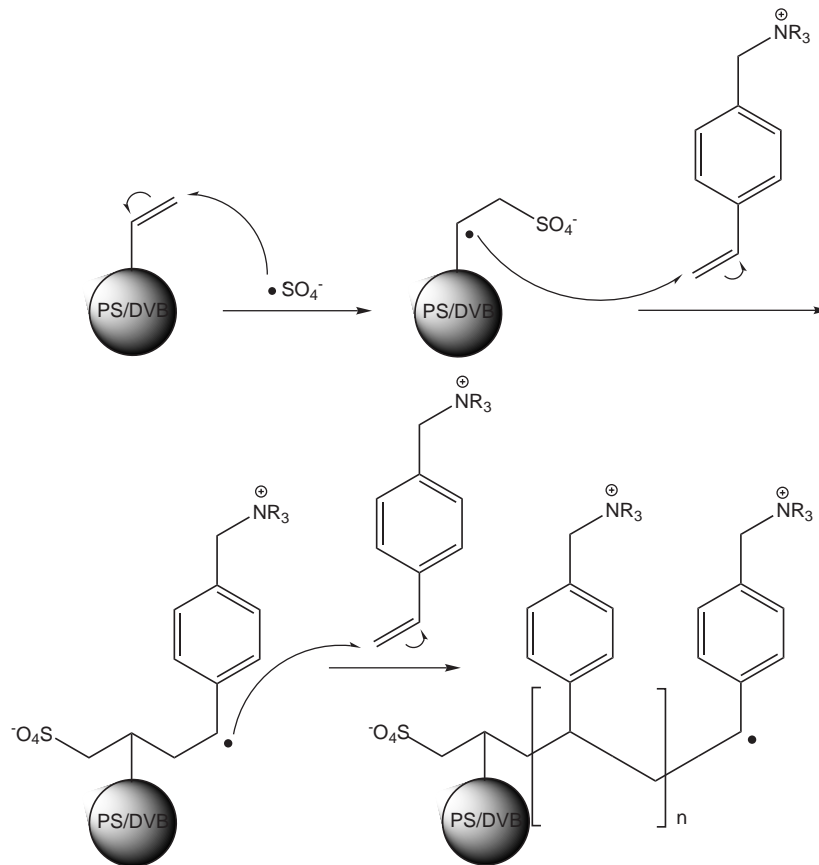


Abbildung 6.38: Variante 1: Darstellung der Pfropfung vom Stammpolymer (*grafting from*). Aktivierung des Trägermaterials durch den Angriff eines Sulfatanionradikals. Durch die Reaktion des neu gebildeten Radikals mit Monomeren entstehen kovalent gebundene polykationische Ketten funktioneller Gruppen am PS/DVB-Harz.

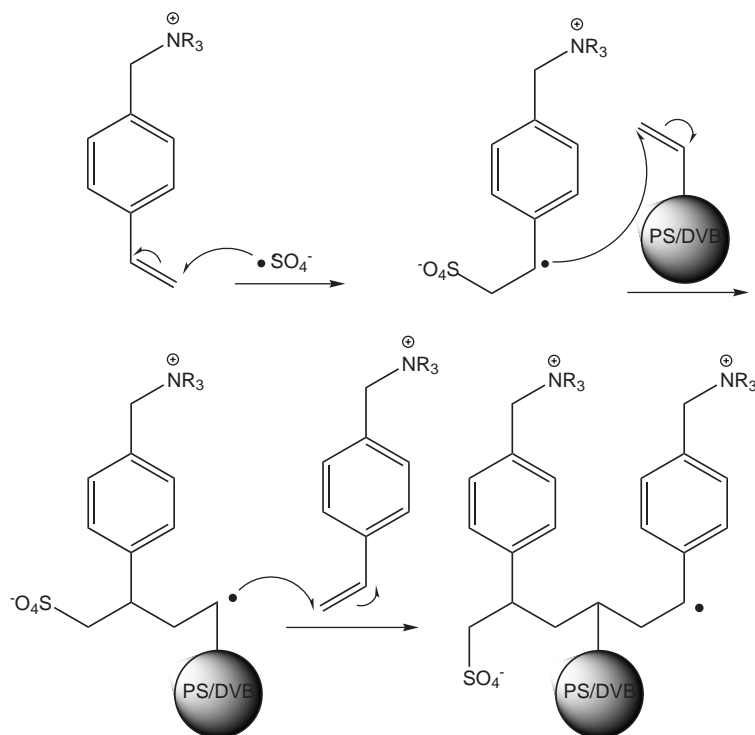


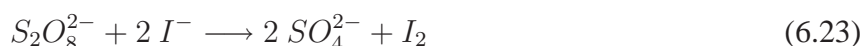
Abbildung 6.39: Variante 2: Darstellung der Pfropfung zum Stammpolymer (*grafting onto*). Aktivierung eines Monomers durch den Angriff eines Sulfatanionradikals gefolgt von der Reaktion des Monomerradikals mit einer Doppelbindung des PS/DVB-Copolymers. Es resultiert analog der Variante 1 eine kovalente Bindung zwischen Trägermaterial und Monomerketten

Welche Variante bevorzugt abläuft, hängt unter anderem von der Geschwindigkeit der Homopolymerisation der Monomere als auch der Copolymerisation zwischen Monomer und PS/DVB-Harz ab. Die Kinetik der Homopolymerisation ausgewählter ionischer Monomere wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingehend untersucht, während entsprechende Experimente zur Kinetik der Copolymerisation Gegenstand zukünftiger Forschungsprojekte auf diesem Gebiet darstellen werden. Die Hydrophilie des hier verwendeten Initiators spricht für eine bevorzugte Radikalübertragung an die Monomere in Lösung (*grafting-onto*-Variante), und weniger für eine direkte Aktivierung des hydrophoben PS/DVB-Copolymers. Durch eine solche Radikalübertragung wird auch die konkurrierende Homopolymerisation gefördert, sodass die Bildung von Homopolymeren schneller abläuft als die erwünschte Pfropfpolymerisation.

Da die EVO-Funktionalisierung eine freie radikalische Polymerisation darstellt, ist die Länge der aufgepfropften ionischen Ketten nicht kontrollierbar. Sowohl durch die *grafting-from*- als auch durch die *grafting-onto*-Technik im Rahmen der freien radikalischen Polymerisation, werden am Träger Ketten mit unterschiedlicher Länge generiert. Vermeiden lässt sich dies nur durch die Anwendung

von alternativen Pfropf-Methoden, die zur Klasse der lebenden freien radikalischen Polymerisation (LFRP) oder der kontrollierten freien radikalischen Polymerisation (CFRP) gehören, die für steuerbare Polymerarchitekturen und für die Erzeugung einheitlicher Polymere bekannt sind [97, 98]. Durch die Funktionalisierung von PS/DVB-Copolymeren mit Hilfe der ATRP (eng. *Atom Transfer Radical Polymerisation*) konnten bereits erste Erfolge erzielt werden [99].

Neben der Funktion als Radikalbildner besitzt Kaliumperoxodisulfat die Eigenschaft eines starken Oxidationsmittels. So vermag es etwa Iodid zu elementarem Iod zu oxidieren:



Dies limitiert den Einsatz von KPS in der Polymerisation von Monomeren, die als Iodidsalze vorliegen. Bei der Funktionalisierung von PS/DVB-Harzen mit dem in der Iodidform vorliegenden Monomer VB-TEA-I verhindert die Abscheidung von elementarem Iod eine erfolgreiche Belegung des Trägers. Dieser Effekt konnte gleichermaßen bei allen in dieser Arbeit verwendeten Oxoradikalstartern beobachtet werden, sodass zur Funktionalisierung mit Monomeren, die ausschließlich in der Iodidform verfügbar waren, grundsätzlich nicht oxidierende Azoradikalstarter zum Einsatz kamen.

Einfluss verschiedener Radikalstarter

Bevor der Einfluss unterschiedlicher Initiatoren auf die Pfropf-Methode erläutert wird, soll an dieser Stelle kurz auf die Variationsbreite der Resultate eingegangen werden, die sich aus der Wiederholung einer Funktionalisierung unter identischen Synthesebedingungen ergibt. Da alle nachfolgenden Experimente die Änderung von mindestens einem Funktionalisierungsparameter beinhalten, ist es wichtig, die Variationsbreite der chromatographischen Parameter zu kennen, die aus der Funktionalisierung, der anschließenden Aufarbeitung des fertigen Harzes sowie dem Packen der Trennsäule resultiert. Da die Änderungen, die aus der Funktionalisierung und der Aufarbeitung des Polymers resultieren, lediglich ionenchromatographisch anhand der gepackten Trennsäule ermittelt werden können, wird der Fehlerbereich der Funktionalisierung sowie der Aufarbeitung nicht separat voneinander bestimmt. Demnach wird ein Fehlerbereich ermittelt, der die einzelnen Komponenten beinhaltet. Durch die Wiederholung einer Funktionalisierung unter identischen Synthese- und Aufarbeitungsbedingungen, anschließender Packung der Säulen unter ebenfalls identischen Bedingungen und ionenchromatographischer Charakterisierung soll ein Eindruck der Schwankungsbreite von bestimmten chromatographischen Parametern vermittelt werden. Das gewählte Experiment stellt eine Stichprobe dar und gibt lediglich Aufschluss über die Größenordnung der Schwankungsbreite. Um eine statistische Auswertung durchzuführen wäre eine deutlich größere Datenerfassung von Nöten.

Als Funktionalisierung wurde eine EVO-Synthese unter Standardreaktionsbedingungen gemäß der Vorschrift 10.6.1 auf Seite 270 gewählt. Das hier verwendete Trägermaterial wurde jeweils mit einer

identischen Charge des Monomers VB-DEMA funktionalisiert und nach erfolgter Aufarbeitung wurden die entsprechenden Trennsäulen mit Hilfe der gleichen Packapparatur hergestellt. Die Ermittlung der in Tabelle 6.9 aufgeführten chromatographischen Parameter erfolgte ebenfalls unter identischen chromatographischen Bedingungen. Die Variationsbreite V ist definiert durch die Differenz zwischen dem größten und dem kleinsten Wert:

$$V = x_{max} - x_{min} \quad (6.24)$$

Da das hier betrachtete Wiederholexperiment lediglich zwei verschiedene Werte für einen Parameter liefert, ist in der Tabelle 6.9 die Differenz beiden entsprechenden Werte angegeben sowie die relative Variationsbreite zum Mittelwert der beiden Werte. Die relativen Werte der ermittelten Re-

Tabelle 6.9: Vergleich ausgewählter chromatographischer Parameter der Anionen Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat und Sulfat mit der Variationsbreite der erhaltenen Resultate. Die zwei angegebenen Säulen wurden unter identischen Synthesebedingungen hergestellt und die aufgeführten chromatographischen Parameter unter identischen chromatographischen Bedingungen ermittelt. Säulentemperatur: 318 K; Säulendimension: 100 x 4 mm; Eluent: 7,5 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml min⁻¹; Probenvolumen: 20 µl; Analyten: aus 7er Mix (je 10 mg l⁻¹).

| Bezeichnung _{Säule} | DV100311-1A3 | DV100312-1A1 | absolute | relative |
|--|--------------|--------------|------------------|----------------------|
| | | | Variationsbreite | Variationsbreite / % |
| Retentionsfaktor k' (Chlorid) | 2,11 | 2,10 | 0,01 | 0,5 |
| Retentionsfaktor k' (Nitrit) | 3,32 | 3,18 | 0,14 | 4 |
| Retentionsfaktor k' (Bromid) | 5,77 | 5,83 | 0,06 | -1,0 |
| Retentionsfaktor k' (Nitrat) | 7,68 | 7,54 | 0,14 | 1,8 |
| Retentionsfaktor k' (Sulfat) | 8,73 | 9,02 | 0,29 | -3,3 |
| Asymmetriefaktor T (Chlorid) | 1,23 | 1,37 | 0,14 | 11 |
| Asymmetriefaktor T (Nitrit) | 1,50 | 1,51 | 0,01 | 0,7 |
| Asymmetriefaktor T (Bromid) | 1,43 | 1,67 | 0,24 | 15 |
| Asymmetriefaktor T (Nitrat) | 1,90 | 2,62 | 0,72 | 32 |
| Asymmetriefaktor T (Sulfat) | 0,96 | 1,12 | 0,16 | 11 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ (Chlorid) | 34400 | 32700 | 1700 | 5 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ (Nitrit) | 24400 | 25900 | 1500 | 6 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ (Bromid) | 23500 | 21500 | 2000 | 9 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ (Nitrat) | 18200 | 17000 | 1200 | 7 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ (Sulfat) | 37500 | 41000 | 3500 | 9 |

tentionsfaktoren für die gewählten Anionen variieren hier bis zu 4%. Dabei ist eine Schwankung der Retentionsfaktoren nicht nur in eine Richtung zu beobachten, sondern die relativen Variationsbreiten sowohl positive als auch negative Beträge annehmen, was die Selektivität beeinflussen kann. Für

Asymmetriefaktoren nahe dem Idealwert von 1,0 ergibt sich ein geringerer Fehler als für Faktoren um 2,0 oder höher (Bsp: Nitrat mit 32%). In den Trennleistungen unterscheiden sich die hier untersuchten Trennsäulen um bis zu 9%. Empirisch betrachtet liegt die Variationsbreite der genannten Parameter ebenfalls in der ermittelten Größenordnung.

Da die Funktionalisierung nach der EVO-Methode zur Herstellung von Anionenaustauschern bislang ausschließlich unter Verwendung von Kaliumperoxodisulfat erfolgte, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Eignung alternativer wasserlöslicher sowie hydrophober Radikalstarter in Bezug auf die Graftfunktionalisierung untersucht.

Der Einsatz von KPS ist mit einigen Nachteilen verbunden, wie beispielsweise seiner stark oxidativen Wirkung gegenüber Iodid oder der Tatsache, dass aus seinem Zerfall grundsätzlich zwei initiiierende Radikaltypen (SO_4^- - und OH-Radikale) hervorgehen. Es wird vermutet, dass sich diese bimodale Initiierung negativ auf die Beschaffenheit des so funktionalisierten Trägermaterials auswirkt, was sich durch nicht optimale Trenneigenschaften äußern kann. Aus diesem Grund wurden neben Kaliumperoxodisulfat sechs Radikalstarter aus unterschiedlichen Stoffklassen untersucht und die Funktionalisierungen im Standard-Lösungsmittelgemisch Wasser/Ethanol (4:1 (v/v)) durchgeführt. Abbildung 6.40 zeigt eine Strukturübersicht der verwendeten wasserlöslichen Initiatoren, während in Abbildung 6.41 die Strukturen der eingesetzten hydrophoben Radikalstarter aufgeführt sind.

Um zu gewährleisten, dass es beim Einsatz der unterschiedlichen Radikalstarter zur Bildung einer jeweils gleichen Radikalmenge kommt, war es erforderlich, die Stoffmengen der Initiatoren jeweils anzupassen. Infolgedessen wurden der Suspension jeweils divergente Mengen an Initiator zugesetzt. Da für Wasserstoffperoxid keine Zerfallskonstante bekannt ist, wurde die höchste eingesetzte Stoffmenge der Reihe (vgl. Menge tert-Butylhydroperoxid) übernommen, um einen Mangel an sich bildenden Radikalen während der Polymerisation zu vermeiden. Zu beachten ist, dass die Konstanten jeweils aus dem Zerfall in einem spezifischen Lösungsmittel resultieren und demnach nicht mit dem Zerfall im System Wasser/Ethanol identisch sind. Somit dienen die Zerfallskonstanten lediglich als Richtwert für die eingesetzte Radikalstartermenge, sodass ein direkter Vergleich der Initiatoren hier nicht zulässig ist. Insofern ist das Experiment als ein Screeningverfahren zur Ermittlung geeigneter Radikalstarter zu verstehen.

Die Funktionalisierungen wurden analog der Vorschrift 10.6.1 auf Seite 270 unter Verwendung von VB-DEMA als Monomer durchgeführt. Bis auf die Art und eingesetzte Menge der Radikalstarter erfolgten alle Synthesen unter identischen Reaktionsbedingungen. Jede Synthese wurde einmal durchgeführt. In Tabelle 6.10 sind die entsprechenden Synthesebedingungen sowie die Zerfallskonstanten der eingesetzten Radikalstarter aufgeführt.

Aus den funktionalisierten Materialien wurde je eine Trennsäule hergestellt und diese mittels Ionenchromatographie charakterisiert. Anschließend wurde für jede Säule die entsprechende Anionen-

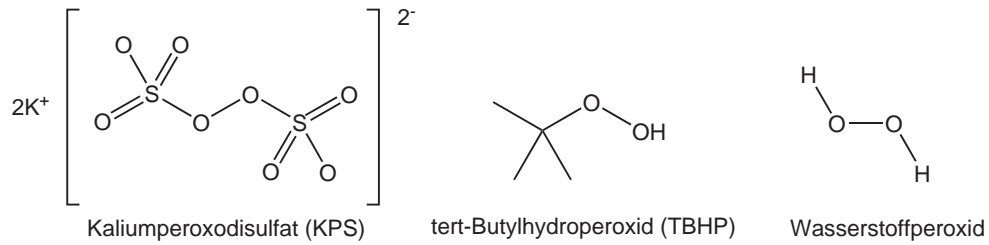


Abbildung 6.40: Strukturen der verwendeten wasserlöslichen Radikalstarter.

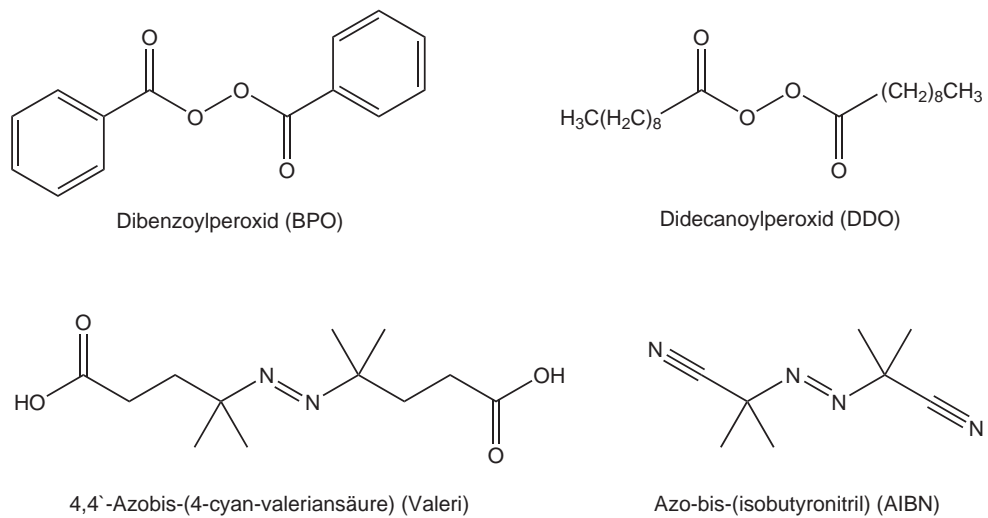


Abbildung 6.41: Strukturen der verwendeten hydrophoben Radikalstarter.

Tabelle 6.10: Synthesebedingungen der Funktionalisierungen von PS/DVB mit VB-DEMA unter Verwendung verschiedener Radikalstarter sowie die Zerfallskonstanten [76] der eingesetzten Initiatoren.

| Initiator | KPS | TBHP | H ₂ O ₂ | BPO |
|--|------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|
| BezeichnungSäule | 2006-A-KPS | 2806-A-TBHP | 0507-A-H ₂ O ₂ | 2106-A-BPO |
| PS/DVB Charge | P061101Askr | P061101Askr | P061101Askr | P061101Askr |
| Menge / g | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Monomer | VB-DEMA | VB-DEMA | VB-DEMA | VB-DEMA |
| n _{Monomer} / mmol | 1,46 | 1,46 | 1,46 | 1,46 |
| Wasser/Ethanol / ml | 80/20 | 80/20 | 80/20 | 80/20 |
| n _{Initiator} / mmol | 1,46 | 35,70 (70%ige Lösung) | 35,70 (35%ige Lösung) | 4,62 |
| Zerfallskonstante / s ⁻¹ bei 343 K | 7·10 ⁻⁵ Wasser | 3·10 ⁻⁶ Benzol | n.b. | 3·10 ⁻⁵ Aceton |
| Reaktionstemp. / K | 343 | 343 | 343 | 343 |
| Reaktionszeit / min | 240 | 240 | 240 | 240 |
| Initiator | DDO | Valeri | AIBN | |
| BezeichnungSäule | 2206-A-DDO | 2606-A-Valeri | 2506-A-AIBN | |
| PS/DVB Charge | P061101Askr | P061101Askr | P061101Askr | |
| Menge / g | 2,5 | 2,5 | 2,5 | |
| Monomer | VB-DEMA | VB-DEMA | VB-DEMA | |
| n _{Monomer} / mmol | 1,46 | 1,46 | 1,46 | |
| Wasser/Ethanol / ml | 80/20 | 80/20 | 80/20 | |
| n _{Initiator} / mmol | 2,84 | 3,00 | 3,96 | |
| Zerfallskonstante / s ⁻¹ bei 343 K | 6·10 ⁻⁵ Benzol | 5·10 ⁻⁵ Aceton | 3·10 ⁻⁵ Benzol | |
| Reaktionstemp. / K | 343 | 343 | 343 | |
| Reaktionszeit / min | 240 | 240 | 240 | |

austauschkapazität bestimmt. Die Resultate der Charakterisierung sind in Abbildung 6.42 gezeigt. Aus den Chromatogrammen ist ersichtlich, dass alle untersuchten Radikalstarter unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zur Funktionalisierung gemäß der EVO-Methode geeignet sind. Bis auf den mit Hilfe des Initiators TBHP hergestellten Austauscher konnte auf allen erhaltenen Säulen eine Trennung der Anionen mit hinreichender Auflösung erzielt werden. Dabei ist zu beachten, dass die ionenchromatographischen Messungen zu Vergleichszwecken mit $7,5 \text{ mmol l}^{-1}$ Natriumcarbonat als Eluent durchgeführt wurden und daher die Messbedingungen nicht als Optimum für jeden untersuchten Austauscher angesehen werden können. Eine Trennoptimierung kann jedoch durch reduzierte Eluentkonzentrationen oder variable Elutionsmittel herbeigeführt werden. Die Trenneigenschaften der einzelnen Anionenaustauscher werden im Hinblick auf variable Betriebstemperaturen der Säulen in Abschnitt 7.4.2 auf Seite 185 eingehend untersucht. Der Einfluss des Radikalstarters auf die Anio-

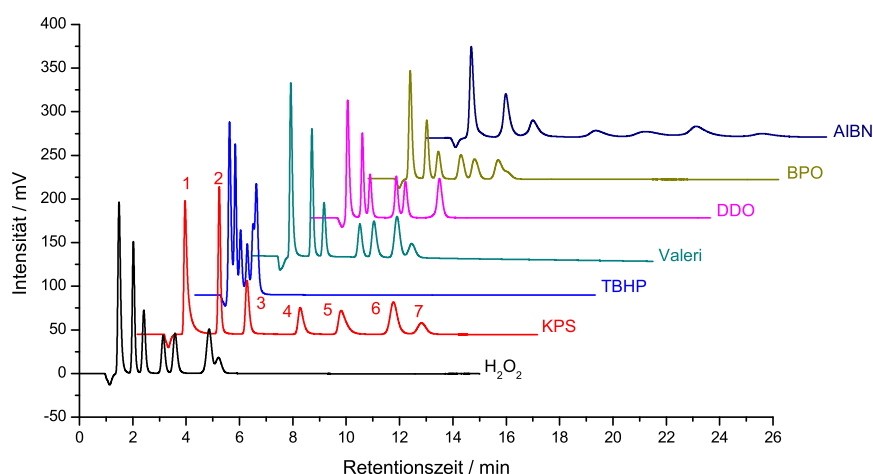


Abbildung 6.42: Trennung ausgewählter Anionen auf den mit VB-DEMA funktionalisierten Austauschern. Die Funktionalisierung erfolgte unter Verwendung von sieben verschiedenen Radikalstartern. Säulentemperatur: 318 K; Säulendimension: 100 x 4 mm, Eluent: $7,5 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$; Flussrate: 1 ml min^{-1} , Probenvolumen $20 \mu\text{l}$, Analyten: 7er Mix (je 10 mg l^{-1}): Fluorid (1), Chlorid (2), Bromid (3), Nitrit (4), Nitrat (5), Sulfat (1), Phosphat (7).

nen austauschkapazität ist in Abbildung 6.43 graphisch dargestellt. Die erhaltenen Kapazitäten liegen allesamt in dem für die suppressierte Leitfähigkeitsdetektion einsetzbaren Bereich, wobei mit Hilfe von KPS und AIBN die höchsten Austauschkapazitäten erzielt wurden. Bei Betrachtung der unterschiedlichen wasserlöslichen Eigenschaften der eingesetzten Initiatoren fällt auf, dass keine Korrelation zwischen Kapazität und Hydrophilie der untersuchten Radikalstarter festgestellt werden kann, wie hinsichtlich des Wasserüberschusses im Lösungsmittel zu erwarten gewesen wäre. Insofern kann

die unterschiedliche Hydrophilie der Initiatoren unter den gegebenen Bedingungen nicht alleinig ausschlaggebend für eine Kapazitätssteigerung sein. Weiterführende Untersuchungen, die den Einfluss

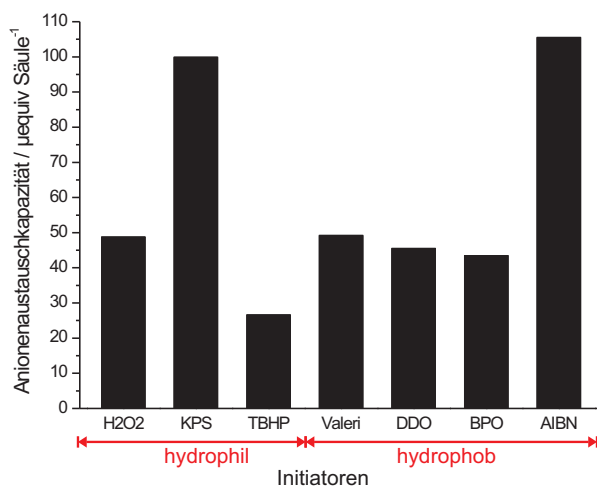


Abbildung 6.43: Einfluss des Initiators auf die Austauschkapazität der erhaltenen Trennsäulen.

des Lösungsmittels auf die erhaltenen Austauschkapazitäten zeigen, werden in Abschnitt 6.2.4 auf Seite 6.2.4 beschrieben.

Wasserstoffperoxid als Initiator

Da der Einsatz von Wasserstoffperoxid im oben beschriebenen Screeningverfahren insbesondere hinsichtlich der Signalsymmetrie der untersuchten Analyten viel versprechende Ergebnisse lieferte, sollte die Wirkung dieses Initiators auf die EVO-Methode eingehender untersucht werden. Die Trennleistung einer Säule kann in der Regel durch Anpassen des Elutionsmittels optimiert werden. Somit wurde die unter Verwendung von Wasserstoffperoxid hergestellte Trennsäule mit einem Carbonateluenten reduzierter Konzentration charakterisiert und die in Tabelle 6.11 aufgelisteten chromatographischen Parameter ermittelt. Das resultierende Chromatogramm ist in Abbildung 6.44 gezeigt.

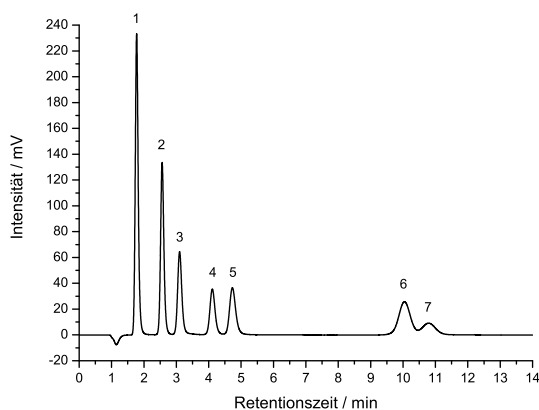


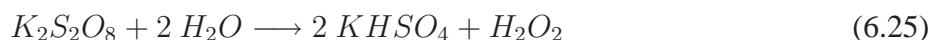
Abbildung 6.44: Trennung ausgewählter Anionen auf der Säule 0507-A-H₂O₂. Die Funktionalisierung erfolgte gemäß der EVO-Methode unter Verwendung von Wasserstoffperoxid als Initiator. Säulentemperatur: 318 K; Säulendimension: 100 x 4 mm, Eluent: 3,5 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml min⁻¹, Probenvolumen 20 µl, Analyten: 7er Mix (je 10 mg l⁻¹): Fluorid (1), Chlorid (2), Bromid (3), Nitrit (4), Nitrat (5), Sulfat (1), Phosphat (7).

Tabelle 6.11: Chromatographische Parameter anorganischer Anionen auf der Säule 0507-A-H₂O₂. Säulentemperatur: 318 K; Säulendimension: 100 x 4 mm; Eluent: 3,5 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml min⁻¹; Probenvolumen 20 µl.

| 0507-A-H ₂ O ₂ | F ⁻ | Cl ⁻ | Br ⁻ | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
|--------------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Retentionsfaktor k' | 0,54 | 1,23 | 1,70 | 2,57 | 3,11 | 7,73 | 8,39 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 16900 | 28500 | 26500 | 31200 | 29100 | 43400 | 50400 |
| Asymmetriefaktor T | 1,25 | 1,23 | 1,23 | 1,19 | 1,3 | 0,95 | 1,21 |

Der Austauscher erlaubt die Trennung der sieben ausgewählten anorganischen Anionen innerhalb von 11 Minuten mit einer guten Auflösung der einzelnen Analytsignale. Durch die verhältnismäßig hohe Auflösung von Fluorid und Totvolumensignal eignet sich die Trennsäule sowohl zur qualitativen als auch zur quantitativen Fluoridbestimmung. Durch den Einsatz von Wasserstoffperoxid konnten Trennleistungen von bis über 50000 Böden pro Meter erzielt werden. Diese Werte übersteigen zum Teil den Trennleistungsbereich von kommerziell erhältlichen Austauschern, die aus einer analogen Funktionalisierung unter Verwendung von Kaliumperoxodisulfat als Initiator hervorgehen [9]. Darüber hinaus weisen die Analytsignale bei der Separation der Anionen auf dem untersuchten Austauscher eine sehr hohe Symmetrie auf. Die Asymmetriefaktoren liegen dabei in einem Bereich zwischen 0,95 und 1,25. Weder Bromid noch Nitrat zeigen hier ein ausgeprägtes Tailing, was auf eine lückenlose Hydratation bedingt durch eine gleichmäßige Belegung der Trägermaterialoberfläche mit funktionellen Gruppen hindeutet.

Die Initiierung ausgehend von Wasserstoffperoxid ist teilweise mit der von Kaliumperoxodisulfat vergleichbar, da es sich bei den angreifenden Radikalen im Falle des H_2O_2 um OH-Radikale handelt, die ebenfalls beim bereits beschriebenen Zerfall des KPS gebildet werden und neben Sulfatanionradikalen die Polymerisation initiieren können. Wird festes Kaliumperoxodisulfat in Wasser gelöst, kommt es ebenfalls zur Bildung von Wasserstoffperoxid:



Dieses besitzt aufgrund seiner geringen Bindungsenergie ein hohes Zerfallsbestreben. Der thermische Zerfall verläuft dabei nach folgendem Schema [100]:



und wird durch die Bildung von OH-Radikalen initiiert:



Der beim Zerfall von H_2O_2 freigesetzte Sauerstoff wirkt als Radikalfänger und hemmt so die initiierte Polymerisation. Aus diesem Grund ist es notwendig, die zur Funktionalisierung eingesetzte Wasserstoffperoxidlösung vor Gebrauch von überschüssigem Sauerstoff zu befreien. In der vorliegenden Arbeit wurde dies durch Entgasen der jeweils verwendeten H_2O_2 -Lösungen gemäß der Vorschrift 10.7 auf Seite 271 realisiert.

Unter Einsatz von Wasserstoffperoxid als Radikalstarter wird die Polymerisation durch die gebildeten OH-Radikale initiiert, was im Gegensatz zur Initiierung durch Kaliumperoxodisulfat für eine gewisse Homogenität der ablaufenden Polymerisation spricht. Im Falle des KPS erfolgt die Initiierung sowohl

durch Sulfatanion- als auch durch Hydroxyradikale, sodass der Polymerisationsverlauf hier von Beginn an der Kinetik zweier verschiedener Reaktionen unterliegt. Diese Bimodalität kann nicht nur zu unterschiedlichen Endgruppen an den Monomerketten, sondern möglicherweise zusätzlich zu grundlegend verschiedenen Eigenschaften des erhaltenen Austauschers führen, da sie die Art und Weise der Belegung des Trägermaterials beeinflusst. Insofern wäre eine homogene Polymerisation, die zu einem möglichst gleichmäßig funktionalisierten Trägerharz führt, vorteilhaft, um eine weitestgehend störungsfreien Ionenaustausch zu gewährleisten. Die Verwendung von Wasserstoffperoxid bietet den Vorteil, dass die Polymerisation hier lediglich durch OH-Radikale gestartet wird, sodass hier ein möglicher negativer Einfluss durch die Initiierung mit verschiedenen Radikaltypen gänzlich ausgeschlossen werden kann.

Einfluss der Monomermenge

In der EVO-Synthese werden gewöhnlich 1,46 mmol ionisches Monomer zur Funktionalisierung von 2,5 g des PS/DVB-Copolymers eingesetzt. Um den Einfluss der Monomerkonzentration auf die Methode zu untersuchen, wurden sieben Synthesen unter Variation der Monomermenge durchgeführt und die Austauschkapazität der erhaltenen Anionenaustauscher nach ionenchromatographischer Charakterisierung bestimmt.

Da sich in der vorliegenden Arbeit Wasserstoffperoxid als Initiator für die Funktionalisierung nach der EVO-Methode bewährt hat, wurden die entsprechenden Synthesen unter Verwendung dieses Radikalstarters durchgeführt. Als Monomer kam VB-DEMA zum Einsatz, dessen Menge in einem Bereich von 1,25 mmol bis 2,85 mmol variiert wurde. Aus jedem Funktionalisierungsansatz wurde jeweils eine Trennsäule hergestellt und diese charakterisiert. In Tabelle 6.12 sind die jeweiligen Synthesebedingungen aufgelistet. Die Abhängigkeit der Anionenaustauschkapazität von der Monomerkonzentration ist in Abbildung 6.45 graphisch dargestellt. Die Darstellung zeigt, dass die Austauschkapazität der erhaltenen Trennsäulen zunächst in einem Bereich zwischen 1,25 und 2,45 mmol zugegebener Monomermenge steigt und anschließend auf die Ausgangskapazität von $27 \mu\text{equiv Säule}^{-1}$ zurückfällt. Unter den gegebenen Synthesebedingungen wird ein Maximum an Austauschkapazität von $77 \mu\text{equiv Säule}^{-1}$ erzielt. Es besteht demnach kein rein linearer Zusammenhang zwischen Austauschkapazität und Monomerkonzentration, was auf einen nicht stöchiometrischen Verlauf der Reaktion hindeutet. Die Abhängigkeit der Austauschkapazität von der eingesetzten Monomermenge wurde bereits von *Raskop* unter Verwendung von KPS als Radikalstarter und VB-DMEA als Monomer untersucht. Dabei wurde die Monomerkonzentration von 0,4 bis 1,66 mmol betrachtet und eine lineare Korrelation der eingesetzten Menge an VB-DMEA und der erhaltenen Austauschkapazität gefunden. Da die maximal erreichte Kapazität von $91 \mu\text{equiv Säule}^{-1}$ hinreichend für die Verwendung in der supprimierten Leitfähigkeitsdetektion war, wurde die Untersuchung durch weitere Erhöhung der Monomer-

Tabelle 6.12: Synthesebedingungen der durchgeführten Untersuchungen zum Einfluss der Monomerkonzentration auf die Austauschkapazität der funktionalisierten Materialien.

| | | | | |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Bezeichnung _{Synthese} | 080605-2A1 | 080605-1A1 | 080603-1A1 | 080609-1A1 |
| Bezeichnung _{Säule} | DV080605-2A | DV080605-1A | DV080603-1A | DV080609-1A |
| PS/DVB Charge | P061101Askr | P061101Askr | P061101Askr | P061101Askr |
| Menge / g | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Monomer | VB-DEMA | VB-DEMA | VB-DEMA | VB-DEMA |
| $n_{Monomer}$ / mmol | 1,25 | 1,45 | 1,85 | 2,25 |
| Wasser/Ethanol / ml | 80/20 | 80/20 | 80/20 | 80/20 |
| Initiator | H ₂ O ₂ | H ₂ O ₂ | H ₂ O ₂ | H ₂ O ₂ |
| $n_{Initiator}$ / mmol | 35,70 | 35,70 | 35,70 | 35,70 |
| Reaktionstemp. / K | 343 | 343 | 343 | 343 |
| Reaktionszeit / min | 240 | 240 | 240 | 240 |
| Bezeichnung _{Synthese} | 080609-2A1 | 080610-2A1 | 080611-1A1 | |
| Bezeichnung _{Säule} | DV080609-2A | DV080610-2A | DV080611-1A | |
| PS/DVB Charge | P061101Askr | P061101Askr | P061101Askr | |
| Menge / g | 2,5 | 2,5 | 2,5 | |
| Monomer | VB-DEMA | VB-DEMA | VB-DEMA | |
| $n_{Monomer}$ / mmol | 2,45 | 2,65 | 2,85 | |
| Wasser/Ethanol / ml | 80/20 | 80/20 | 80/20 | |
| Initiator | H ₂ O ₂ | H ₂ O ₂ | H ₂ O ₂ | |
| $n_{Initiator}$ / mmol | 35,70 | 35,70 | 35,70 | |
| Reaktionstemp. / K | 343 | 343 | 343 | |
| Reaktionszeit / min | 240 | 240 | 240 | |

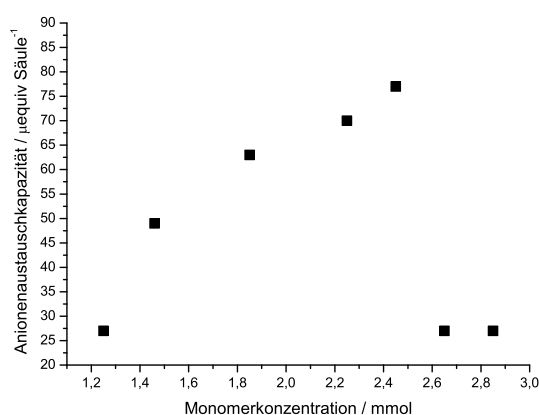


Abbildung 6.45: Einfluss der Monomerkonzentration auf die Austauschkapazität der erhaltenen Trennsäulen. Als Monomer diente VB-DEMA während Wasserstoffperoxid zur Initiierung der Pfropfpolymerisation eingesetzt wurde.

konzentration allerdings nicht fortgeführt. Innerhalb des untersuchten Bereiches wurde aufgrund des linearen Zusammenhangs eine stöchiometrisch verlaufende Reaktion angenommen und im Falle einer weiteren Konzentrationserhöhung eine Stagnation der Austauschkapazität postuliert. Durch eine gesteigerte Monomerzugabe sollte eine Bindung der funktionellen Gruppen am PS/DVB-Harz unter jeweils identischen Bedingungen erfolgen, sodass aus einer steigenden Monomerkonzentration eine Zunahme der Austauschkapazität resultiert. Ein Kettenwachstum jeglicher Art wurde gänzlich ausgeschlossen und die erhaltene Kapazität als Resultat einer Monolage einzelner ionischer Monomere am Träger angenommen.

Die Ergebnisse der aktuellen Untersuchung stehen jedoch nicht im Einklang mit den Beobachtungen von *Raskop*. Zu beachten ist, dass die beiden Untersuchungen nicht analog durchgeführt wurden. Die Funktionalisierungen wurden jeweils mit anderen Radikalstartern und Monomeren realisiert. Ferner war der untersuchte Konzentrationsbereich nicht deckungsgleich. Die unter Verwendung von VB-DEMA und dem Initiator H_2O_2 beobachteten Zusammenhänge zwischen Monomerkonzentration und Austauschkapazität ist auf einen nicht komplett stöchiometrischen Polymerisationsverlauf und damit auf ein stattfindendes Kettenwachstum zurückzuführen. Der Bereich zwischen 1,25 bis 2,45 mmol der zugegebenen Monomermenge entspricht einem annähernd stöchiometrischen Verlauf der Funktionalisierung. Bei gegebener Radikalstartermenge wird mit steigender Monomermenge eine vermehrte Bindung funktioneller Gruppen am Träger möglich. Bei weiterer Erhöhung der Monomerkonzentration hat der Überschuss an Monomermolekülen zur Folge, dass aufgrund des herrschenden Radikalmangels ein Teil der Monomere nicht abreagiert und bei der Aufarbeitung des funktionalisierten Materials aus dem Harz gewaschen wird.

Zudem findet die Radikalbildung aufgrund der Hydrophilie des Wasserstoffperoxids in der wässrigen Phase statt, welches gleichermaßen das Medium für die gelösten Monomere darstellt. Ein Monomerüberschuss erhöht somit die Wahrscheinlichkeit der in der wässrigen Phase stattfindenden Homopolymerisation, die als Konkurrenzreaktion zur Pfropfpolymerisation fungiert. Ein Großteil der Monomere reagiert unter Bildung von Homopolymeren ab, sodass es in geringerem Maße zur Funktionalisierung des Trägers kommt. Untersuchungen zum Einfluss der Homopolymerisationsdauer der funktionellen Gruppen haben gezeigt, dass es nicht zur kovalenten Bindung langkettiger Homopolymere kommt, sondern ein Teil der polykationischen Ketten durch Adsorptionswechselwirkungen am Träger immobilisiert werden, während der übrige nicht fixierte Anteil aus dem Material gewaschen wird. Dies führt zu einer vergleichsweise geringen Anionenaustauschkapazität des so funktionalisierten Copolymers. Da das von *Raskop* eingesetzte Monomer VB-DMEA in Gegenwart von Kaliumperoxodisulfat ebenfalls homopolymerisiert (vgl. Abschnitt 6.1.2 auf Seite 82), wäre eine ähnliche Abnahme der Austauschkapazität bei einer weiteren Erhöhung der Monomerkonzentration unter Verwendung von Kaliumperoxodisulfat zu erwarten gewesen, wobei eine geringe Abweichung aufgrund der unterschiedlichen Homopolymerisationskinetiken zwischen VB-DMEA und VB-DEMA anzunehmen wäre.

Um zu prüfen, ob die erhaltene Kapazität des aus der Synthese 080610-2A1 (Monomermenge: 2,65 mmol) resultierenden Austauschers von $27 \mu\text{equiv Säule}^{-1}$ primär aus adsorbierten Monomerketten resultiert, wurde die Trennsäule mit 300 ml eines Aceton/Wasser-Gemisches 10/90 (v/v) gespült und erneut gepackt. Der Spülvorgang wurde gemäß der Vorschrift in Abschnitt 10.12.4 auf Seite 279 durchgeführt. Die anschließende Bestimmung der dynamischen Austauschkapazität ergab einen Wert von $8 \mu\text{equiv Säule}^{-1}$. Das Spülen der Säule führte demnach zu einem Kapazitätsverlust von 70%. Dies bestätigt die Vermutung, dass die erhaltene Austauschkapazität der Trennsäule hauptsächlich aus hydrophob immobilisierten Homopolymeren bestand und lediglich ein Anteil von 30% aus der direkten kovalenten Funktionalisierung des Trägers hervorging. Insofern ist festzuhalten, dass die Austauschkapazität nur innerhalb eines limitierten Bereiches mit der Monomerkonzentration korreliert und eine Erhöhung der Monomermenge über diesen Bereich hinaus zu geringeren Kapazitäten führt, was durch zunehmend ablaufende Monomerverbrauchende Homopolymerisationen erklärt werden kann.

Einfluss der Initiatormenge

Durch Variation der Monomermenge und anschließende Bestimmung der Austauschkapazitäten erhaltener Trennsäulen konnte gezeigt werden, dass die Funktionalisierung nach der EVO-Methode nicht stöchiometrisch verläuft und es daher entgegen erster Vermutungen während der Polymerisation zu Kettenwachstumsreaktionen der Monomere kommt. Ist dies der Fall, sollte die ionische Kapazität in gleicher Weise von der Menge des zugesetzten Initiators abhängen. Bei einem auftretenden Kettenwachstum sollte die Austauschkapazität nicht linear mit der Initiatormenge korrelieren, da diese nicht ausschließlich auf der Anzahl freier Bindungsstellen am Trägermaterial basiert.

Um die aus den Untersuchungen zum Einfluss der Monomermenge gewonnenen Erkenntnisse bezüglich auftretender Kettenwachstumsreaktionen während der EVO-Methode zu fundieren, wurden zwei Synthesereihen mit variierenden Radikalstartermengen durchgeführt. Dabei wurde der Einfluss der Radikalstarters H_2O_2 zum einen, und der des Azoinitiators 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) zum anderen, untersucht. Es wurden jeweils identische Synthesen unter Einsatz unterschiedlicher Konzentrationen an Wasserstoffperoxid einerseits und 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) andererseits durchgeführt. Die Menge des Oxoradikalstarters wurde in einem Bereich zwischen 0,44 und 34,70 mmol variiert, während die Azoinitiatormenge von 0,15 auf 3,65 mmol erhöht wurde. Nach erfolgter Funktionalisierung wurden entsprechende Trennsäulen gefertigt und deren dynamische Austauschkapazitäten bestimmt. Die Funktionalisierungen wurden jeweils einmal durchgeführt und jeweils eine Trennsäule aus jedem Ansatz gepackt. In den Tabellen 6.13 und 6.14 sind die Synthesebedingungen der einzelnen Funktionalisierungen aufgeführt.

Die beiden Synthesereihen wurden unter Verwendung jeweils identischer Polymerchargen und unter Einsatz von VB-DEMA als Monomer realisiert. Abbildung 6.46 zeigt die Abhängigkeit der Anionen-

austauschkapazität von der eingesetzten Initiatorkonzentration für beide verwendeten Radikalstarter in graphischer Darstellung.

Tabelle 6.13: Synthesebedingungen der durchgeführten Untersuchungen zum Einfluss der Konzentration des Initiators H_2O_2 auf die Austauschkapazität der funktionalisierten Materialien.

| | | | | |
|---------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Bezeichnung _{Synthese} | 080227-2B | 080227-1A | 071129-2B | 071122-23 |
| Bezeichnung _{Säule} | DV080227-2B | DV080227-1A | DV071129-2B | DV071122-2B |
| PS/DVB Charge | P070702Cik | P070702Cik | P070702Cik | P070702Cik |
| Menge / g | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Monomer | VB-DEMA | VB-DEMA | VB-DEMA | VB-DEMA |
| n_{Monomer} / mmol | 1,46 | 1,46 | 1,46 | 1,46 |
| Wasser/Ethanol / ml | 80/20 | 80/20 | 80/20 | 80/20 |
| Initiator | H_2O_2 | H_2O_2 | H_2O_2 | H_2O_2 |
| $n_{\text{Initiator}}$ / mmol | 0,44 | 1,46 | 4,60 | 9,00 |
| Reaktionstemp. / K | 343 | 343 | 343 | 343 |
| Reaktionszeit / min | 240 | 240 | 240 | 240 |
| Bezeichnung _{Synthese} | 071122-1A | 071129-1A | 071130-1A | |
| Bezeichnung _{Säule} | DV071122-1A | DV071129-1A | DV071130-1A | |
| PS/DVB Charge | P070702Cik | P070702Cik | P070702Cik | |
| Menge / g | 2,5 | 2,5 | 2,5 | |
| Monomer | VB-DEMA | VB-DEMA | VB-DEMA | |
| n_{Monomer} / mmol | 1,46 | 1,46 | 1,46 | |
| Wasser/Ethanol / ml | 80/20 | 80/20 | 80/20 | |
| Initiator | H_2O_2 | H_2O_2 | H_2O_2 | |
| $n_{\text{Initiator}}$ / mmol | 18,00 | 26,30 | 35,70 | |
| Reaktionstemp. / K | 343 | 343 | 343 | |
| Reaktionszeit / min | 240 | 240 | 240 | |

Tabelle 6.14: Synthesebedingungen der durchgeführten Untersuchungen zum Einfluss der Konzentration des Initiators 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) auf die Austauschkapazität der funktionalisierten Materialien.

| | | | | | |
|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Bezeichnung _{Synthese} | 080703-1A | 080630-1A | 080620-1A | 080704-1A | 080613-1A |
| Bezeichnung _{Säule} | DV080703-1A | DV080630-1A | DV080620-1A | DV080704-1A | DV080613-1A |
| PS/DVB Charge | P070702Cik | P070702Cik | P070702Cik | P070702Cik | P070702Cik |
| Menge / g | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Monomer | VB-DEMA | VB-DEMA | VB-DEMA | VB-DEMA | VB-DEMA |
| n _{Monomer} / mmol | 1,46 | 1,46 | 1,46 | 1,46 | 1,46 |
| Wasser/Ethanol / ml | 80/20 | 80/20 | 80/20 | 80/20 | 80/20 |
| Initiator | Valeri | Valeri | Valeri | Valeri | Valeri |
| n _{Initiator} / mmol | 0,15 | 0,29 | 0,73 | 1,02 | 1,46 |
| Reaktionstemp. / K | 343 | 343 | 343 | 343 | 343 |
| Reaktionszeit / min | 240 | 240 | 240 | 240 | 240 |
| Bezeichnung _{Synthese} | 080707-1A | 080623-1A | 080612-1A | 080611-1A | |
| Bezeichnung _{Säule} | DV080707-1A | DV080623-1A | DV080612-1A | DV080611-1A | |
| PS/DVB Charge | P070702Aik | P070702Cik | P070702Cik | P070702Cik | |
| Menge / g | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | |
| Monomer | VB-DEMA | VB-DEMA | VB-DEMA | VB-DEMA | |
| n _{Monomer} / mmol | 1,46 | 1,46 | 1,46 | 1,46 | |
| Wasser/Ethanol / ml | 80/20 | 80/20 | 80/20 | 80/20 | |
| Initiator | Valeri | Valeri | Valeri | Valeri | |
| n _{Initiator} / mmol | 1,75 | 2,19 | 3,00 | 3,65 | |
| Reaktionstemp. / K | 343 | 343 | 343 | 343 | |
| Reaktionszeit / min | 240 | 240 | 240 | 240 | |

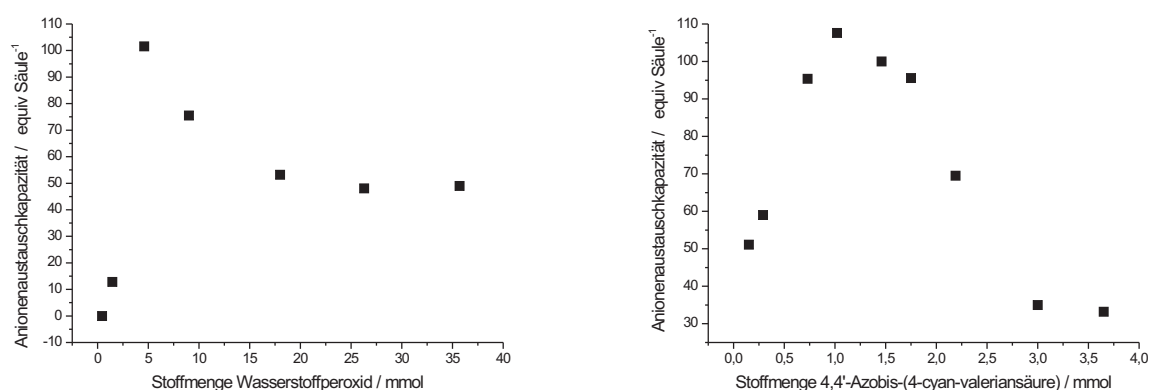


Abbildung 6.46: Einfluss der Initiatorkonzentration auf die Austauschkapazität der erhaltenen Trennsäulen. Links: Auftragung der Anionenaustauschkapazität in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge an H_2O_2 . Rechts: Entsprechende Auftragung für den Azoinitiator 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure).

Die Kapazitäten der resultierenden Anionenaustauscher liegen in der gleichen Größenordnung und eignen sich mehrheitlich für den Einsatz in der suppressierten Anionenchromatographie. Für die Funktionalisierungen unter Verwendung von Wasserstoffperoxid wurden Säulen mit Austauschkapazitäten von 0 bis $49 \mu\text{equiv Säule}^{-1}$ erhalten, während durch Einsatz des Azoinitiators Kapazitäten von 33 bis $51 \mu\text{equiv Säule}^{-1}$ erzielt wurden. Aus den Auftragungen ist ersichtlich, dass beide untersuchten Abhängigkeiten nach einem anfänglich linearen Zusammenhang ein Maximum an erhaltener Kapazität durchlaufen und eine weitere Erhöhung der Initiatorkonzentration über das Maximum hinaus zur Abnahme der Austauschkapazität führt.

Da die eingesetzten Radikalstartermengen aufgrund abweichender Zerfallskonstanten der gewählten Initiatoren unterschiedliche Bereiche abdecken, ist ein direkter Vergleich der Radikalstarter an dieser Stelle nicht zulässig. Allerdings können allgemeine Aussagen über den Einfluss der Initiatorkonzentration auf die Austauschkapazität getroffen werden und damit Rückschlüsse auf den Polymerisationsverlauf gezogen werden. Über die untersuchten Konzentrationsbereiche ergibt sich für beide betrachtete Fälle lediglich ein anfänglich linearer Zusammenhang zwischen Initiatormenge und Austauschkapazität. Eine weitere Zugabe an Radikalstarter über die erhaltenen Maximalwerte hinaus hat eine Abnahme der Kapazität zu Folge, was wiederholt für eine nicht stöchiometrisch verlaufende Polymerisation spricht.

Für den Initiator Kaliumperoxodisulfat wurde ebenfalls eine lineare Abhängigkeit der Austauschkapazität von der Radikalstartermenge beobachtet [9]. Die Untersuchung wurde von *Raskop* unter Verwendung von VB-DMEA als Monomer mit variierenden Konzentrationen an KPS (0,40 bis 1,50 mmol) durchgeführt. Dabei konnte eine maximale Anionenaustauschkapazität von $91 \mu\text{equiv}$

Säule⁻¹ erzielt werden, jedoch wurde die Untersuchung durch weitere Erhöhung der Radikalstarterkonzentration nicht fortgesetzt.

Aufgrund der bislang gewonnenen Erkenntnisse über den Mechanismus der EVO-Funktionalisierung, wäre auch im Falle des Kaliumperoxodisulfates eine Kapazitätsabnahme durch weitere Zugabe an Initiator zu erwarten. Der anfängliche lineare Zusammenhang zwischen Kapazität und Initiatorkonzentration ist das Resultat des stöchiometrisch verlaufenden Teils der Polymerisation. Die anfangs geringe Austauschkapazität der erhaltenen Trennsäulen jeder Synthesereihe ist hier eine Folge der erhöhten Homopolymerisationsrate durch den gegebenen Monomerüberschuss (vgl. Abschnitt 6.2.3). Je größer die Radikalstartermenge, desto höher ist auch die Anzahl der sich bildenden Radikale, was die Wahrscheinlichkeit der Addition von Monomeren am Träger erhöht. Dies spiegelt sich in zunächst steigenden Kapazitäten wider.

Durch eine vermehrte Zugabe an Radikalstarter kommt es allerdings auch zu einer erhöhten Rekombinationswahrscheinlichkeit. Durch die Rekombination von Initiatorradikalen reduziert sich die Anzahl der Radikale, die sich am Kettenwachstum beteiligen. Im Falle der beiden Oxoradikalstarter ist der Radikalenzug nur temporär, denn durch Rekombination entstehen hier die Ausgangsmoleküle, die wieder in Radikale zerfallen können. Bei Rekombination der durch den Azoinitiator generierten Radikale erfolgt die Bildung eines stabilen Moleküls, das nicht zur erneuten Radikalerzeugung befähigt ist. Infolgedessen werden hier irreversibel Radikale aus dem Gleichgewicht entfernt. Zur Verdeutlichung ist der thermische Zerfall von 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) mit anschließender Rekombination in Abbildung 6.47 schematisch dargestellt.

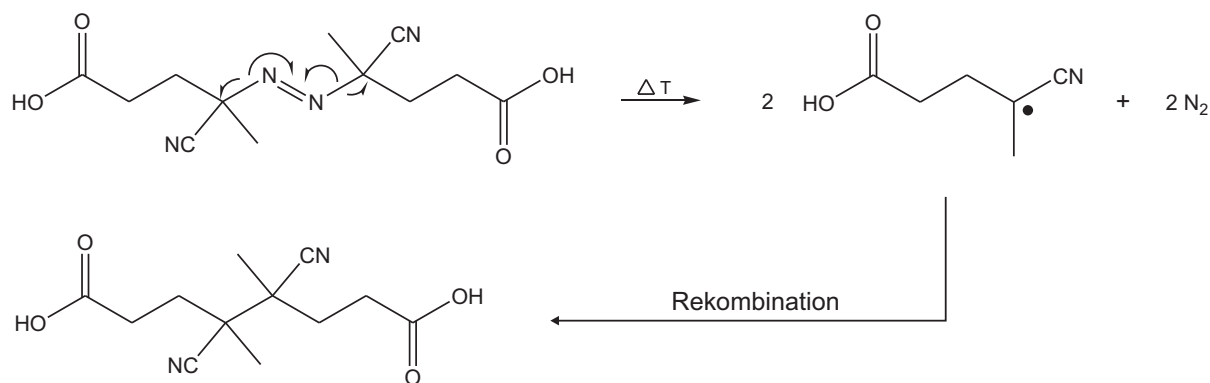


Abbildung 6.47: Schematische Darstellung des thermischen Zerfalls und einer anschließenden Rekombination des Azoradikalstarters 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure). Durch die Rekombination der Initiatorradikale entsteht in diesem Fall ein stabiles Molekül, das nicht in Radikale zu zerfallen vermag.

Neben dem irreversiblen Entzug von Radikalen führt auch der temporäre Radikalverlust zu verminderten Austauschkapazitäten. Ferner kommt es durch die Rekombination von Monomer- und Initiatorradikalen zu vermehrten Kettenabbrüchen, was die erreichbare Kapazität ebenfalls limitiert. Die

Abnahme der Austauschkapazitäten nach Erreichen der maximalen Werte resultiert somit aus der Rekombination von Radikalen, die als Konkurrenzreaktion zum Kettenwachstum auftritt und mit steigender Initiatorkonzentration vermehrt stattfindet.

Für die untersuchten Initiatoren Wasserstoffperoxid und 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) konnte ein korrespondierender Einfluss der Konzentration auf die Anionenaustauschkapazität beobachtet werden. Im Falle des KPS wurde lediglich der Konzentrationsbereich untersucht, in dem die Polymerisation einen stöchiometrischen Verlauf annimmt. Es kann davon ausgegangen werden, dass es bei weiterer Erhöhung der KPS-Konzentration über den untersuchten Bereich hinaus aufgrund der zunehmenden Rekombinationsrate auch hier zu einer Reduktion der Austauschkapazität kommt.

6.2.4 Wirkung des Lösungsmittels

Neben der Art des verwendeten Radikalstarters spielt auch das Lösungsmittel eine bedeutende Rolle in der Funktionalisierung nach der EVO-Methode. Üblicherweise kommt hier ein Gemisch aus Wasser und Ethanol (4:1 (v/v)) zum Einsatz, wobei das organische Lösungsmittel zur Suspension des unpolaren aromatischen Trägermaterials dient. Somit ist der Zusatz eines gewissen Mindestanteils an Ethanol für eine erfolgreiche Funktionalisierung unerlässlich. Das gesamte flüssige Phase bietet den hydrophilen Monomeren ein Lösungsmedium. Durch die unterschiedliche Polarität des unfunktionierten Trägerharzes und der flüssigen Phase kommt es zur Ausbildung einer Phasengrenze, die je nach Verhältnis von Wasser zu Ethanol unterschiedlich stark ausgeprägt ist.

Erste Untersuchungen von *Raskop* zum Einfluss des Lösungsmittelgemisches auf die Funktionalisierung in Verbindung mit dem wasserlöslichen Radikalstarter Kaliumperoxodisulfat und dem Monomer VB-DMEA liegen vor. Dabei wurde die Polarität des Lösungsmittels durch variierende Ethanolanteile verändert und die Auswirkungen auf die Austauschkapazität der resultierenden Trennsäulen erörtert. Ein zunehmender Anteil an organischem Lösungsmittel hatte daher eine verminderte Kapazität zur Folge, wobei keine lineare Abhängigkeit beobachtet werden konnte. Der Effekt wurde durch die unterschiedlich stark ausgebildete Phasengrenze zwischen flüssiger und Trägermaterialphase erklärt. Die Phasengrenze und die darin enthaltene Monomerkonzentration soll für die Belegung des Trägers mit den tensidartigen funktionellen Gruppen ausschlaggebend sein. Aufgrund des unpolaren hydrophoben Charakters des unfunktionierten PS/DVB-Copolymers ist die Polaritätsänderung des Trägers stark limitiert. Sie kann jedoch durch das Lösen von Ethanol im Copolymer variiert werden, während die der flüssigen Phase durch ein unterschiedliches Wasser zu Ethanol Verhältnis beeinflusst werden kann. Bei einem Lösungsmittelverhältnis von Wasser zu Ethanol 4:1 (v/v) ist die flüssige Phase verhältnismäßig stark polar, während die feste Phase einen stark unpolaren Charakter aufweist. Aus dieser Differenz ergibt sich eine stark ausgeprägte Phasengrenze. Die Monomere sollen aufgrund ihrer tensidartigen Strukturen innerhalb der Phasengrenze mit ihren geladenen Resten in Richtung der flüssigen Phase orientiert sein, während die hydrophoben vinylischen Doppelbindungen eine Ausrichtung

zur gleichermaßen hydrophoben Trägermaterialphase erfahren sollen. Eine ausgeprägte Phasengrenze als Folge einer Polaritätsdifferenz der beiden Phasen soll demnach zu einer vermehrten Belegung des Trägers führen. Eine weniger stark ausgebildete Phasengrenze wird durch einen erhöhten Ethanolanteil erreicht. Durch einen Überschuss des organischen Lösungsmittels wird zwar die Polarität der flüssigen Phase vermindert, jedoch kommt es gleichwohl zu einer Polaritätserhöhung des an sich unpolaren Trägers. Die Polaritätsdifferenz der beteiligten Phasen ist dann nur sehr marginal, sodass die Anzahl der sich ausrichtenden Tenside innerhalb der Phasengrenze vergleichsweise gering sein soll, was letztlich zu verminderten Austauschkapazitäten führt. Abbildung 6.48 zeigt die unterschiedliche Ausbildung der Phasengrenzen bei Verwendung des EVO-Standard-Lösungsmittelgemisches Wasser/Ethanol 4:1 (v/v) sowie des inversen Mischungsverhältnisses.

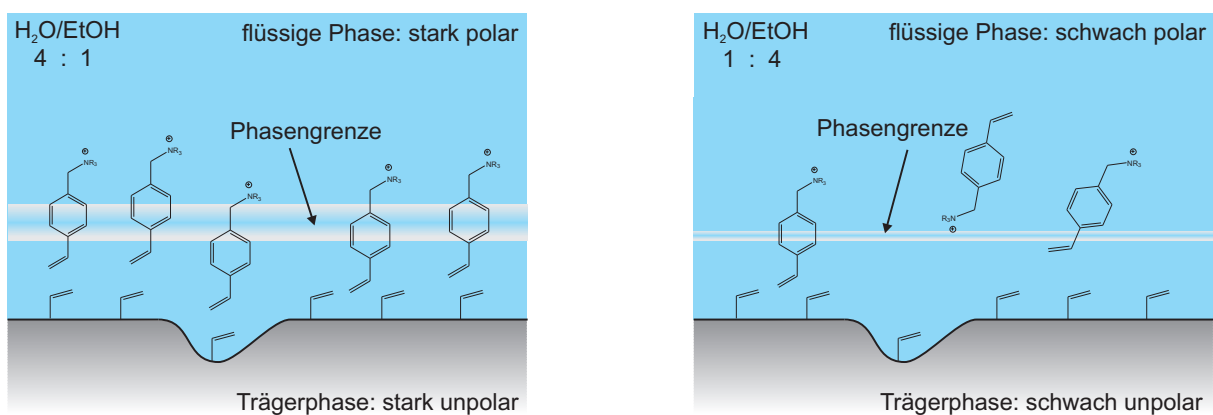


Abbildung 6.48: Einfluss des Lösungsmittels auf die Polarität der beteiligten Phasen und die damit einhergehende Ausbildung der Phasengrenzen. Links: Lösungsmittelgemisch Wasser/Ethanol 4:1. Aufgrund der stark ausgeprägten Phasengrenze erfolgt eine Ausrichtung der ionischen Monomere innerhalb dieser Zone. Rechts: Lösungsmittelgemisch Wasser/Ethanol 1:4. Als Folge der gering ausgebildeten Phasengrenze kommt es nur bedingt zur gerichteten Orientierung der Monomere.

Die Theorie der Phasengrenze zur Belegung des hydrophoben Grundmaterials wurde zwar unter Ausschluss jeglicher Kettenbildungsreaktionen aufgestellt, jedoch besteht bei der Funktionalisierung nach der EVO-Methode grundsätzlich eine Polaritätsdifferenz zwischen flüssiger Phase und dem Trägerharz, die für die zu bindenden Monomere eine Art Barriere darstellt. Diese muss überwunden werden, um eine kovalente Bindung am PS/DVB-Copolymer zu erzielen. Aufgrund der tensidartigen Struktur der verwendeten ionischen Monomere wird dies durch die Orientierung der funktionellen Gruppen gelöst. Bei Zugabe des Radikalstarters wird die Polymerisation initiiert. Kommt es zur ersten kovalenten Bindung zwischen einem Monomer und dem Träger, erfolgt die Addition weiterer funktioneller Gruppen an besagtem Monomer, sodass ein Pfropfcopolymer entsteht. Ferner besitzen auch die in der flüssigen Phase gebildeten Homopolymere eine analoge tensidartige Struktur, sodass

auch hier eine Ausrichtung innerhalb der Phasengrenze möglich ist. Eine kovalente Bindung dieser polykationischen Ketten ist unter Standard-EVO-Reaktionsbedingungen, wie bereits gezeigt, weitgehend ausgeschlossen. Es ist somit festzuhalten, dass die unterschiedlich ausgeprägte Phasengrenze unabhängig vom Kettenwachstum die Belegung des Trägers mit funktionellen Gruppen beeinflusst. Die Beschaffenheit des verwendeten Radikalstarters und die damit verbundene Löslichkeit in der flüssigen Phase, die hier ebenso bedeutsam ist, wurde allerdings bislang nicht berücksichtigt. Die Löslichkeit des Initiators, die durch seine Hydrophilie bestimmt wird, stellt eine Grundvoraussetzung für die Radikalbildung dar und ist demnach essentiell für die Funktionalisierung. Kaliumperoxydisulfat besitzt einen stark hydrophilen Charakter und ist demnach leicht löslich in wässrigen Medien, während es in Alkohol gänzlich unlöslich ist [101]. Aufgrund des Wasserüberschusses im üblicherweise verwendeten Lösungsmittel ist eine vollständige Lösung des Initiators gewährleistet. Allerdings hat eine sukzessive Steigerung des Ethanolanteils eine verminderte Löslichkeit des KPS und damit eine geringere Anzahl sich bildender Radikale zur Folge. Somit stehen weniger initiierte Radikale zur Verfügung, was zwangsläufig zu einer reduzierten Polymerisationsrate und somit zu einer geringeren Pfropfausbeute führt. Infolgedessen hat neben der Polaritätsdifferenz der beteiligten Phasen auch der Löslichkeitseffekt des Radikalstarters eine Auswirkung auf die Austauschkapazität des funktionalisierten Materials.

Die beiden Effekte sind zwei voneinander unabhängig zu betrachtende, aber während der Funktionalisierung parallel ablaufende Prozesse, die einen maßgeblichen Einfluss auf die Austauschkapazität der resultierenden Trennsäulen besitzen. Aus diesem Grund konnte bei dem in Abschnitt 6.2.3 beschriebenen Radikalstarterscreening, welches Funktionalisierungen nach EVO unter Einsatz verschiedener Initiatoren unterschiedlich starker Hydrophilie beinhaltete, keine ausschließliche Korrelation zwischen Hydrophilie und Austauschkapazität beobachtet werden. Die Polymerisationen wurden im Standard-Lösungsmittelgemisch Wasser zu Ethanol 4:1 (v/v) durchgeführt und unter diesen Bedingungen durch Einsatz aller untersuchten Radikalstarter Trennsäulen mit messbaren Anionenaustauschkapazitäten erhalten.

Um den Einfluss des Lösungsmittels in Verbindung mit verschiedenen Initiatoren zu ergründen, wurden die jeweiligen Funktionalisierungen mit dem inversen Lösungsmittelgemisch (Wasser zu Ethanol 1:4 (v/v)) unter identischen Synthesebedingungen (vgl. Tabelle 6.10 auf Seite 131) wiederholt und die Austauschkapazitäten der erhaltenen Trennsäulen bestimmt. In Abbildung 6.49 ist die Austauschkapazität in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel und vom eingesetzten Radikalstarter aufgetragen.

Die Darstellung verdeutlicht, dass die EVO-Methode unter Verwendung des inversen Lösungsmittelgemisches für alle untersuchten Radikalstarter zu geringeren Austauschkapazitäten führte. Bei Betrachtung der hydrophilen Initiatoren KPS, H_2O_2 und TBHP können die resultierenden Kapazitäten sowohl durch die Löslichkeit der Radikalstarter als auch durch die Theorie der Phasengrenze erklärt werden. Zum einen ergibt sich bedingt durch den Wasserüberschuss eine verbesserte Löslich-

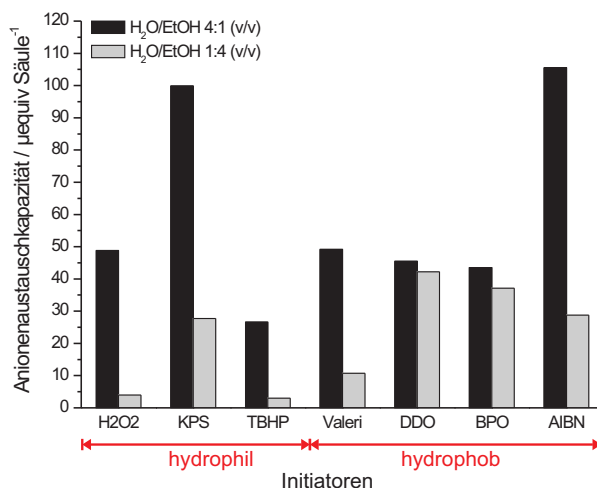


Abbildung 6.49: Einfluss des Lösungsmittels und des Radikalstarters auf die Austauschkapazität der Trennsäulen. Das Trägermaterial wurde jeweils mit dem Monomer VB-DEMA funktionalisiert.

keit, sodass hier die Bildung einer hinreichenden Menge an initiiierenden Radikalen gewährleistet ist, und zum anderen ist eine maximale Polaritätsdifferenz zwischen der flüssigen und der Trägerphase gegeben, die eine Belegung des PS/DVB-Copolymers zusätzlich begünstigt. Beide Effekte wirken hier gleichzeitig verstärkend und spiegeln sich in erhöhten Austauschkapazitäten unter Verwendung des EVO-Standard-Lösungsmittels wider.

Bei den untersuchten hydrophoben Initiatoren greift ebenfalls das Modell der Phasengrenze, jedoch ist der Löslichkeitseffekt hier vermutlich nicht ausschlaggebend. Die vergleichsweise hohen Kapazitäten unter Einsatz des polaren Lösungsmittelgemisches kommen durch die stark ausgebildete Phasengrenze zustande. Allerdings wäre eine Kapazitätssteigerung durch die geringe Hydrophilie der Initiatoren bei einem Ethanolüberschuss zu erwarten gewesen. Die wasserunlöslichen Radikalstarter sollten sich lediglich im ethanolischen Anteil des Gemisches lösen, sodass ein Überschuss an Alkohol zur vermehrten Belegung des Trägermaterials führen sollte. Dieser Einfluss kommt bei den hier untersuchten hydrophoben Radikalstartern nicht deutlich zum Tragen. Es liegt daher nahe, dass ein weiterer Effekt die Funktionalisierung beeinflusst.

Bisher wurde etwa der Ort der Radikalbildung gänzlich unberücksichtigt gelassen. Die hydrophoben Radikalstarter lösen sich nicht in der wässrigen, sondern in der ethanolischen Phase, die zur Suspension des unfunktionalisierten Trägers dient. Im Gegensatz zu Wasser ist ein organisches Medium in der Lage, sich im Träger zu lösen und in die Poren des aromatischen PS/DVB-Netzwerkes einzudringen. Somit erfolgt der thermische Zerfall dieser wasserunlöslichen Initiatoren in unmittelbarer Nähe des ebenfalls hydrophoben Trägerharzes, sodass die Polymerisation primär in dieser Zone initiiert wird. Im Falle des EVO-Standard-Lösungsmittelsystems ist zusätzlich eine starke Polaritätsdifferenz der

beteiligten Phasen gegeben, die zu einer ausgeprägten Phasengrenze führt, in der sich vermehrt Monomere ausrichten. Durch die entgegengerichtete Orientierung der endständigen vinylischen Doppelbindungen von Monomeren und PS/DVB in der hydrophoben Zone, in der ebenfalls die Radikalbildung erfolgt, findet der Start der Polymerisation bevorzugt an dieser Stelle statt. Aus der deutlichen Phasengrenze resultiert eine höhere Anzahl an gebundenen Monomeren, sodass die Pfropfausbeute und damit die Austauschkapazität zunimmt.

Bei Betrachtung des inversen Lösungsmittelsystems ist die Phasengrenze kaum ausgeprägt und die Anordnung der ionischen Monomere am Träger wird stark reduziert. Das Ergebnis ist eine nur geringe Anionenaustauschkapazität des unter diesen Bedingungen synthetisierten Materials. Der Zerfall von wasserlöslichen Radikalstartern erfolgt dagegen im wässrigen Lösungsmittelanteil, der durch die hydrophobe Zone am Trägerharz abgeschirmt ist. Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass hier, im Gegensatz zur Verwendung hydrophober Initiatoren, die Polymerisation bevorzugt als eine *grafting-onto*-Pfropfung abläuft.

Die Pfropf-Methode unter hydrophoben Reaktionsbedingungen

Aufgrund des wässrigen Lösungsmittels und des wasserlöslichen Initiators KPS basiert das EVO-Verfahren primär auf hydrophilen Reaktionsbedingungen. Da das unfunktionalisierte PS/DVB-Netzwerk jedoch einen ausgesprochen hydrophoben Charakter besitzt, kann durch eine Reaktionsführung unter gänzlich lipophilen Bedingungen eine Umsatzsteigerung der Funktionalisierung und damit eine erhöhte Austauschkapazität ermöglicht werden. Die Firma Mallinckrodt Baker Inc. (St. Louis, USA) entwickelte ein patentiertes Verfahren zur Funktionalisierung von Homopolymerpartikeln mit homopolymerisierten ionischen Ketten zum Einsatz in der Festphasenextraktion und der Flüssigkeitschromatographie [102]. Dabei wird ein quervernetztes DVB-Homopolymer als Trägermaterial verwendet, dessen freie Doppelbindungen zur radikalischen Addition mit Ketten aus ionischen Monovinylverbindungen befähigt sind. Die Reaktion wird ausschließlich im organischen Milieu durchgeführt, das als Lösungsmedium für hydrophobe Radikalstarter wie Dibenzoylperoxid oder AIBN dient, wobei die Polymerisation bei einer Temperatur von 353 K thermisch initiiert wird. Das ionische Monomer wird hier zunächst mit dem Radikalstarter in Ethanol bei Raumtemperatur gelöst und erst in einem anschließenden Schritt zum suspendierten Träger gegeben. Diese Funktionalisierung ist als eine modifizierte Variante der EVO-Methode anzusehen. Durch das Lösen der beiden Komponenten wird die Bildung von Homopolymeren aus ionischen Monomereinheiten gewährleistet, bevor eine kovalente Bindung am Träger erfolgt. Im Gegensatz zum EVO-Verfahren, bei dem eine sequenzielle Zugabe des Monomers und des Radikalstarters erfolgt und dabei nachweislich lediglich ein minimaler Anteil der in Lösung generierten Homopolymere kovalent gebunden, ermöglicht die abgewandelte

Reaktionsführung eine kovalente Bindung der zuvor gebildeten ionischen Ketten am Grundmaterial. Die aufgepfropften Homopolymere bieten eine hohe Anzahl an Austauscherguppen, sodass eine ausgesprochen hohe Austauschkapazität resultiert.

Um den Einfluss derartiger Reaktionsbedingungen auf die Funktionalisierung nach EVO zu untersuchen, wurde das beschriebene Verfahren auf die EVO-Methode transferiert. Dazu wurde ein PS/DVB-Copolymer mit dem Monomer VB-TMA unter Einsatz von AIBN als Initiator in Ethanol als Lösungsmittel gemäß der Vorschrift in Abschnitt 10.8 auf Seite 272 funktionalisiert. Die Funktionalisierung wurde zweimal durchgeführt und aus jedem Ansatz wurden drei Anionentrennsäulen hergestellt. Anschließend wurde die Anionenaustauschkapazität jeder einzelnen Trennsäule dynamisch bestimmt und der Mittelwert der Resultate bestimmt. Zum Vergleich der Kapazitäten wurde eine Funktionalisierung unter identischen Bedingungen, jedoch unter Verwendung des Initiators Kaliumperoxodisulfat durchgeführt. Auch diese Funktionalisierung wurde zweimal durchgeführt, daraus insgesamt sechs Trennsäulen generiert und der Mittelwert der Austauschkapazitäten bestimmt. Die entsprechenden Synthesebedingungen sind in Tabelle 6.15 aufgelistet, während die ermittelten Austauschkapazitäten in Abbildung 6.50 dargestellt sind.

Tabelle 6.15: Synthesebedingungen der im hydrophoben Medium durchgeführten Pfropfcopolymerisationen unter Einsatz von KPS und AIBN als Initiatoren.

| Bezeichnung _{Synthese} | 070206-KPS | 070205-AIBN |
|---------------------------------|--------------|---------------|
| Bezeichnung _{Säule} | DV070206-KPS | DV070205-AIBN |
| PS/DVB Charge | P061211Zik | P061211Zik |
| Menge / g | 7,5 | 7,5 |
| Monomer | VB-TMA | VB-TMA |
| n_{Monomer} / mmol | 17,7 | 17,7 |
| Ethanol / ml | 100 | 100 |
| Initiator | KPS | AIBN |
| $n_{\text{Initiator}}$ / mmol | 0,91 | 0,91 |
| Reaktionstemp. / K | 353 | 353 |
| Reaktionszeit / min | 960 | 960 |

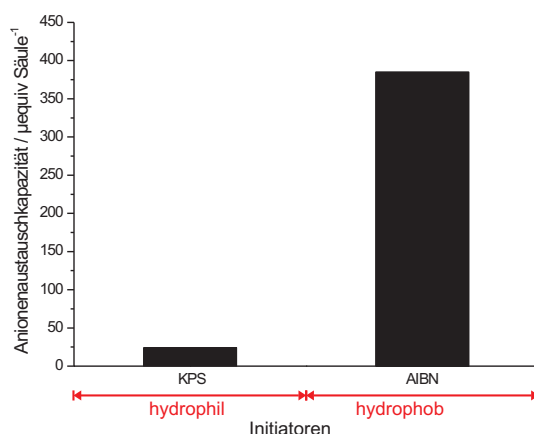


Abbildung 6.50: Vergleich von Austauschkapazitäten der unter lipophilen Synthesebedingungen funktionalisierten PS/DVB-Copolymere unter Einsatz von KPS und AIBN.

Aus der Auftragung der erhaltenen Kapazitäten in Abhängigkeit vom verwendeten Radikalstarter geht eine deutliche Umsatzsteigerung durch die modifizierte Reaktionsführung mit dem dazu kompatiblen hydrophoben Initiator AIBN hervor. Es wurde eine Anionenaustauschkapazität von $385 \mu\text{equiv Säule}^{-1}$ erzielt, während der Einsatz des hydrophilen Radikalstarters zu lediglich $24 \mu\text{equiv Säule}^{-1}$ führte. Die derartig hohe Austauschkapazität der AIBN-Trennsäule ist ein Resultat aus vielen Faktoren, wobei hier eindeutig die lipophilen Synthesebedingungen ausschlaggebend sind. Da die Funktionalisierung ausschließlich in ethanolischer Lösung stattfand, in der zum einen das aromatische Trägermaterial suspendierbar und zum anderen sowohl der Azoradikalstarter als auch das Monomer vollständig gelöst werden konnte, blieb die Bildung einer Phasengrenze aus. Die Polaritäten der flüssigen und der Trägerphase sind hier identisch, sodass die Doppelbindungen des Trägers für die angreifenden Monomere bzw. Monomerketten frei zugänglich werden. Zusätzlich wurde durch die Reaktionsführung zunächst die Bildung polykationischer Ketten gewährleistet, bevor diese kovalent auf den Träger gepfropft wurden.

Einen weiteren Beitrag zur Kapazitätssteigerung lieferte die im Vergleich zur EVO-Methode erhöhte Synthesetemperatur sowie die um 720 min verlängerte Reaktionszeit. Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur sowie der Reaktionsdauer auf die EVO-Funktionalisierung wurden in der Vergangenheit von *Raskop* durchgeführt [9, 103]. Es wurde jedoch beobachtet, dass beide Parameter unabhängig voneinander nur innerhalb gewisser Grenzen zu einer Steigerung der Austauschkapazität führten, sodass nach Erreichen eines bestimmten Wertes die Kapazität nicht weiter erhöht werden konnte. Es ist demnach davon auszugehen, dass die außerordentlich hohe Austauschkapazität primär durch die lipophilen Reaktionsbedingungen sowie die Bindung von ionischen Homopolymeren am Träger ermöglicht wurde.

Die vergleichsweise geringe Anionenaustauschkapazität der KPS-Säule liegt in erster Linie in der Un-

löslichkeit des Radikalstarters begründet. Wie bereits erwähnt, setzt die Funktionalisierung, vor der eigentlichen Polymerisation, eine vollständige Lösung von Monomer und Initiator in Ethanol voraus, was mit Kaliumperoxodisulfat nicht realisiert werden konnte. Infolgedessen wurden die Komponenten in Form einer ethanolischen Suspension zum PS/DVB-Copolymer gegeben. Die dennoch erhaltene messbare Kapazität kann möglicherweise auf die Löslichkeit des hydrophilen Initiators im Ethanol enthaltenden Wasseranteil zurückgeführt werden. Das in der EVO-Synthese eingesetzte Ethanol bedarf üblicherweise keiner zusätzlichen Trocknung, da eine geringe Wassermenge die Funktionalisierung weder bei einer EVO-Standard-Reaktionsführung noch unter hydrophoben Bedingungen beeinträchtigt. Demnach wurde ein nicht vorgetrocknetes Lösungsmittel eingesetzt, das je nach Lagerung einen variablen Wassergehalt aufweisen kann. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass es angesichts der Reaktionstemperatur von 353 K über die gesamte Reaktionszeit von 16 Stunden dennoch zur Lösung eines minimalen Anteils des Radikalstarters kam, sodass ein anschließender thermischer Zerfall erfolgen und die Polymerisation eingeleitet werden konnte.

Die veränderte Reaktionsführung nach *Mallinckrodt* unter den entsprechenden hydrophoben Bedingungen führte somit zu einer deutlich erhöhten Austauschkapazität im Vergleich zu Materialien, die durch die Standard-EVO-Methode unter hydrophilen Synthesebedingungen hergestellt werden. Die AIBN-Trennsäule ist aufgrund ihrer Vielzahl an Austauscherplätzen weniger für die suppressierte Leitfähigkeitsdetektion geeignet, kann jedoch in der Kohlenhydratanalytik Anwendung finden. Die ionenchromatographische Charakterisierung des Austauschers wird in Abschnitt 7.1 auf Seite 157 eingehend beschrieben.

6.2.5 Reaktionspfade der Pfropf-Methode

Im folgenden Abschnitt sollen die einzelnen Reaktionspfade der Funktionalisierung nach der Pfropf-Methode zusammengefasst werden.

Die Pfropf-Methode basiert auf zwei miteinander konkurrierenden Mechanismen, die parallel ablaufen. Bei einer der beiden Mechanismen handelt es sich um die unerwünschte Homopolymerisation der ionischen funktionellen Gruppen, die in Abschnitt 6.1 auf Seite 78 eingehend beschrieben wurde. Es konnte gezeigt werden, dass die Homopolymerisationsgeschwindigkeit maßgeblich von der Polarität des Monomers abhängt. Während VB-DEMA mit dem Initiator Kaliumperoxodisulfat bei einer Reaktionstemperatur von 343 K innerhalb einer Reaktionszeit von ca. 90 Minuten vollständig abreagiert, erfolgt ein kompletter Umsatz des vergleichsweise unpolaren Monomers VB-TMA erst nach ca. 150 Minuten.

Der zweite Mechanismus ist die erwünschte Pfropfcopolymerisation der Monomere am Trägerpolymer. Untersuchungen zur Bedeutung des Trägermaterials haben ergeben, dass für eine erfolgreiche Funktionalisierung eine Mindestanzahl an freien ungesättigten Bindungen im PS/DVB-Copolymer erforderlich ist, da diese als Bindungsstellen für die funktionellen Gruppen fungieren.

Die Art der vorherrschenden Bindung zwischen der funktionellen Gruppe und dem Grundpolymer lässt sich durch die Reaktionsführung der Funktionalisierung gezielt steuern. Wird das Monomer mit dem Initiator als homogenes System vorgelegt und das Trägermaterial erst nach einer bestimmten Reaktionszeit zugegeben, steigt der Anteil an hydrophob gebundenen Monomereinheiten. Je länger die Reaktionszeit zwischen Monomer und Radikalstarter, desto mehr Homopolymere werden gebildet. Bestehen diese aus einer hinreichenden Anzahl an Monomereinheiten, kommt es aus sterischen Gründen nicht mehr zu einer kovalenten Bindung zwischen den Monomerketten und dem PS/DVB-Copolymer. Im Gegensatz dazu resultiert aus einer unmittelbaren Zugabe des Trägers zum homogenen System eine kovalente Bindung zwischen den funktionellen Gruppen und dem Träger. Die dabei wachsenden end-gepfropften Monomerketten können dann, je nach Belegungsdichte, verschiedene Konformationen einnehmen (vgl. Abschnitt 6.2.1).

Die adsorptiv gebundenen Monomerketten umschließen den hydrophoben Träger, sodass eine gleichmäßige Schicht ionischer funktioneller Gruppen an der Oberfläche des Grundmaterials entsteht. Daraus resultiert eine geringere Austauschkapazität als aus kovalent gebundenen ionischen Monomereinheiten (vgl. Abschnitt 6.2.1).

Als Initiator wird in der Regel Kaliumperoxodisulfat eingesetzt. Die Initiierung des Radikalstarters erfolgt primär über Sulfatanionradikale. Die Pfropfcopolymerisation läuft prinzipiell über zwei Initiierungsmechanismen. Zum einen kann der Radikalangriff nach dem Zerfall des Initiators an den freien Doppelbindungen des PS/DVB-Copolymers erfolgen. Diese Variante ist als *grafting-from*-Technik bekannt. Zum anderen kann es zuvor zu einer Radikalübertragung an ein Monomer kommen, welches dann in Form eines Monomerradikals die Polymerisation an einer ungesättigten Bindung des Trägers startet (*grafting-onto*-Variante). Aufgrund der starken Hydrophilie des Radikalstarters kann davon ausgegangen werden, dass die *grafting-onto*-Variante bevorzugt abläuft, wodurch gleichzeitig die Homopolymerisation der ionischen Monomere gefördert wird.

Die Ausbeute der Reaktion im heterogenen System wird maßgeblich durch den Ablauf der konkurrierenden Teilreaktionen bestimmt. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Monomere weisen allesamt ein Stickstoffatom auf, sodass die Ausbeute der Funktionalisierung durch die elementaranalytische Bestimmung des Stickstoffgehaltes des funktionalisierten Polymers ermittelt werden kann. Die Vorgehensweise der Bestimmung wird zwar in Kapitel 7.1 beschrieben, jedoch soll an dieser Stelle bereits erwähnt werden, dass die Ausbeute der Pfropf-Methode unter Standardbedingungen der EVO-Methode und unter Verwendung des Monomers VB-DEMA lediglich 40% beträgt. Der übrige Anteil an nicht gebundenen Monomereinheiten wird bei der anschließenden Aufarbeitung aus dem Polymer gewaschen. Dabei ist zu beachten, dass dieser Wert die Gesamtkapazität repräsentiert. Für einen chromatographischen Prozess ist die dynamische Austauschkapazität relevant. Diese repräsentiert die Anzahl der für die Analyten zugänglichen Austauscherplätze und ist demnach noch geringer als die Gesamtkapazität.

Um eine Idee von der Größenordnung möglicher im Polymer verbleibender Aktivierungsprodukte des Initiators Kaliumperoxodisulfat zu erhalten, wurde der Schwefelgehalt des oben beschriebenen mit VB-DEMA funktionalisierten Polymers mittels ICP-AES bestimmt. Zum Vergleich wurde der Gehalt an Schwefel im unfunktionalisierten PS/DVB-Copolymer der gleichen Charge ermittelt. In Tabelle 6.16 sind die entsprechenden Ergebnisse aufgelistet.

Tabelle 6.16: Schwefelgehalt eines unfunktionalisierten PS/DVB-Copolymers sowie des mit VB-DEMA funktionalisierten Polymers der gleichen Charge. Als Initiator diente Kaliumperoxodisulfat.

| | PS/DVB unfunktionalisiert | PS/DVB funktionalisiert |
|-----------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| Gehalt S / % | < 0,01 | 0,18 |
| Gehalt S / $\mu\text{mol g}^{-1}$ | < 3 | 56 |

Im Grundpolymer wurde ein Schwefelgehalt von $< 3 \mu\text{mol g}^{-1}$ gefunden, der aus der Herstellung des PS/DVB-Copolymers resultiert, bei der ebenfalls Kaliumperoxodisulfat als Initiator verwendet wird. Das funktionalisierte Polymer zeigt einen deutlich höheren Gehalt an Schwefel. Bei der Funktionalisierung wurden $0,91 \text{ mmol g}^{-1}$ KPS eingesetzt, sodass mit einem Schwefelanteil von $56 \mu\text{mol g}^{-1}$ im untersuchten Fall letztlich 2% des Radikalstarters als Aktivierungsprodukt im funktionalisierten Polymer verbleiben. Die ermittelte Wert gilt für eine Funktionalisierung, die unter Standardreaktionsbedingungen der EVO-Methode durchgeführt wurde. In welchem Maß Aktivierungsprodukte aus alternativen Radikalstartern im Polymer verbleiben ist nicht geklärt.

Die Ausbeute im heterogenen System kann in einem begrenzten Bereich durch eine erhöhte Monomer- oder Initiatorkonzentration gesteigert werden. Dies funktioniert in dem stöchiometrisch verlaufenden Bereich der Reaktion. Nach Erreichen einer maximalen Austauschkapazität führt eine weitere Konzentrationserhöhung einer der beiden Komponenten zu geringeren Austauschkapazitäten. Die Abhängigkeit der Kapazität von der Initiatorkonzentration wurde unter Verwendung von Wasserstoffperoxid zum einen und 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) zum anderen untersucht. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass alle thermisch initiierbaren Radikalstarter, die sich zum Einsatz in der EVO-Methode eignen, einen ähnlichen Einfluss auf die Austauschkapazität des funktionalisierten Materials besitzen.

Wird sowohl die Monomer- als auch die Initiatorkonzentration gleichermaßen erhöht, läuft die Homopolymerisation sowie die Pfropfcopolymerisation in erhöhtem Maße ab. Daraus resultiert ebenfalls eine Zunahme der Austauschkapazität, bis es zum Erreichen eines Grenzwertes kommt.

Ferner lässt sich die Ausbeute der Reaktion in der heterogenen Phase durch das verwendete Lösungsmittel steuern. Die Pfropf-Methode wird in der Regel in einem Gemisch aus Wasser und Ethanol (4:1 (v/v)) durchgeführt. Dabei dient das organische Lösungsmittel zur Suspension des hydrophoben Trägermaterials, während der Wasseranteil dem Monomer sowie hydrophilen Initiatoren als Lösungsmedium dient. Zwischen der hydrophilen und der hydrophoben Phase besteht eine Polaritätsdifferenz. Nach Zugabe des wasserlöslichen Radikalstarters erfolgt sowohl der Zerfall des Initiators und die Initiierung in der wässrigen Phase. Damit wird sowohl die Homopolymerisation als auch die Pfropfcopolymerisation gestartet.

Hydrophobe Radikalstarter wie beispielsweise die Azoradikalstarter AIBN und 4,4'-Azobis-(4-cyanvaleriansäure) lösen sich im organischen Anteil des Lösungsmittels, der das Grundpolymer umspült. Dadurch erfolgt der Zerfall und die Initiierung in diesem Fall vermutlich vermehrt in unmittelbarer Nähe der Trägeroberfläche, und die *grafting-from*-Variante läuft bevorzugt ab. Es konnte gezeigt werden, dass unter Verwendung von AIBN als Radikalstarter und reinem Ethanol als Lösungsmedium die Austauschkapazität der Materialien um das 16-fache gesteigert werden kann. Demnach lässt sich die Ausbeute unter gänzlich hydrophoben Reaktionsbedingungen deutlich potenzieren.

7 Synthese und Charakterisierung pfropfpolymerisierter Anionenaustauscher mit unterschiedlichen Funktionalitäten

Die Voraussetzung für eine erfolgreiche Funktionalisierung nach EVO in Bezug auf die Struktur der funktionellen Gruppe ist eine zur radikalischen Addition befähigte Doppelbindung. Die hier üblicherweise verwendeten Monomere sind stickstoffbasierende Styrolderivate mit einer ionischen Einheit. Das Vinylbenzylgerüst ist stets identisch, sodass die Eigenschaften der funktionellen Gruppe ausschließlich durch die Variation der Substituenten am Stickstoffatom beeinflusst werden. Dabei ist die Modifizierung des ionischen Monomers nicht auf monofunktionelle Gruppen limitiert, sodass die EVO-Methode grundsätzlich eine breite Variationsmöglichkeit an funktionellen Gruppen bietet.

In der Anionenchromatographie hat die Beschaffenheit der Austauscherguppen bzw. die Anordnung dieser auf dem Trägerpolymer einen maßgeblichen Einfluss auf die Selektivität des Austauschers. Die Strukturen der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Styrolderivate sind in Abbildung 7.1 nach ihrer Polarität geordnet dargestellt. Je höher die Anzahl an enthaltenen Hydroxygruppen, desto polarer ist die jeweilige Austauschergruppe. Infolgedessen verfügt VB-TEA mit der höchsten Anzahl an OH-Gruppen über die höchste Polarität, während VB-TMA das vergleichsweise unpolare Monomer darstellt.

VB-DMEA wurde in der vorliegenden Arbeit ausschließlich zu Untersuchungen der Homopolymerisationsgeschwindigkeiten in der homogenen Phase herangezogen. Die übrigen, in Abbildung 7.1 gezeigten Styrolderivate, wurden zu Funktionalisierungen von PS/DVB-Copolymeren eingesetzt. Bis auf VB-TMA, welches von der Firma Sigma Aldrich (München, Deutschland) bezogen wurde, ging der Funktionalisierung eine Synthese des jeweiligen Monomers voraus. Im Falle von VB-DMEA und -DEMA kann dies ausgehend von 4-Vinylbenzylchlorid über eine einfache nukleophile Substitution durch das entsprechende Amin realisiert werden. Die erhaltenen quartären Ammoniumionen können anschließend direkt in der EVO-Synthese eingesetzt werden. Die Isolierung des VB-TEA nach erfolgter S_N -Reaktion war aufgrund der unzureichenden Nukleophilie des angreifendenamins in der

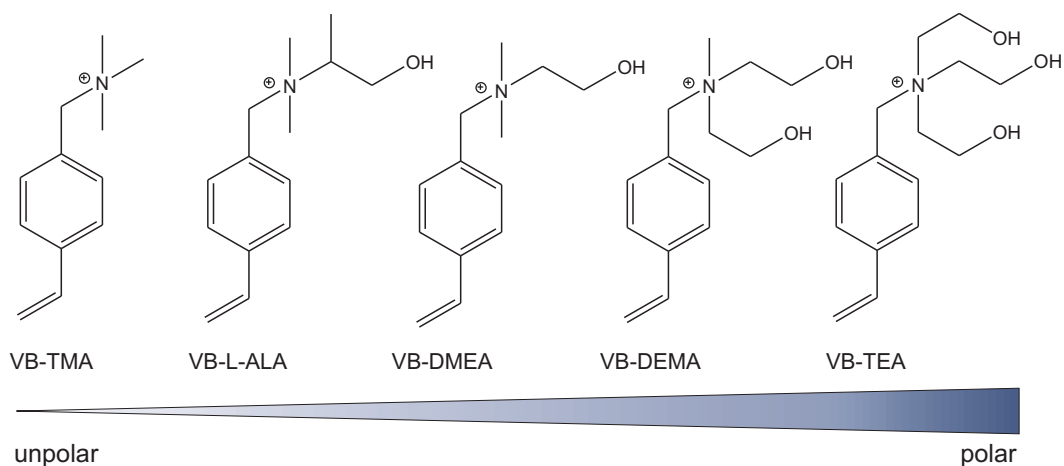


Abbildung 7.1: Polarität der für diese Arbeit relevanten ionischen Monomere auf Styrolbasis.

Vergangenheit erfolglos. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch eine Synthese entwickelt, die das Monomer in Form eines Iodidsalzes zugänglich macht. Das Monomer VB-L-ALA (2-Hydroxy-1-methyl-ethyl)dimethyl-4(vinyl-benzyl)ammoniumiodid) wurde von *Büsch* aus 4-Vinylbenzylchlorid über eine nukleophile Substitution und eine anschließende Quarternisierung synthetisiert.

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die Untersuchungen zum Mechanismus der EVO-Funktionalisierung im Vordergrund standen, sollen in den folgenden Abschnitten die Einflüsse der genannten funktionellen Gruppen auf das EVO-Verfahren untersucht und dabei der Fokus auf die chromatographischen Eigenschaften der so hergestellten Anionenaustauscher gelegt werden. Die Charakteristiken der einzelnen Monomere werden bezüglich ihrer Wirkung auf die Qualität der Funktionalisierung und die damit verbundene Trennleistung der resultierenden Anionenaustauscher sequentiell erläutert.

7.1 N-Vinylbenzyl-N,N,N-trimethylammoniumchlorid (VB-TMA)

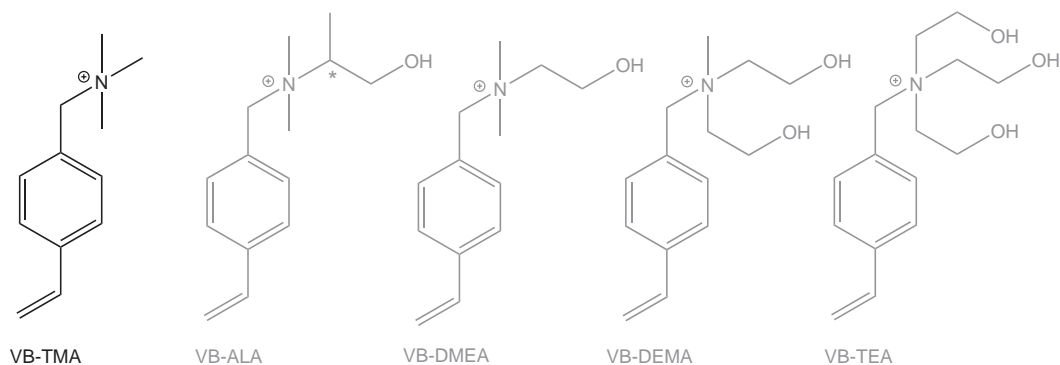


Abbildung 7.2: VB-TMA und alternative, zur Herstellung pffropfpolymerisierter Anionenaustauscher geeignete Styrolderivate.

Das Monomer VB-TMA weist in der Reihe der verwendeten Styrolderivate die geringste Polarität auf. Untersuchungen zur Kinetik der Homopolymerisation von Monomeren haben gezeigt, dass die Reaktivität von Monomerradikalen mit der Polarität korreliert. Die Methylgruppen des VB-TMA in direkter Nachbarschaft zum positivierten Stickstoff sorgen für eine Stabilisierung des VB-TMA-Radikals. Infolgedessen verlängert sich die Lebensdauer der Spezies in der flüssigen Phase, das Radikal ist verhältnismäßig unreaktiv, sodass es im Vergleich zu den übrigen untersuchten Styrolderivaten langsamer homopolymerisiert. Die Ermittlung der Halbwertszeiten bei einer Reaktionstemperatur von 343 K ergab, dass der Umsatz der polarsten funktionellen Gruppe VB-DEMA doppelt so schnell erfolgt wie im Falle des VB-TMA. Da die Untersuchungen in der homogenen Phase ohne Zusatz des Trägermaterials durchgeführt wurden, konnten bislang keine Aussagen über das Reaktionsverhalten der Monomere in Gegenwart von PS/DVB-Copolymeren getroffen werden. Durch die Funktionalisierung von PS/DVB-Harzen mit den Styrolderivaten VB-TMA bzw. VB-DEMA, die unter identischen Synthesebedingungen erfolgen soll, wird ein Vergleich der daraus hervorgehenden Anionenaustauscher ermöglicht. Aufgrund der Austauschkapazitäten der erhaltenen Anionenaustauscher kann die Gültigkeit des gefundenen Homopolymerisationsverhaltens auch für die heterogenen Phase geprüft werden. Als Reaktionsbedingungen wurden die Parameter der Standard-EVO-Synthese gewählt und lediglich die Art des eingesetzten ionischen Monomers verändert (vgl. Tabelle 7.1). Die Funktionalisierung wurde gemäß der Allgemeinen Arbeitsvorschrift in Abschnitt 10.6.1 auf Seite 270 einmal durchgeführt.

In der Regel kommt es bei der EVO-Synthese unter Standardbedingungen nicht zu einer adsorptiven Bindung von homopolymerisierten ionischen Monomereinheiten. Um dies jedoch prinzipiell

Tabelle 7.1: Synthesebedingungen der Funktionalisierungen nach EVO. Zum Vergleich wurden zwei Graffunktionalisierungen unter identischen Synthesebedingungen mit den strukturell unterschiedlichen Monomeren VB-DEMA und VB-TMA durchgeführt.

| | | |
|---------------------------------|----------------|---------------|
| Bezeichnung _{Synthese} | 090205-1A-DEMA | 090915-1A-TMA |
| Bezeichnung _{Säule} | JRK06a | DV090915-1A1 |
| PS/DVB Charge | P081007A7sta | P081007A7sta |
| Menge / g | 3,0 | 3,0 |
| Monomer | VB-DEMA | VB-TMA |
| $n_{Monomer}$ / mmol | 2,47 | 2,47 |
| Wasser/Ethanol / ml | 80/20 | 80/20 |
| Initiator | KPS | KPS |
| $n_{Initiator}$ / mmol | 2,72 | 2,72 |
| Reaktionstemp. / K | 343 | 343 |
| Reaktionszeit / min | 240 | 240 |

auszuschließen, wurden die Materialien nach erfolgter Funktionalisierung mit einem Aceton/Wasser-Gemisch 10/90 (v/v) gewaschen, sodass mögliche hydrophob gebundene Monomerketten vom Träger gelöst werden konnten, bevor die Fertigung der jeweiligen Trennsäulen und die Bestimmung der Austauschkapazität erfolgte. Dazu wurde die gesamte Menge des funktionalisierten Polymers bei Raumtemperatur in 100 ml eines Aceton/Wasser-Gemisches 10/90 (v/v) über einen Zeitraum von 20 Minuten suspendiert und das Material anschließend über eine Filterfritte filtriert. Dieser Vorgang wurde sechsmal wiederholt, sodass das funktionalisierte Trägermaterial mit insgesamt 600 ml des Lösungsmittels gewaschen wurde. Aus jedem Funktionalisierungsansatz wurden zwei Säulen gepackt. Es wurde sowohl die dynamische ($Q_{effektiv}$) als auch die statische (Q_{gesamt}) Anionenaustauschkapazität der entsprechenden Materialien bestimmt. Die Ermittlung der dynamischen Kapazität erfolgte durch das Verdrängungsverfahren und die anschließende Titration des Chloridgehaltes. Die statische Kapazität wurde mittels Elementaranalyse bestimmt. Die Analyse wurde vom Servicelabor der Analytischen Chemie am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Aufgrund der Aminstruktureinheiten in den verwendeten Monomeren ist der Stickstoffgehalt ein Maß für die Anzahl aller im Material enthaltenen funktionellen Gruppen. Er kann daher zur Bestimmung der Umsatzrate der Monomere hinzugezogen werden. In Tabelle 7.2 sind die ermittelten Kapazitätswerte für die beiden Trennsäulen aufgeführt. Da die dynamische Austauschkapazität den Gehalt der während eines chromatographischen Prozesses zur Verfügung stehenden funktionellen Gruppen repräsentiert, ist ihr Wert grundsätzlich geringer als die Gesamtkapazität des Materials. Dies trifft ebenfalls für die beiden untersuchten Austauscher zu. Während der Betrag der dynamischen Kapazität für die Anwendung in der Ionenchromatographie relevant ist, gibt die Gesamtkapazität Aufschluss über die Umsatzrate der in der Funktionalisierung eingesetzten Styrolerivate. In Abbil-

Abbildung 7.3 zeigt die Abhängigkeit der dynamischen Austauschkapazität sowie der Umsatzrate von den untersuchten funktionellen Gruppen graphisch dargestellt.

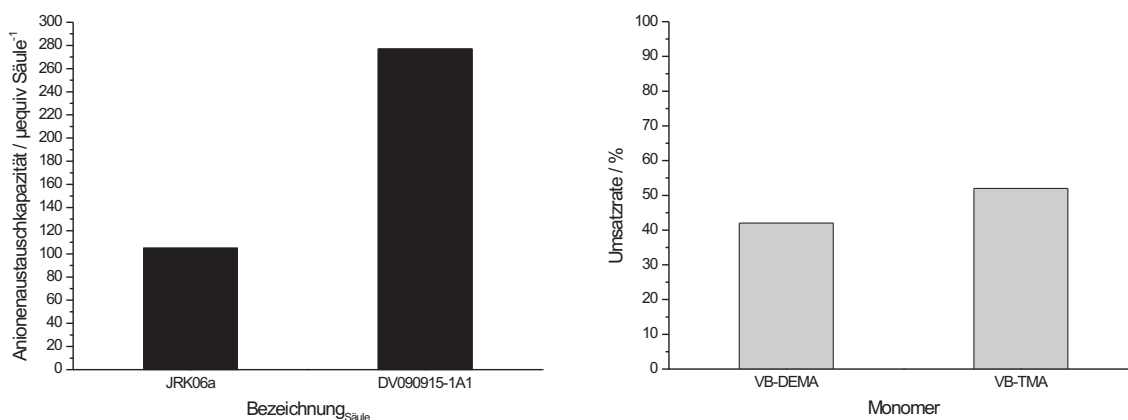


Abbildung 7.3: Vergleich der mit VB-DEMA und VB-TMA funktionalisierten Materialien im Hinblick auf die erhaltenen Austauschkapazitäten ($Q_{effektiv}$) und Umsatzraten der in der Grafftunktionalisierung eingesetzten ionischen Monomere.

Die dynamische Anionenaustauschkapazität liegt für die TMA-Säule um den Faktor 2,6 höher als die der DEMA-Variante. Der Kapazitätsunterschied spiegelt sich auch in der Umsatzrate der Monomere wider, die für VB-TMA im Vergleich zum stärker polaren Styrolderivat um 10% erhöht ist. Da die funktionalisierten Materialien nach der Synthese mit Aceton/Wasser gewaschen wurden, kann die Gegenwart adsorptiv gebundener Homopolymere ausgeschlossen werden, sodass mit der Bestimmung von Q_{gesamt} und $Q_{effektiv}$ ausschließlich die kovalent gebundenen Anteile an funktionellen Gruppen erfasst wurden. Aufgrund der sich bildenden stabilen TMA-Radikale, die im Vergleich zu den reaktiven DEMA-Radikalen eine lange Aufenthaltsdauer in der Reaktionslösung besitzen, werden erstgenannte in erhöhtem Maße am PS/DVB-Copolymer immobilisiert. Die aus der VB-DEMA Spezies hervorgehenden Radikale werden schneller durch Homopolymerisation verbraucht als die

Tabelle 7.2: Übersicht des ermittelten Stickstoffgehaltes und der Kapazitäten für die Trennsäulen JRK06a und DV090915-1A1.

| Bezeichnung _{Säule} | JRK06a | DV090915-1A1 |
|---------------------------------------|---------|--------------|
| Monomer | VB-DEMA | VB-TMA |
| Gehalt N / % | 0,48 | 0,6 |
| $Q_{gesamt} / \mu\text{mol g}^{-1}$ | 343 | 428 |
| $Q_{effektiv} / \mu\text{mol g}^{-1}$ | 105 | 277 |

TMA-Radikale, was die Anzahl der kovalenten Bindungen von DEMA-Monomeren am Träger limitiert. Daraus resultiert für die DEMA-Säule eine weniger starke Belegung des Grundmaterials, was sich sowohl in einem geringeren Kapazitätswert als auch in einer geringeren Umsatzrate äußert. Die Untersuchung verdeutlicht die Relevanz der Homopolymerisation als Konkurrenzreaktion zur radikalischen Addition am Trägermaterial. Je nach Polarität des eingesetzten Styrolderivates und damit nach Reaktivität der sich bildenden Monomerradikale kommt diese unerwünschte Nebenreaktion stärker zum Tragen.

7.1.1 Einsatz von Anionenaustauschern mit VB-TMA-Funktionalität in der Kohlenhydratanalytik

Aufgrund ihrer hohen Anzahl an Austauscherplätzen bringt die TMA-Säule lange Analysenzeiten mit sich und eignet sich daher weniger für den Einsatz in der suppressierten Anionenchromatographie. Ein derartiger Austauscher kann jedoch in der ionenchromatographischen Trennung von Kohlenhydraten Anwendung finden.

Die Separation von Zuckern in Verbindung mit der amperometrischen Detektion der Spezies erfordert eine Umwandlung der neutral vorliegenden Kohlenhydrate in die ionische Form. Dies wird üblicherweise mit Hilfe eines hinreichend alkalischen Eluenten realisiert. Um dies zu gewährleisten, werden hochkapazitive pH-stabile Anionenaustauscher benötigt. Sowohl die pH-Stabilität, die durch das verwendete PS/DVB-Harz gegeben ist, als auch die erhebliche Anionenaustauschkapazität wird durch die in der vorliegenden Arbeit funktionalisierten TMA-Materialien erfüllt.

Die aus den Untersuchungen zum Einfluss des Lösungsmittels und des Radikalstarters AIBN hervorgegangene TMA-Säule mit der Bezeichnung DV070205-AIBN wies aufgrund der hydrophoben Funktionalisierungsbedingungen eine Anionenaustauschkapazität von 385 μequiv auf, was den Kapazitätswert der Säule DV090915-1A1 deutlich übersteigt. Aus diesem Grund wurde diese Trennsäule ausgewählt, um die Anwendbarkeit der durch die EVO-Methode hergestellten Anionenaustauscher in der Zuckernalytik zu prüfen. Die Säule wurde durch die ausgewählten Kohlenhydrate Sorbitol, Fruktose, Glukose und Saccarose in einem 4er Mix unter Verwendung eines Natriumhydroxid-eluenten (100 mmol^{-1}) charakterisiert. Unter diesen chromatographischen Bedingungen wurden insgesamt achtundzwanzig Injektionen des Analytgemisches auf die Trennsäule gegeben. Die Messung erfolgte auf einem 817 Bioscan-System der Firma Metrohm (Herisau, Schweiz) mit amperometrischer Detektion. Exemplarisch ist eines der erhaltenen Chromatogramme in Abbildung 7.4 gezeigt.

Die vier ausgewählten Zucker können unter den gegebenen Messbedingungen auf der Säule DV070205-AIBN innerhalb von 12 Minuten mit einer hinreichenden Auflösung voneinander getrennt werden. Weiterhin liegt eine ausreichende Auflösung von Sorbitol und dem Totvolumensignal

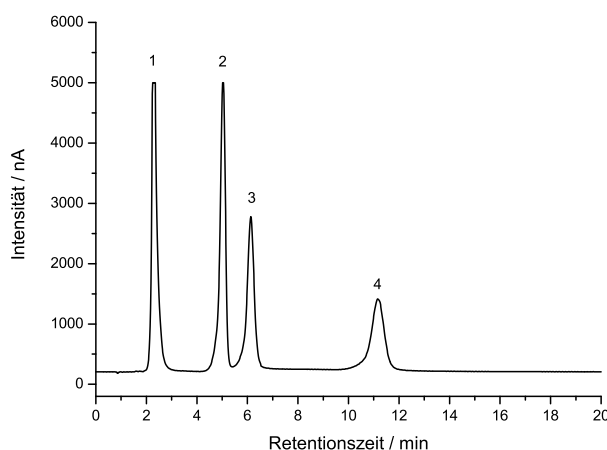


Abbildung 7.4: Trennung ausgewählter Kohlenhydrate auf dem mit VB-TMA funktionalisierten Austauscher DV070205-AIBN. Säulentemperatur: 308 K; Säulendimension: 100 x 4 mm; Eluent: 100 mmol l⁻¹ NaOH; Flussrate: 1 ml min⁻¹; Probenvolumen 20 µl; Analyten: 4er Mix Zucker (jeweils 100 mg l⁻¹): Sorbitol (1), Glukose (2), Fruktose (3), Saccharose (4).

vor, sodass auch eine quantitative Bestimmung dieses Analyten möglich ist. Da diese Charakterisierung ausschließlich als Test für die Eignung der Säule zur Zuckertrennung durchgeführt wurde, erfolgte keine weitere Anpassung der ionenchromatographischen Bedingungen. Weiterhin muss beachtet werden, dass die untersuchte Säule eine Dimension von 100 x 4 mm aufweist und vergleichbare kommerziell erhältliche Anionentrennsäulen gewöhnlich eine Länge von 250 mm mit variablen Innendurchmessern besitzen. Insofern besteht die Möglichkeit, die hier erzielten Trennleistungen des Austauschers durch die Anpassung der Messbedingungen oder den Einsatz einer längeren Variante dieser Trennsäule zu optimieren. Es bleibt festzuhalten, dass sich der mit VB-TMA funktionalisierte Anionenaustauscher zur Trennung der untersuchten Kohlenhydrate eignet und eine Grundlage für die weitere Entwicklung von Austauschern zum Einsatz in der Zuckeranalytik darstellt.

7.1.2 Synthese eines Anionenaustauschers für die Anwendung in der Elementspeziesanalytik

Das Anwendungsspektrum von Anionenaustauschern mit TMA-Funktionalität beschränkt sich nicht ausschließlich auf die Zuckeranalytik. Mittel- oder niederkapazitive Varianten der Trennsäule haben sich bereits im Bereich der Elementspeziesanalytik etabliert. Die hier zu trennenden Analyten stellen

zum Teil sehr komplexe Systeme dar, die mitunter zu starken sekundären Wechselwirkungen mit der stationären Phase neigen. Dabei ist die Polarität der funktionellen Gruppe von zentraler Bedeutung. Austauscherguppen mit Hydroxyresten sind für diese Anwendung gänzlich ungeeignet.

Durch das verhältnismäßig unpolare Monomer VB-TMA hingegen wird ein weitestgehend störungsfreier Ionenaustauschprozess gewährleistet. So gelang *J. Knöll* sowohl die Trennung von Chrom(III) und Chrom(VI) als auch die Separation verschiedener Arsenspezies mit einer durch die EVO-Methode hergestellten TMA-Säule in Verbindung mit der IC-ICP-MS-Kopplung [104]. Während Cr(VI) üblicherweise in anionischer Form vorliegt, wurde Cr(III) mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) komplexiert, um ebenfalls eine anionische Spezies zu erhalten und so die Trennung auf dem Anionenaustauscher zu ermöglichen. Bei den untersuchten Arsenspezies handelte es sich um Arsenit, Arsenat, Monomethylarsenat und Dimethylarsenat, die allesamt anionisch vorliegen. Ferner erlaubt der Austauscher die qualitative und quantitative Bestimmung von Aminopolycarbonsäuren (APCA), die als Komplexbildner fungieren. Im Rahmen seiner Dissertation gelang *Knöll* die Trennung und der Nachweis von EDTA, Nitriлотriessigsäure (NTA), Diethyltriaminpentaessigsäure (DTPA) und trans-1,2-Cyclohexandiamintetraessigsäure (CTDA) im ng l⁻¹-Bereich mit Hilfe der inversen on-line Kopplung von Ionenchromatographie mit ICP-MS [7]. Die biologisch abbaubaren Komplexbildner NTA, N-(2-Carboxyethyl)iminodiessigsäure (β -ADA), N-(1-Carboxylatoethyl)iminodiessigsäure (MGDA) und N-(2-Hydroxyethyl)ethylenediamin-N,N',N'-triessigsäure (HEDA) konnten von *D. Nette* ebenfalls auf einer TMA-Säule getrennt werden [105]. Die Quantifizierung dieser Spezies ist Gegenstand aktueller Forschung [106].

Die Funktionalisierung der von *Knöll* und *Nette* verwendeten Anionenaustauscher erfolgte durch die EVO-Methode. Bei den Trennsäulen handelte es sich um niederkapazitive Ausführungen des Austauschers DV090915-1A1. Um die Belegung des PS/DVB-Copolymers mit funktionellen Gruppen zu minimieren und dadurch eine geringe Austauschkapazität zu erhalten, wurden die EVO-Syntheseparameter entsprechend angepasst. Die Funktionalisierung nach der EVO-Methode erlaubt innerhalb gewisser Grenzen die Steuerung der Austauschkapazität durch verschiedene Reaktionsparameter. Eine deutliche Änderung der Kapazität kann durch die zugesetzte Menge an Monomer und Initiator erzielt werden. Bei Einsatz geringer Mengen an Radikalstarter in der Funktionalisierung, ist die Radikalausbeute marginal. Besteht zusätzlich ein Mangel an Monomeren, führt dies zwangsläufig zu einer minimalen Belegung des Trägers. Sowohl die Pfpfropfcopolymerisation als auch die parallel ablaufende Homopolymerisation der Monomere ist hier limitiert. Im Gegensatz dazu kommt es bei einer hohen Konzentration an Radikalstarter und Monomer zu erhöhten Polymerisationsraten. Beide konkurrierenden Reaktionen laufen in gesteigertem Maße ab, sodass eine potenzierte Anzahl an Austauscherplätzen resultiert.

Weiterhin kann die Austauschkapazität, wie bereits erwähnt, durch Variation des Lösungsmittels, der Reaktionstemperatur und -zeit gesteuert werden. Um die Kapazität entsprechend zu minimieren, wurde die Monomer- und Initiatorkonzentration um Faktor 4,5 verringert sowie die Reaktionszeit von 240

Minuten auf 60 Minuten reduziert. Aus dem so funktionalisierten Polymer wurde eine Trennsäule hergestellt und eine Anionenaustauschkapazität von $18 \mu\text{equiv Säule}^{-1}$ durch Ermittlung und Vergleich der Retentionsfaktoren des Chlorids bestimmt. Dabei diente die TMA-Säule DV090915-1A1 als Referenz.

7.2 Chirale Styrolderivate als funktionelle Gruppen in der Anionenchromatographie

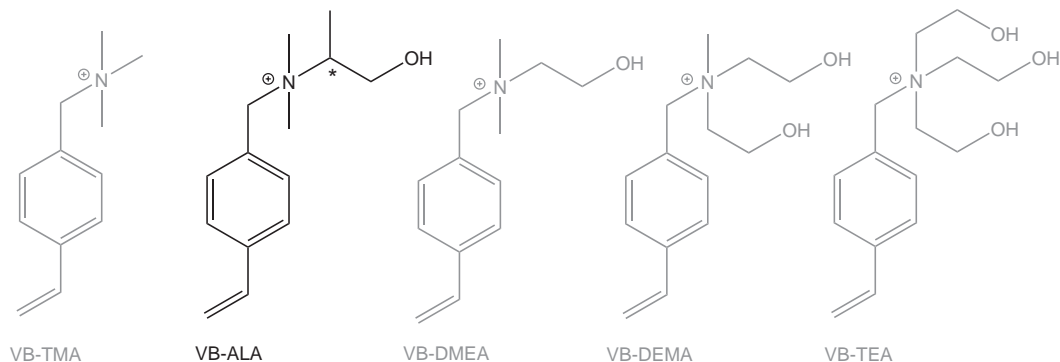


Abbildung 7.5: VB-ALA und alternative, zur Herstellung pfropfpolymerisierter Anionenaustauscher geeignete Styrolderivate.

Die Anwendung der Ionenchromatographie ist heute nicht mehr nur auf die Bestimmung kleiner anorganischer Ionen beschränkt. Je nach Beschaffenheit der stationären Phase erlaubt das Verfahren auch die Analyse von organischen Molekülen wie Kohlenhydraten, Aminosäuren oder Proteinen. Die Trennung von Enantiomerenpaaren stellt ein weiteres Einsatzgebiet für die Ionenchromatographie dar. Zur chromatographischen Separation chiraler Analyten besteht die Möglichkeit, diese mit Hilfe chiraler Additiva zu Diastereomerenpaaren umzusetzen, die in Folge ihrer unterschiedlichen chemisch-physikalischen Eigenschaften entweder an einer achiralen stationären Phase oder unter Verwendung einer chiralen mobilen Phase trennbar sind [107]. Eine einfachere Variante stellt die direkte Enantiomerentrennung an einer chiralen stationären Phase (CSP) dar. Vor allem für die HPLC sind zahlreiche chirale stationäre Phasen auf Kieselgelbasis bekannt, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Art der Wechselwirkung mit den Analyten klassifiziert werden. Die bekanntesten Varianten sind hier die Inklusions- und Pirkle-Phasen [108, 109, 110].

Aus der Literatur sind einige chirale, schwach basische Anionenaustauscher auf Basis von Chinin- bzw. Chinidincarbamat zur Enantiomerentrennung bekannt [111, 112]. Entsprechende Trennsäulen wurden unter dem Handelsnamen ProntoSIL Chiral AX QN/QD von der Firma Bischoff GmbH (Leonberg, Deutschland) anlässlich der Pittcon 2003 vorgestellt [113]. Die Säulen werden üblicherweise mit schwach sauren Elutionsmitteln (pH 5 - 7) betrieben, sodass die zuvor tertiären Aminogruppen vollständig protoniert vorliegen und infolgedessen als Austauschergruppen fungieren können. Mit der kationischen Ladung ist die funktionelle Gruppe in der Lage, weitreichende elektrostatische Wechselwirkungen mit den anionischen Analyten einzugehen. Diese Wechselwirkung ist primär für die intermolekulare Annäherung zwischen Analyt und funktioneller Gruppe ausschlaggebend. Es werden jedoch parallel auftretende π - π -, Dipol-Dipol- und sterische Wechselwirkungen

sowie Wasserstoffbrückenbindungen vermutet, die unterschiedlich stark auf die zu trennenden Enantiomere wirken und so eine Separation ermöglichen [114].

In meiner Diplomarbeit gelang bereits die Funktionalisierung eines PS/DVB-Copolymers mit einer chiralen Anionenaustauschergruppe auf Basis von L-Valin [54]. Die Synthese der funktionellen Gruppe beinhaltete die Herstellung des Vorläufermoleküls 4-Aminomethylvinylbenzol, das mit einer Fluorenylmethoxycarbonyl (Fmoc)-geschützten Aminosäure umgesetzt wurde, bevor die Entschützung erfolgte. Aufgrund des Vinylbenzylrests ist das Molekül in der Lage, radikalisch an das Trägermaterial gemäß der EVO-Methode zu binden. Abbildung 7.6 zeigt die Struktur der erhaltenen funktionellen Gruppe. Der so generierte schwach basische Anionenaustauscher wurde in der Ionenchromatographie eingesetzt und mit *p*-Hydroxybenzoesäure (pH 4) betrieben, um die für den Anionenaustauschprozess essentielle permanente kationische Ladung zu gewährleisten. Die Säule er-

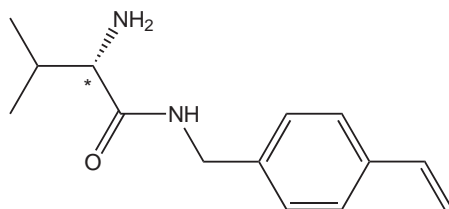


Abbildung 7.6: Struktur der chiralen funktionellen Gruppe VB-L-VAL, die in der Diplomarbeit als Austauscherfunktion Anwendung fand.

möglichte zwar die Trennung ausgewählter anorganischer Anionen, jedoch konnte eine Separation von Malat-Enantiomeren nicht realisiert werden. Als mögliche Ursache wurde eine nicht hinreichende sterische Wechselwirkung zwischen Analyt funktioneller Gruppe in Betracht gezogen. Aufgrund des verhältnismäßig kleinen Isopropylrests ist der sterische Anspruch des Moleküls gering im Vergleich zu den handelsüblichen Alkaloidphasen. Des Weiteren wäre eine permanent positive Ladung des chiralen Austauschers ein Vorteil, da die starke pH-Abhängigkeit nicht länger bestünde.

In der zu Beginn von Kapitel 7 gezeigten Polaritätsreihenfolge (siehe Abbildung 7.1) der für diese Arbeit relevanten Styrolderivate, liegt VB-ALA ((2-Hydroxy-1-methyl-ethyl)dimethyl-4(vinylbenzyl)ammoniumiodid) zwischen den Monomeren VB-TMA und VB-DMEA und ist demnach mit nur einem Hydroxyrest vergleichsweise unpolar. Allerdings besitzt es als einziges Molekül dieser Reihe ein Chiralitätszentrum. Der sterische Anspruch des VB-ALA ist zwar ähnlich gering wie der des VB-L-VAL, jedoch weist das Monomer eine quartäre Ammoniumfunktion auf, welche eine permanent kationische Ladung für einen Ionenaustausch zur Verfügung stellt. Das Monomer wurde von *F. Büsch* aus 4-Vinylbenzylchlorid über eine nukleophile Substitution durch L-Alaninol und anschließende Quartärnisierung mit Methyljodid synthetisiert (vgl. Abbildung 7.7) und für eine Funktionalisierung nach der EVO-Methode zur Verfügung gestellt. Diese erfolgte unter den Standard-Synthesebedingungen der EVO-Methode (vgl. Abschnitt 10.6.1 auf Seite 270). Die Funktionali-

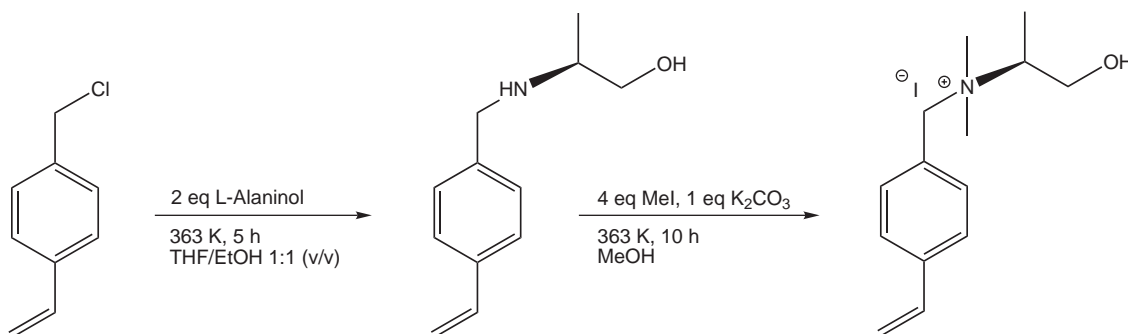


Abbildung 7.7: Synthese des chiralen ionischen Monomers L-ALA. 4-Vinylbenzylchlorid wurde mit L-Alaninol zu einem sekundären Amin umgesetzt, welches im zweiten Schritt mit Methyljodid quartärnisiert wurde.

sierung wurde zweimal durchgeführt und aus jedem Ansatz zwei Trennsäulen gepackt. Durch die ionenchromatographische Analyse ausgewählter Analyten auf den erhaltenen vier Trennsäulen konnte die erfolgreiche radikalische Polymerisation des Copolymers bestätigt werden. Dazu wurde ein 7er Mix der gewählten Anionen jeweils mehrfach auf jede Trennsäule injiziert. Abbildung 7.8 zeigt exemplarisch eines der resultierenden Chromatogramme einer Trennung anorganischer Anionen auf der Säule DV070912-ALA. Ein Großteil der Anionen kann zwar innerhalb einer angemessenen Analysenzeit mit einer ausreichenden Auflösung getrennt werden, jedoch ist für Nitrit und Phosphat eine Koelution zu beobachten. Ferner eluiert Fluorid im Totvolumensignal des Systems, sodass eine quantitative Fluoridbestimmung mit diesem Austauscher nicht möglich ist. Die erhaltene Selektivität liegt in der geringen Polarität der funktionellen Gruppe begründet. Mit nur einer Hydroxygruppe ist die Austauschergruppe verhältnismäßig schwach hydratisiert. Daraus resultiert eine nur geringe Wechselwirkung mit den multivalenten Anionen Phosphat und Sulfat, sodass diese vor Bromid und Nitrat eluieren, die ein sehr stark ausgeprägtes Signaltailing zeigen. Zu beachten ist, dass es sich hier um eine Trennsäule mit einem Innendurchmesser von 2 mm handelt, sodass die Separation der Anionen nicht direkt mit den Trennungen der bisher vorgestellten Säulen verglichen werden kann, die stets einen Durchmesser von 4 mm aufwiesen. Um hohe Staudrücke als Folge abweichender Säulendimensionen zu vermeiden, wurde die Flussrate entsprechend von 1,0 ml min⁻¹ auf 0,2 ml min⁻¹ reduziert. Des Weiteren war der verwendete Säulensuppressor nicht für Trennsäulen mit einem reduzierten Innendurchmesser ausgelegt. Eine Optimierung der Trennleistung könnte durch ein kompatibles Suppressorsystem erzielt werden. Da hier in erster Linie die Trennung von Enantiomerenpaaren im Vordergrund stand und die Charakterisierung mit kleinen Anionen lediglich zur Überprüfung des Funktionalisierungserfolges diente, wurden keine weiterführenden Untersuchungen zur Trennoptimierung durchgeführt.

Um die Selektivität des Anionenaustauschers bezüglich chiraler Anionen zu untersuchen, wurden Tartrat- und Malat-Enantiomere als Analyten gewählt, deren Strukturen in Abbildung 7.9 dargestellt

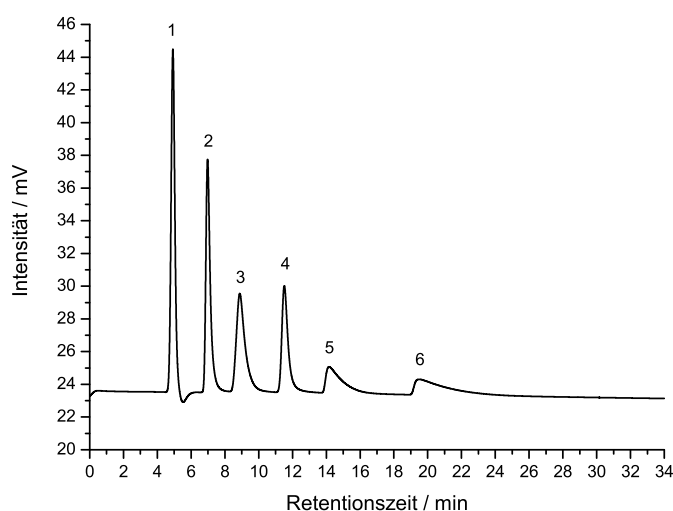


Abbildung 7.8: Trennung ausgewählter anorganischer Anionen auf der Säule DV070912-ALA. Säulentemperatur: 318 K; Säulendimension: 250 x 2 mm; Eluent: 7,5 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 0,2 ml min⁻¹; Probenvolumen 20 µl; Analyten: 7er Mix (je 10 mg l⁻¹): Fluorid (1), Chlorid (2), Phosphat (3), Nitrit (3), Sulfat (4), Bromid (5), Nitrat (6).

sind. Dabei wurde jeweils eine Mischung aus L-(+)-Tartrat und D-(-)-Tartrat sowie ein Mix aus L-(-)-Malat und einem racemischen Gemisch DL-Malat untersucht. Die Ergebnisse der ionenchromatographischen Bestimmungen sind in Abbildung 7.10 gezeigt. Aufgrund ihrer vergleichbaren Strukturen werden Tartrat und Malat in ähnlichem Maße an der stationären Phase retardiert, sodass sich die Retentionszeiten der Analyten nicht erheblich unterscheiden. In beiden Fällen kann jedoch keine Enantiomerentrennung beobachtet werden. Sowohl die Retentionszeiten von L-(+)-Tartrat und D-(-)-Tartrat als auch die von L-(-)-Malat und DL-Malat sind jeweils identisch. Folglich besitzt der Anionenaustauscher keine ausreichende Selektivität, um eine Trennung der untersuchten chiralen Analyten zu ermöglichen. Dies kann verschiedene Ursachen haben. Die VB-ALA-Gruppe enthält zwar eine chirale Information, die Voraussetzung für eine Enantiomerentrennung ist, jedoch spielen bei der chiralen Erkennung mehrere Faktoren eine Rolle. Die Wechselwirkung zwischen Analyt und funktioneller Gruppe kann als Ligand-Rezeptor-Wechselwirkung beschrieben werden. Eine Theorie zur chiralen Erkennung zwischen Ligand und Rezeptor wurde von *E. H. Easson* und *E. Stedman* entwickelt [115]. Diese beinhaltet ein so genanntes „Drei-Punkt-Wechselwirkungsmodell“ demzufolge eine Diskriminierung nur dann stattfindet, wenn ein Enantiomer in der Lage ist, mit drei Bindungsstellen in Wechselwirkung mit dem Rezeptor zu treten, während das zweite Enantiomer lediglich zu Interaktionen mit zwei Punkten befähigt ist. Wenn diese drei Wechselwirkungen von jeweils einem Substituenten in direkter Nachbarschaft zum chiralen C-Atom ausgehen, bedeutet dies eine maximale

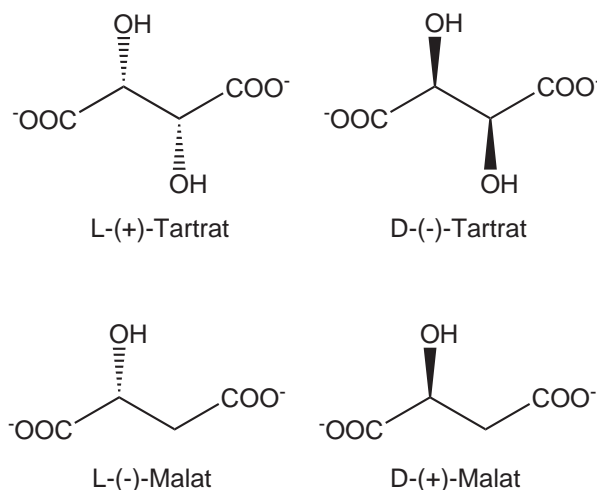


Abbildung 7.9: Strukturen der untersuchten Enantiomerenpaare von Tartrat und Malat. Die Ergebnisse der ionenchromatographischen Analyse dieser Spezies unter Verwendung der Säule DV070912-ALA sind in Abbildung 7.10 dargestellt.

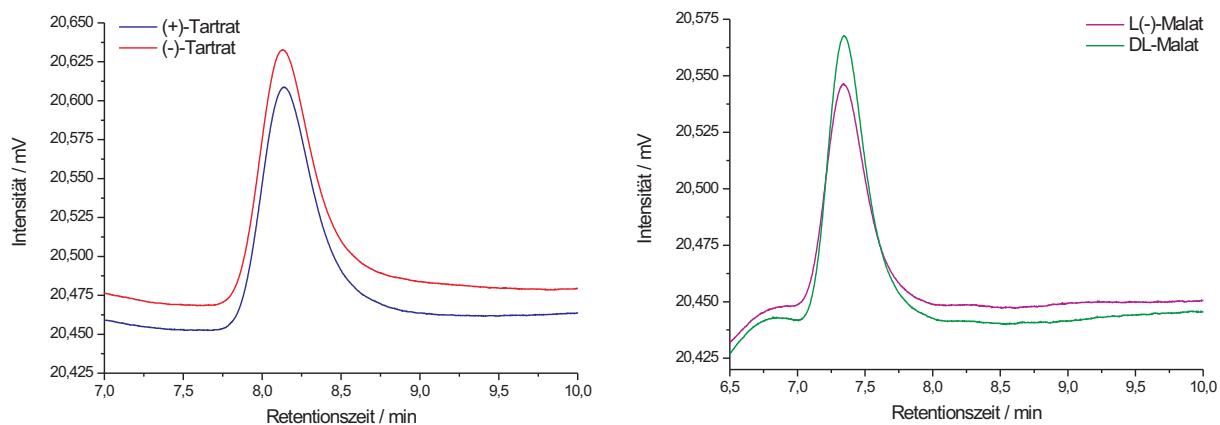


Abbildung 7.10: Chromatogramme chiraler Anionen auf der Säule DV070912-ALA. Links: Mix aus L-(+)-Tartrat und D-(-)-Tartrat (je 1 mg l^{-1}). Rechts: Mix aus L-(-)-Malat und DL-Malat (je 1 mg l^{-1}). Säulentemperatur: 318 K ; Säulendimension: $250 \times 2 \text{ mm}$; Eluent: $7,5 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$; Flussrate: $0,2 \text{ ml min}^{-1}$; Probenvolumen $20 \text{ }\mu\text{l}$.

Enantioselektivität. Als beteiligte Wechselwirkungen kommen Wasserstoffbrücken, Dipol-Dipol, π - π -, sterische und Inklusionskräfte in Frage.

Ein davon abweichendes Modell, das die Enantiomerentrennung während eines chromatographischen Prozesses aufgrund molekularer Interaktionen beschreibt [116], die prinzipiell in vier Schritten abläuft, wurde 1996 von *T. D. Booth* und *J. W. Wainer* entwickelt (vgl. Abbildung 7.11). Der erste

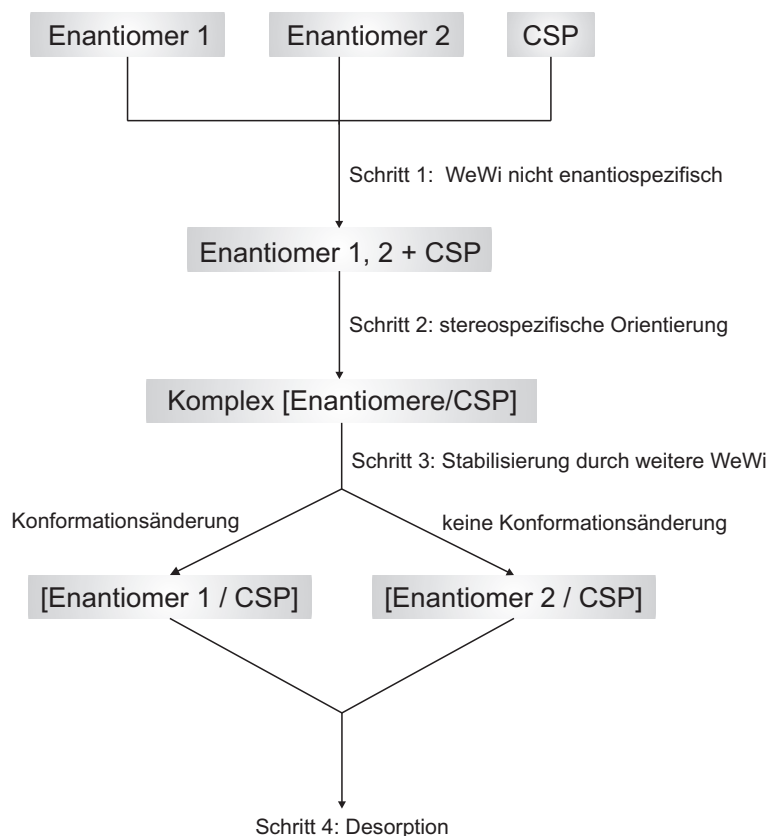


Abbildung 7.11: Schematische Darstellung des von *Booth* und *Wainer* entwickelten Modells zur Beschreibung molekularer Interaktionen während eines enantioselektiven chromatographischen Prozesses nach [116].

Schritt stellt eine nicht enantiospezifische Wechselwirkung dar, die retentionsbestimmend ist. Dies wäre im Fall einer ionischen chiralen stationären Phase eine elektrostatische Interaktion, die eine räumliche Annäherung zwischen Analyt und funktioneller Gruppe einleitet. Der nächste Schritt ist bereits stereospezifisch, denn hier erfolgt die konformative Orientierung des Analyten zur selektierenden Gruppe. Durch zusätzlich auftretende Wechselwirkungen erfolgt dann im dritten Schritt eine gewisse Stabilisierung dieses Komplexes. Die anschließende Desorption beendet den enantioselektiven Vorgang.

Unter Berücksichtigung dieses Modells wird deutlich, dass die Schritte zwei und drei im hier untersuchten Fall nicht oder nur unzureichend stattfinden. Aufgrund der Tatsache, dass die Analytionen von der stationären Phase retardiert werden, ist der erste Schritt, eine elektrostatische Wechselwir-

kung zwischen Analyt und funktioneller Gruppe, garantiert. Im weiteren Verlauf des Prozesses bleibt nun entweder die konformative Orientierung der untersuchten Enantiomerenpaare von Malat und Tartarat zur VB-ALA-Gruppe gänzlich aus oder die nachfolgende Stabilisierung ist aufgrund mangelnder Interaktionen unzulänglich, sodass eine Trennung der Enantiomere nicht ermöglicht wird. Eine konformative Adaption kann, wie bereits erwähnt, durch sterisch anspruchsvollere Moleküleinheiten in der funktionellen Gruppe erwirkt werden. Eine Stabilisierung des Komplexes kann beispielsweise durch Wasserstoffbrückenbindungen herbeigeführt werden. Im Falle des Monomers VB-ALA steht lediglich das Sauerstoffatom der OH-Gruppe zur Ausbildung einer derartigen Bindung zur Verfügung. Durch die Einführung weiterer Hydroxygruppen kann der Beitrag der Wasserstoffbrücken zur Stabilisierung potenziert und so die Wahrscheinlichkeit einer enantioselektiven Trennung gesteigert werden.

7.3 N-Vinylbenzyl-N,N,N-triethanolammoniumchlorid/iodid (VB-TEA)

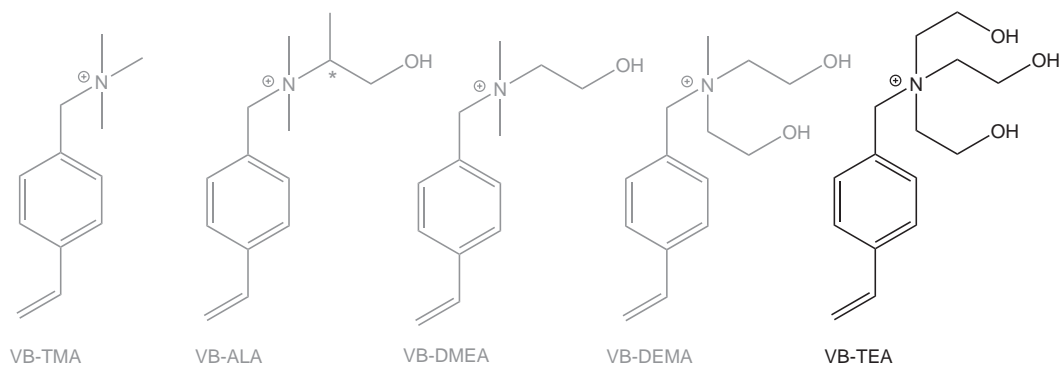


Abbildung 7.12: VB-TEA und alternative, zur Herstellung ppropfpolymerisierter Anionenaustauscher geeignete Styrolderivate.

Das Styrolderivat VB-TEA zeichnet sich im Vergleich zu den übrigen bisher betrachteten ionischen Monomeren aufgrund seiner erhöhten Anzahl an Hydroxygruppen durch eine äußerst hohe Polarität und damit durch eine starke Hydrophilie aus. Der positiv geladene Stickstoff ist mit drei Ethanolgruppen substituiert, sodass eine symmetrische Anordnung resultiert, die für eine räumlich gleichmäßige Hydrophilie des Kations sorgt. Da die Hydratation einer Austauscherfunktion mit ihrer Polarität korreliert, ergibt sich für VB-TEA eine verhältnismäßig starke Hydratation, die nicht nur die Affinität von Hydroxidionen bei Verwendung eines solchen Elutionsmittels (Hydroxidselektivität), sondern ebenfalls die Affinität der Analytione zur stationären Phase beeinflusst. Die hydratisierten OH-Ionen wechselwirken verstärkt mit einer stationären Phase, die eine ausgeprägte Hydratation aufweist. Dies erhöht die Elutionskraft eines Hydroxideluents [58, 59]. Bei einem Vergleich der chromatographischen Eigenschaften von Anionenaustauschern, die aus der Funktionalisierung nach EVO hervorgingen, fand *Raskop* eine Retenzionszunahme der multivalenten Anionen mit steigender Polarität der funktionellen Gruppe. Die Untersuchung beschränkte sich auf die Styrolderivate VB-EDMA, VB-DMEA und VB-DEMA, da VB-TEA unter analogen Synthesebedingungen nicht isoliert werden konnte. Die Anionen, Sulfat und Phosphat, wurden durch die mit VB-DEMA funktionalisierte stationäre Phase am stärksten retardiert, sodass sich in diesem Fall unter Verwendung von Natriumcarbonat als Elutionsmittel eine Retenzionsreihenfolge für divalente und leicht polarisierbare Anionen von $\text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{PO}_4^{3-} < \text{SO}_4^{2-}$ ergab. Im Einklang mit der Theorie der Hydratation funktioneller Gruppen wäre zwar für VB-TEA eine analoge Retenzionsreihenfolge zu erwarten, jedoch mit einer deutlich verstärkten Wechselwirkung zwischen höherwertigen Anionen und der polaren Phase und demnach mit einer späteren Elution dieser Analyten. Da auch die leicht polarisierbaren Anionen wie Bromid, Nitrat oder Perchlorat sehr sensitiv auf Hydratationsänderungen ansprechen, sollten diese bei

der Interaktion mit einer durch VB-TEA gleichmäßig belegten Trägermaterialoberfläche weniger zu einem Signaltailing neigen. Um nun die faktischen Trenneigenschaften eines VB-TEA-Austauschers zu untersuchen und diese mit den Eigenschaften der weniger polaren Varianten in Relation zu setzen, sollte eine Synthese entwickelt werden, die es erlaubt, das Monomer als Salz zu isolieren und das aufgereinigte Styrolderivat anschließend in einer Funktionalisierung gemäß der EVO-Methode einzusetzen.

7.3.1 Synthese des Styrolderivates VB-TEA

Im Gegensatz zu den übrigen ionischen Monomeren ist im Falle des VB-TEA der direkte Umsatz von Vinylbenzylchlorid mit dem entsprechenden Amin über eine einfache nukleophile Substitution nicht möglich. Der Stickstoff des Triethanolamins ist nicht hinreichend nukleophil, um die Abgangsgruppe Chlorid aus Vinylbenzylchlorid zu verdrängen und so eine erfolgreiche Substitution zu gewährleisten. Die Umwandlung von VBC in Vinylbenzyljodid (VBI) über eine Finkelstein-Reaktion ermöglicht hingegen die anschließende Substitution durch Triethanolamin, da Iodid die bessere Abgangsgruppe ist. *T. Gründling* entwickelte in seiner Diplomarbeit eine Eintopfreaktion, aus der VB-TEA als Chloridsalz hervorging. Eine Isolierung des ionischen Monomers war jedoch auch auf diesem Weg nicht möglich [117]. Die Synthese beinhaltet eine Finkelstein-Reaktion, durch die das reaktivere VBI generiert wurde, gefolgt von der nukleophilen Substitution durch Triethanolamin und einem anschließenden Ionenaustausch. Dazu wurde ein mit Chloridionen beladener stark basischer Anionenaustauscher verwendet, der die Iodidionen des gebildeten VB-TEA-I durch Chloridionen ersetzt. Abbildung 7.13 zeigt die Eintopfreaktion zur Synthese des Monomers VB-TEA-Cl.

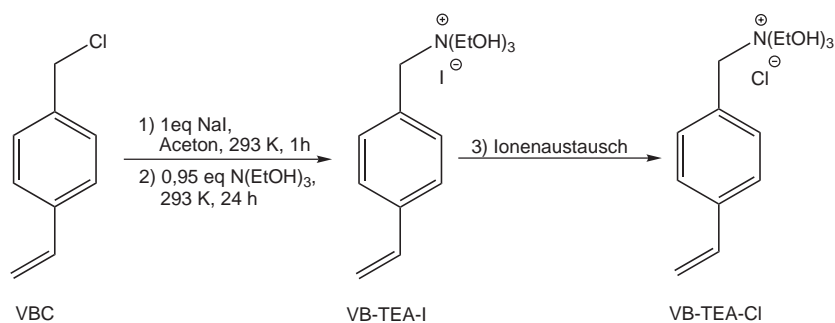


Abbildung 7.13: Eintopfreaktion nach *Gründling* mit einem nachgeschalteten Ionenaustauschschritt zur Synthese des ionischen Monomers VB-TEA-Cl.

Da allerdings der Einsatz einer nicht aufgereinigten Monomerlösung zu unerwünschten Nebenreaktionen während der Funktionalisierung führen kann, sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine alternative Syntheseroute entwickelt werden, die das Styrolderivat in Form eines reinen und lagerstabilen Feststoffes zugänglich macht. Als Basis diente hier die Eintopfreaktion nach *Gründling*, deren

Reaktionsführung sukzessive modifiziert wurde.

Um nicht abreagierte Mengen VBC aus der Reaktionslösung zu entfernen, wurde das gebildete Vinylbenzyljodid zunächst isoliert und aufgereinigt, bevor es in einer zweiten, separaten Synthesestufe über die nukleophile Substitution durch das Amin umgesetzt wurde. Die S_N -Reaktion wurde in Ethylacetat bei einer Reaktionstemperatur von 353 K durchgeführt, der anschließende Ionenaustausch hingegen unverändert vorgenommen. Die Reaktion zeigte jedoch auch unter diesen veränderten Bedingungen nicht das gewünschte Ergebnis. Die Synthese führte lediglich zu einem gelförmigen Monomer, was die Handhabung des Styrolderivates massiv beeinträchtigte. Daraufhin wurde das Iodidsalz des VB-TEA nach erfolgter nukleophiler Substitution ohne einen weiteren Austausch des Gegenions isoliert. Durch die Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel, das in der Literatur zur Darstellung quartärer Ammoniumionen empfohlen wird [74], konnte die Produktausbeute von 20% auf 84% gesteigert werden. In Abbildung 7.14 ist die zweistufige Synthese des Monomers VB-TEA-I dargestellt.

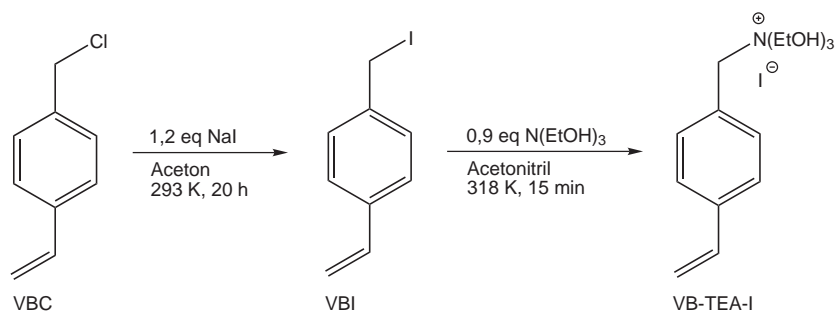


Abbildung 7.14: Im Rahmen der vorliegenden Dissertation entwickelte zweistufige Synthese des ionischen Monomers VB-TEA-I.

Mit Hilfe dieser Synthese konnte das Iodidsalz des Monomers VB-TEA in kristalliner Form isoliert werden. Abbildung 7.15 zeigt die Kristallstruktur des VB-TEA-I, deren Messung und Bestimmung durch *Harms* und *Massa* von der Serviceabteilung Kristallstrukturanalyse des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt wurde. Die kristallographischen Daten sowie die Anordnung des Ions in der Elementarzelle befinden sich im Anhang.

7.3.2 Chromatographische Eigenschaften ppropfpolymerisierter Anionenaustauscher mit VB-TEA-Funktionalität

Zur Anwendung in der EVO-Methode wurde das Monomer VB-TEA-I gemäß der oben beschriebenen zweistufigen Synthese hergestellt. Die Synthesevorschrift des Vorläufers Vinylbenzyljodid sowie die darauf aufbauende Stufe zu VB-TEA-I sind in den Abschnitten 10.4.3 und 10.4.4 auf den Seiten 266 und 267 detailliert erläutert. Da, wie in Abschnitt 6.2.3 bereits erwähnt, der Einsatz von Oxoradikalstartern in Verbindung mit dem leicht oxidierbaren Gegenion Iodid zu einer unerwünschten

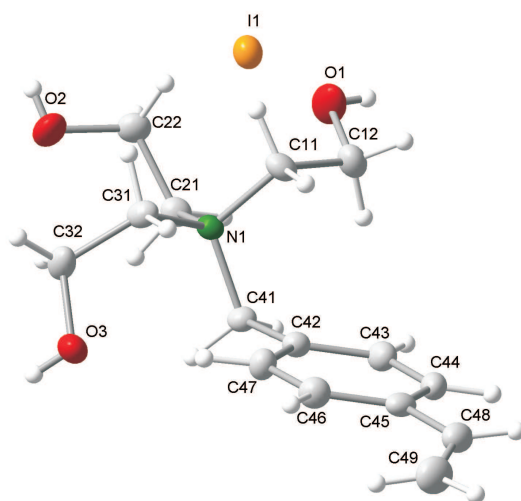


Abbildung 7.15: Mit Hilfe der Visualisierungssoftware *Diamond* dargestellte Kristallstruktur des erhaltenen ionischen Monomers VB-TEA-I.

Nebenreaktion führt, ist für die Funktionalisierung mit diesem Styrolderivat die Verwendung alternativer, nicht redoxaktiver Initiatoren erforderlich. Durch die im Rahmen des Radikalstarterscreenings genutzten Azoradikalstarter 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) und AIBN wird eine Oxidation des Iodids zu elementarem Iod während der radikalischen Polymerisation verhindert, sodass die Funktionalisierung nicht beeinflusst wird. Somit wurden jeweils zwei Anionenaustauscher unter Verwendung der beiden Azoinitiatoren hergestellt und diese bezüglich ihrer Trenneigenschaften miteinander verglichen. Die Synthesebedingungen waren bis auf die eingesetzten PS/DVB- und Radikalstartermengen mit den Reaktionsbedingungen der Standard-EVO-Methode identisch. Die Funktionalisierungen wurden einmal durchgeführt und jeweils eine entsprechende Trennsäule generiert. Um möglichst hinreichende Austauschkapazitäten zu erhalten, wurde die Menge an Trägermaterial von 3,0 g auf 2,5 g reduziert und in Bezug auf die eingesetzte Stoffmenge an Monomer 0,7 eq 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) zugesetzt. Unter diesen Bedingungen wurde bei den Untersuchungen zum Einfluss der Initiatormenge (vgl. Abschnitt 6.2.3 auf Seite 139) eine im Bereich der maximal zu erreichenden Anionenaustauschkapazitäten erzielt. Für den Einsatz von AIBN ist ein derartiger Wertebereich nicht bekannt, sodass hier 1,0 eq AIBN eingesetzt wurde, was dem Maximum an erhaltener Austauschkapazität unter Verwendung von 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) entspricht. Die Synthesebedingungen beider Funktionalisierungen sind in Tabelle 7.3 aufgelistet.

Die Trennsäulen wurden zum Vergleich in der Ionenchromatographie eingesetzt. Als Analyten dienten die Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat, Sulfat und Phosphat, die in einem 7er Mix zu je 10 mg l^{-1} enthalten waren. Die Messungen wurden jeweils zehnfach durchgeführt.

Tabelle 7.3: Synthesebedingungen der Funktionalisierungen von PS/DVB-Trägerharzen mit dem Monomer VB-TEA-I unter Verwendung der Azoradikalstarter AIBN und 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) (Valeri).

| | | |
|---------------------------------|--------------|--------------|
| Bezeichnung _{Synthese} | EVO-Valeri | EVO-AIBN |
| Bezeichnung _{Säule} | DV090424-1A2 | DV090908-1A1 |
| PS/DVB Charge | P081007A7sta | P081007A7sta |
| Menge / g | 2,5 | 2,5 |
| Monomer | VB-TEA-I | VB-TEA-I |
| $n_{Monomer}$ / mmol | 1,46 | 1,46 |
| Wasser/Ethanol / ml | 80/20 | 80/20 |
| Initiator | Valeri | AIBN |
| $n_{Initiator}$ / mmol | 1,0 | 1,46 |
| Reaktionstemp. / K | 343 | 343 |
| Reaktionszeit / min | 240 | 240 |

Abbildung 7.16 zeigt die Resultate dieser unter identischen Messbedingungen erfolgten Charakterisierungen als Chromatogramme der Trennungen ausgewählter Anionen. Zur Trennung der Anionen können prinzipiell beide Anionenaustauscher herangezogen werden, jedoch unterscheiden sich die stationären Phasen deutlich in ihren Austauschkapazitäten. Während die Separation auf der Säule DV090424-1A2, die unter Verwendung von Valeriansäure als Initiator hergestellt wurde, innerhalb von 20 Minuten stattfindet, ist die Trennung auf dem AIBN-Austauscher erst nach rund 40 Minuten abgeschlossen. Aufgrund der unterschiedlich eingesetzten Mengen an Radikalstarter, die nicht unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Zerfallskonstanten von AIBN und 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) im vorliegenden Lösungsmittelgemisch ermittelt wurden, ist hier jedoch kein direkter Vergleich der erhaltenen Anionenaustauschkapazitäten zulässig. In beiden Fällen sind die Fluorid- und Totvolumensignale hinreichend voneinander aufgelöst, was für die Hydrophilie der stationären Phasen spricht. Fluorid besitzt eine vergleichsweise große Hydrathülle und hält sich deshalb bevorzugt in der wässrigen Phase auf, sodass die Wechselwirkung des Anions mit der stationären Phase üblicherweise sehr gering ist. Daraus resultiert eine sehr kurze Retentionszeit, die sich in manchen Fällen nicht von der des Totvolumensignals unterscheidet. Dies geschieht primär dann, wenn die stationäre Phase nicht über eine ausreichende Hydrophilie verfügt, die eine Interaktion mit Fluorid verstärken würde.

Da die Pfropfpolymerisation nach der EVO-Methode zur kovalenten Bindung von polyionischen Ketten am Trägermaterial führt, weisen die auf diese Art hergestellten Austauscher eine starke Hydrophilie auf, die unter Verwendung von VB-TEA als funktionelle Gruppe weiter gesteigert wird. Beide Säulen eignen sich sowohl zur qualitativen Bestimmung als auch zur Quantifizierung von Fluorid. Des Weiteren fällt auf, dass wie erwartet die Anionen Sulfat und Phosphat - Letzteres liegt unter den



Abbildung 7.16: Chromatogramme der Trennung von sieben anorganischen Anionen auf zwei mit VB-TEA-I funktionalisierten PS/DVB-Copolymeren. Die Initiierung der radikalischen Pfpolymerisation erfolgte durch 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) (links: Säule DV090424-1A2) und AIBN (rechts: Säule DV090908-1A1). Säulentemperatur: 318 K; Säulendimension: 100 x 4 mm; Eluent: 3,5 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml min⁻¹; Probenvolumen 20 µl; Analyten: 7er Mix (je 10 mg l⁻¹) der Anionen Fluorid (1), Chlorid (2), Nitrit (3), Bromid (4), Nitrat (5), Sulfat (6), Phosphat (7).

vorliegenden chromatographischen Bedingungen ebenfalls in divalenter Form als Hydrogenphosphat vor - im Vergleich zu den übrigen Analytionen stärker zurückgehalten werden. Phosphat erfährt an beiden stationären Phasen eine besonders hohe Retention. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der zu Beginn des Kapitels beschriebenen Theorie der Polarität bzw. Hydratation von funktionellen Gruppen. Bedingt durch die hohe Polarität des VB-TEA ergibt sich für eine funktionalisierte stationäre Phase dieses Typs eine starke Hydratisierung. Diese Hydrathülle ist für eine verstärkte Interaktion zwischen stationärer Phase und den sehr hydrophilen divalenten Anionen verantwortlich, sodass sich eine Retentionsreihenfolge von F⁻ < Cl⁻ < NO₂⁻ < Br⁻ < NO₃⁻ < SO₄²⁻ < PO₄³⁻ ergibt.

Zum Vergleich sind die wichtigsten chromatographischen Parameter der beiden Trennsäulen in Tabelle 7.4 zusammengefasst. Die aufgelisteten Kenngrößen resultieren aus zehn Wiederholmessungen (n = 10). Die Standardabweichungen der Kenngrößen sind für beide betrachteten Anionenaustauscher vergleichbar und daher an dieser Stelle exemplarisch für alle im Rahmen dieser Arbeit analog durchgeführten Säulencharakterisierungen angegeben.

Tabelle 7.4: Chromatographische Parameter anorganischer Anionen auf den Säulen DV090424-1A2 und DV090908-1A1. Säulentemperatur: 318 K; Säulendimension: 100 x 4 mm; Eluent: 3,5 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml min⁻¹; Probenvolumen 20 μl. Die chromatographischen Kenngrößen resultieren aus zehn Wiederholmessungen (n = 10). Die angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die Resultate der Wiederholmessungen.

| DV090424-1A2 (Valeri) | F ⁻ | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
|--|----------------|-----------------|------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Retentionsfaktor k' | 0,50 | 1,32 | 2,06 | 3,44 | 4,50 | 8,27 | 16,44 |
| SD (k') | 0,02 | 0,05 | 0,09 | 0,08 | 0,16 | 0,21 | 0,33 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 0,38 | 1,00 | 1,55 | 2,60 | 3,40 | 6,24 | 12,42 |
| SD (α (Cl ⁻)) | 0,01 | 0,00 | 0,04 | 0,06 | 0,04 | 0,13 | 0,38 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 11700 | 26600 | 22400 | 23700 | 14700 | 42700 | 35500 |
| SD (TP m ⁻¹) | 389 | 668 | 675 | 661 | 896 | 397 | 671 |
| Asymmetriefaktor T | 1,59 | 1,43 | 1,60 | 1,70 | 2,48 | 1,06 | 1,06 |
| SD (T) | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,09 | 0,01 | 0,08 |
| DV090908-1A1 (AIBN) | F ⁻ | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Retentionsfaktor k' | 0,70 | 2,24 | 4,10 | 6,94 | 10,68 | 14,19 | 31,17 |
| SD (k') | 0,01 | 0,08 | 0,09 | 0,09 | 0,17 | 0,20 | 0,30 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 0,31 | 1,00 | 1,83 | 3,09 | 4,76 | 6,33 | 13,91 |
| SD (α (Cl ⁻)) | 0,01 | 0,00 | 0,05 | 0,13 | 0,21 | 0,22 | 0,46 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 13000 | 21300 | 14100 | 11000 | 7800 | 31200 | 21800 |
| SD (TP m ⁻¹) | 287 | 648 | 453 | 599 | 502 | 384 | 695 |
| Asymmetriefaktor T | 1,40 | 1,18 | 1,56 | 1,94 | 2,24 | 0,86 | 0,78 |
| SD (T) | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,05 | 0,01 | 0,01 |

Unter den gewählten chromatographischen Bedingungen konnten mit der Säule DV090424-1A2 höhere Trennleistungen erzielt werden als mit dem Austauscher auf Basis von AIBN (vgl. Abbildung 7.17). Die Effizienzen der beiden Säulen liegen in einem Bereich zwischen 7800 und 42700 Böden pro Meter. Da die Funktionalisierungen sowie die anschließende ionenchromatographische Charakterisierung hier ausschließlich zu Vergleichszwecken durchgeführt wurden, ist es möglich, die erreichten Trennleistungen durch Anpassen der Syntheseparameter und der chromatographischen Bedingungen weiter zu optimieren. Die Asymmetriefaktoren für Bromid und Nitrat liegen deutlich über 1,0. Demnach zeigen die Anionen auf beiden Trennsäulen ein ausgeprägtes Signaltailing. Besonders die Faktoren für Nitrat übersteigen mit Werten von 2,24 und 2,48 den für oberflächenfunktionalisierte Anionenaustauscher akzeptablen Bereich. Da jedoch Phosphat auf beiden VB-TEA-Anionenaustauschern besonders stark retardiert wird, können die chemisch-physikalischen Eigenschaften der funktionellen Gruppe als Ursache für die auftretenden Adsorptionswechselwirkungen der beiden polarisierbaren Anionen ausgeschlossen werden. Die Gründe hierfür liegen vermutlich in der Belegungsart bzw. in der Dichte der Belegung des Trägers mit funktionellen Gruppen. Die

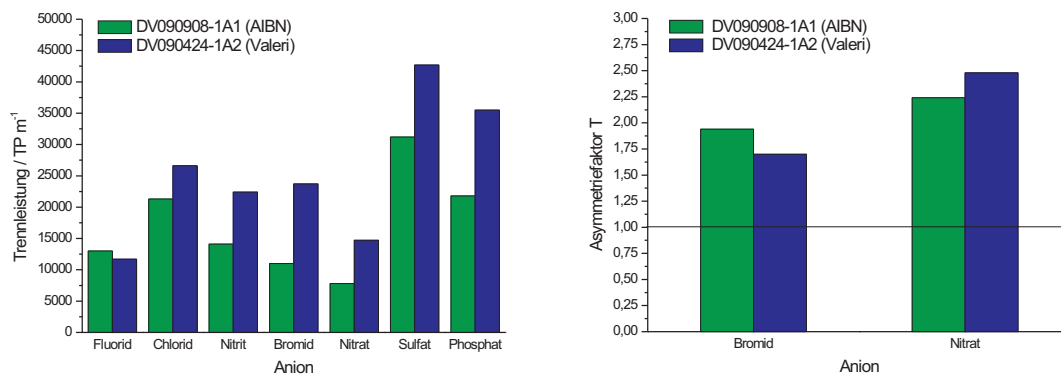


Abbildung 7.17: Vergleich der Säulen DV090424-1A2 und DV090908-1A1 im Hinblick auf die Trennleistungen und relevanten Asymmetriefaktoren der untersuchten Anionen. Die Austauscher wurden unter Verwendung von 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) und AIBN mit dem Monomer VB-TEA-I funktionalisiert.

Adsorptionseffekte, die zu einem Tailing der Signale führen, sind unmittelbar mit der lokalen Anionenaustauschkapazität (Q_{lokal}) verbunden. Für oberflächenfunktionalisierte Anionenaustauscher, die mit Hilfe der EVO-Methode hergestellt wurden, sind bislang keine Daten über Q_{lokal} bekannt. D. P. Lee stellte allerdings fest, dass bei der Aminierung eines PS/DVB-Copolymers (PRP-X100) nur jeder siebte aromatische Ring tatsächlich funktionalisiert wird [118]. Die nicht funktionalisierten Anteile des Polymers sind nach wie vor stark hydrophob, sodass der Reversed-Phase-Charakter des Materials in den betreffenden Zonen erhalten bleibt. Dies führt zwangsläufig zu Adsorptionseffekten bei einer ionenchromatographischen Trennung. Bei der Pfpfropfpolymerisation nach der EVO-Methode kommt es zum Kettenwachstum ionischer funktioneller Gruppen am Träger. Je nach Polymerisationsgrad der sich bildenden Monomerketten können diese aufgrund ihrer Sterik eine weitere Bindung von Monomeren an noch vorhandenen freien Doppelbindungen des PS/DVB-Copolymers verhindern, sodass die Polymerisation bevorzugt an den aktiven Enden der Monomerketten fortgeführt wird. Infolgedessen bleibt ein Teil des aromatischen Netzwerkes unfunktionalisiert, was zu Adsorptionseffekten der leicht polarisierbaren Anionen führt und sich im beobachteten Tailing der Bromid- und Nitratsignale äußert. Der Auslöser für das auftretende Peaktailing ist letztlich im eigentlichen Verfahren der EVO-Funktionalisierung zu suchen.

Um auszuschließen, dass es während der Funktionalisierung unter Verwendung des Initiators 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) zur Adsorption polykationischer Ketten aus Einheiten von funktionellen Gruppen kam, die möglicherweise die Trennleistung oder die Signalsymmetrien von Anionen auf dem erhaltenen Austauscher beeinträchtigen, wurde die Säule DV090424-1A2 mit 300 ml eines Aceton/Wasser-Gemisches 10/90 (v/v) gemäß der Vorschrift in Abschnitt 10.12.4 auf Seite 279

gespült. Nach erneutem Packen der Trennsäule erfolgte eine wiederholte ionenchromatographische Charakterisierung. Abbildung 7.18 zeigt die Chromatogramme sowie die Retentionsfaktoren für jedes untersuchte Anion vor und nach dem Spülschritt im Vergleich. Nach der Behandlung der Säule

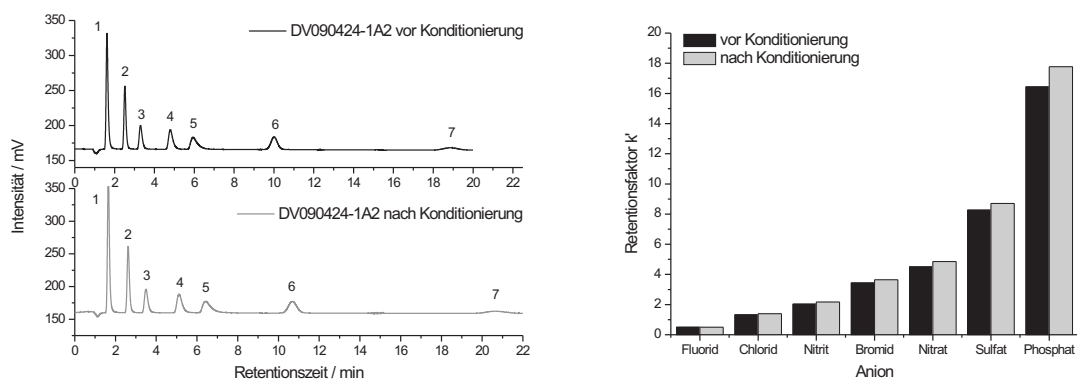


Abbildung 7.18: Vergleich der Chromatogramme und Retentionsfaktoren der Anionentrennung vor und nach der Konditionierungsphase auf der Säule DV090424-1A2. Säulentemperatur: 318 K; Säulendimension: 100 x 4 mm; Eluent: 3,5 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml min⁻¹; Probenvolumen 20 µl; Analyten: 7er Mix (je 10 mg l⁻¹) Fluorid (1), Chlorid (2), Nitrit (3), Bromid (4), Nitrat (5), Sulfat (6), Phosphat (7).

mit dem Lösungsmittel wurden für jedes untersuchte Anion minimal erhöhte Retentionsfaktoren erhalten. Demnach wurden während der Polymerisation keine ionischen Monomeranteile durch Adsorptionswechselwirkungen am Träger gebunden, die sich durch den Spülschritt hätten lösen können, was zu einem Verlust an Austauschkapazität geführt hätte. Die funktionellen Gruppen sind hier ausschließlich durch kovalente Bindung am PS/DVB-Träger immobilisiert. Die Änderung der Retentionsfaktoren ist nicht signifikant und kann eine Folge abweichender Toleranzen im Innendurchmesser der Säulenkörper sein. Bei einem Innendurchmesser von 4,0 mm betragen die Toleranzen bis zu ± 0,2 mm. Insofern ist es möglich, dass der mit dem konditionierten Austauschermaterial gefüllte Säulenkörper ein größeres Fassungsvermögen aufweist, was zu der beobachteten Zunahme an Austauschkapazität führt. Ferner konnte weder eine Optimierung der Signalsymmetrien von Bromid und Nitrat noch eine Verbesserung der Trennleistung für jedes untersuchte Anion erzielt werden (vgl. Abbildung 7.19). Bei den Trennleistungen wurde der gegenteilige Effekt bewirkt, während die Asymmetriefaktoren der leicht polarisierbaren Anionen konstant blieben.

Nach der erfolgreichen Funktionalisierung des Copolymers mit VB-TEA unter Einsatz des Initiators 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) konnte keine nachträgliche Optimierung der chromatographischen Parameter durch Spülen der Trennsäule mit Aceton/Wasser erzielt werden. Eine Aufwertung der Trennleistungen sowie der Signalsymmetrien kann jedoch möglicherweise durch eine Änderung des EVO-Verfahrens erzielt werden, die eine effizientere Funktionalisierung des Grundmaterials ge-

7 Synthese und Charakterisierung pfropfpolymerisierter Anionenaustauscher mit unterschiedlichen Funktionalitäten

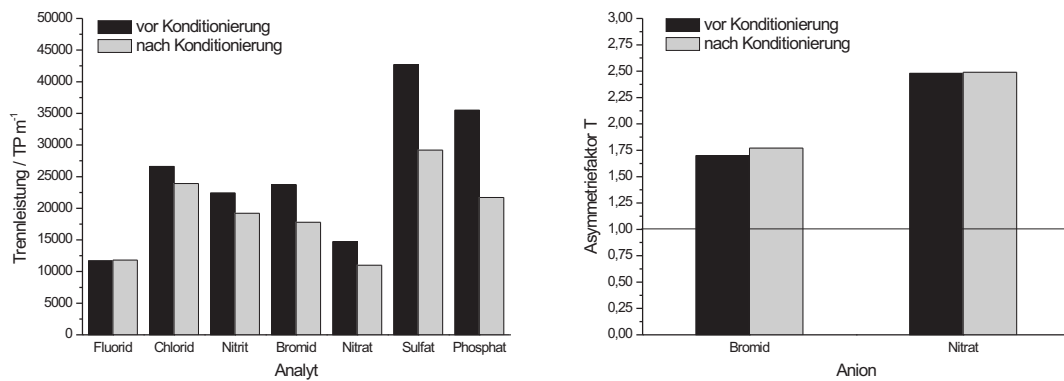


Abbildung 7.19: Vergleich der Trennleistungen und relevanten Asymmetriefaktoren vor und nach der Konditionierungsphase. Chromatographische Bedingungen: Säulentemperatur: 318 K; Säulendimension: 100 x 4 mm; Eluent: 3,5 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml min⁻¹; Probenvolumen 20 µl.

währleistet. Entsprechende Modifizierungen der Syntheseführung sind Gegenstand des Kapitels 7.4. Die betreffenden Untersuchungen wurden unter Verwendung der funktionellen Gruppe VB-DEMA realisiert.

7.4 N-Vinylbenzyl-N,N,N-diethanolmethylammoniumchlorid (VB-DEMA)

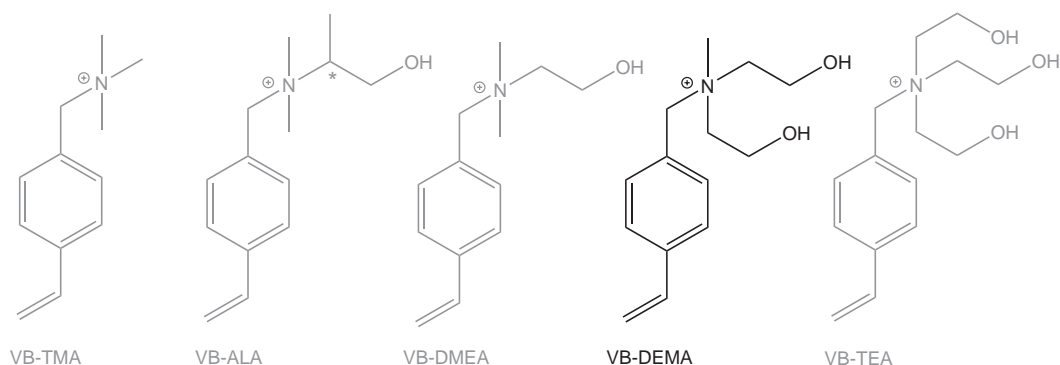


Abbildung 7.20: VB-DEMA und alternative, zur Herstellung pfropfpolymerisierter Anionenaustauscher geeignete Styrolderivate.

Raskop zeigte in seiner Dissertation einen Vergleich von Anionenaustauschern, die mit Hilfe der EVO-Methode mit strukturell unterschiedlichen Styrolderivaten funktionalisiert wurden. Dabei stellte sich heraus, dass die höchste Trennleistung für jedes untersuchte Anion sowie die niedrigsten Asymmetriefaktoren für Bromid und Nitrat mit VB-DEMA-Austauschern erzielt werden [9]. Es zeigte sich, dass VB-DEMA durch eine einfache nukleophile Substitution aus Vinylbenzylchlorid generierbar ist und dabei als ein kristalliner, lagerfähiger Feststoff anfällt. So zeichnete sich ab, dass die Synthese für eine Produktion im Industriemaßstab geeignet ist. Mit den damals gewonnenen Erkenntnissen begann die Entwicklung einer effizienten und heute kommerziell erhältlichen Anionentrennsäule, die insbesondere für die Separation von kleinen anorganischen Anionen eingesetzt wird.

Aufgrund der Tatsache, dass während des Entwicklungsprozesses der VB-DEMA-funktionalisierten Anionentrennsäule die Basis für die Funktionalisierungsmethode geschaffen sowie fundierte Kenntnisse über die chromatographischen Eigenschaften des Austauschers gewonnen wurden, dienten Austauscher mit VB-DEMA-Funktionalität für nahezu jede Untersuchung im Rahmen der vorliegenden Arbeit als Referenzsäulen. In diesem Abschnitt sollen chromatographische Eigenschaften, die auf die funktionelle Gruppe VB-DEMA zurückzuführen sind, mit den Charakteristiken weiterer ionischer Monomere verglichen werden. Ferner ist die Bestimmung ionenchromatographischer Parameter der im Zuge des Radikalstarterscreenings (vgl. Abschnitt 6.2.3) hergestellten Austauscher sowie die Modifizierung der Syntheseführung des EVO-Verfahrens Gegenstand dieses Kapitels.

7.4.1 Einfluss der funktionellen Gruppe

Da eine dem VB-DEMA analoge Synthese des Styrolderivates VB-TEA zu dieser Zeit nicht realisiert werden konnte, war der von *Raskop* angestellte Vergleich verschiedener Funktionalitäten auf die Monomere VB-EDMA, VB-DMEA und VB-DEMA begrenzt. Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurde eine Synthese entwickelt, die VB-TEA als Iodidsalz zugänglich macht. Der Transfer der EVO-Methode auf die Verwendung des VB-TEA-I sowie die hierzu erforderlichen Azoradikalstarter erfolgte problemlos, sodass Anionenaustauscher mit dieser Funktionalität generiert werden konnten. Aufgrund seiner Struktur verfügt VB-TEA über eine noch höhere Polarität als VB-DEMA, was, wie bereits erwähnt, zu einer leicht modifizierten Retentionsreihenfolge für kleine anorganischen Anionen führt. Um den Effekt in einem direkten Vergleich zu verdeutlichen und die Untersuchungen von *Raskop* in Bezug auf die Selektivitäten der Anionenaustauscher fortzuführen, wurde der Einfluss beider funktioneller Gruppen und der des Monomers VB-TMA erörtert. Dazu wurden drei mit Hilfe der EVO-Methode funktionalisierte Trennsäulen ausgewählt, die jeweils eine der genannten Austauschergruppen aufwiesen. Dabei muss beachtet werden, dass zwar die mit den Monomeren VB-TEA und VB-DEMA funktionalisierten Materialien eine ähnliche Austauschkapazität besitzen, jedoch der Austauscher mit TMA-Funktionalität eine größere Anzahl erreichbarer Austauscherplätze aufweist. Da die Austauschkapazität die Trennleistung eines Ionenaustauschers maßgeblich beeinflusst, ist der Vergleich von Materialien unterschiedlicher Kapazität hinsichtlich der Trenneffizienzen nicht zulässig. Allerdings soll hier nur der Einfluss auf die Selektivität, die sich in voneinander abweichenden Retentionsreihenfolgen für bestimmte Anionen widerspiegelt, verdeutlicht werden. Diese wird im Vergleich zu den Trenneffizienzen eines Austauschers weniger stark von der effektiven Austauschkapazität beeinflusst, sodass die divergierenden Austauschkapazitäten in diesem Fall vernachlässigt werden.

Die entsprechenden Anionentrennsäulen wurden alle unter identischen chromatographischen Bedingungen mit den üblichen anorganischen Anionen charakterisiert. Die entsprechenden Messungen wurden zehnfach ausgeführt. Abbildung 7.21 zeigt die für jeden Austauscher erhaltenen Chromatogramme, während in Tabelle 7.5 die für diese Untersuchung relevanten chromatographischen Parameter der einzelnen Trennsäulen aufgeführt sind.

Die Resultate der Ionenchromatographie zeigen, dass die unterschiedlichen Funktionalitäten zwar keinen Einfluss auf die Retention der monovalenten, wenig polarisierbaren Anionen haben, jedoch die Wechselwirkung der divalenten sowie der leicht polarisierbaren monovalenten Analytionen mit der stationären Phase maßgeblich von der Beschaffenheit der funktionellen Gruppe abhängt. Ein Vergleich der Selektivitätsfaktoren in Abbildung 7.22 verdeutlicht diesen Effekt.

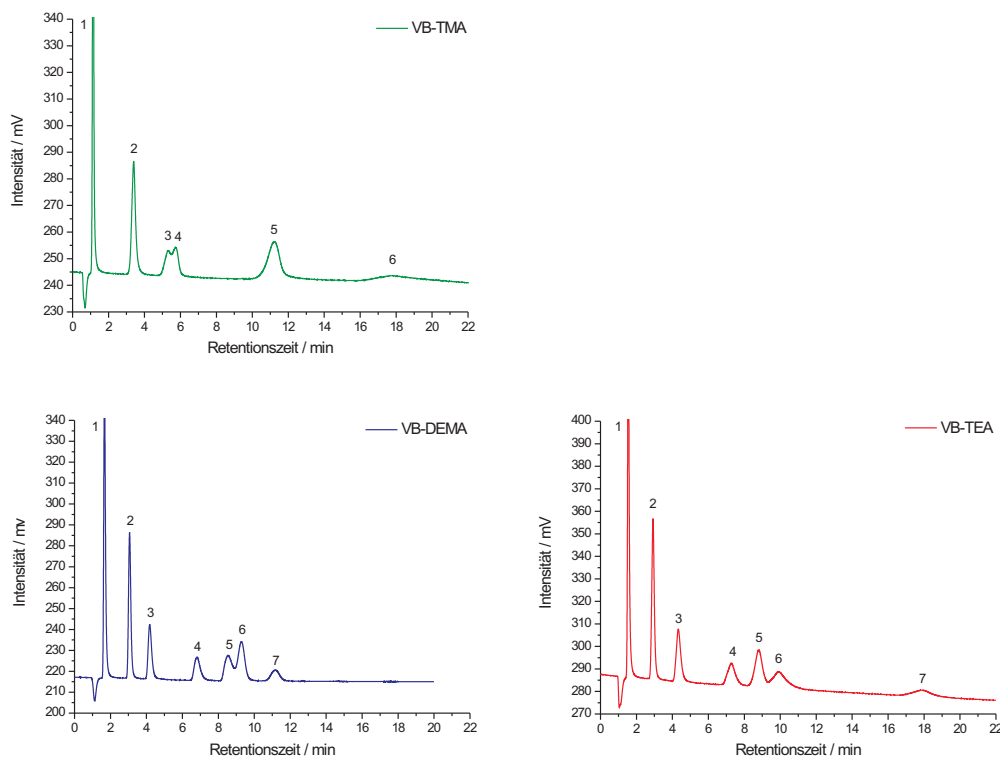


Abbildung 7.21: Trennung anorganischer Anionen auf drei Austauschern mit jeweils unterschiedlich polaren funktionellen Gruppen. Säulentemperatur: 318 K; Säulendimension: 100 x 4 mm; Eluent: 7,5 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml min⁻¹; Probenvolumen 20 µl; Analyten: 7er Mix (je 10 mg l⁻¹). Oben links: Trennsäule mit VB-TMA-Funktionalität, Fluorid (1), Chlorid (2), Nitrit (3), Phosphat (4), Bromid/Sulfat (5), Nitrat (6). Unten links: Trennsäule mit VB-DEMA-Funktionalität, Fluorid (1), Chlorid (2), Nitrit (3), Bromid (4), Nitrat (5), Sulfat (6), Phosphat (7). Unten rechts: Trennsäule mit VB-TEA-Funktionalität, Fluorid (1), Chlorid (2), Nitrit (3), Bromid (4), Sulfat (5), Nitrat (6), Phosphat (7).

Tabelle 7.5: Chromatographische Kenngrößen der unterschiedlich funktionalisierten Anionenaustauscher. Säulentemperatur: 318 K; Säulendimension: 100 x 4 mm; Eluent: 7,5 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml min⁻¹; Probenvolumen 20 µl. Die Charakterisierung der Säulen erfolgte mit dem Gemisch der Analyten. Wiederholmessungen (n = 10). Im Falle der auftretenden Koelutionen erfolgten Wiederholmessungen (n = 10) der jeweiligen Einzelstandards.

| VB-TMA (DV100301-1A2) | F ⁻ | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
|--|----------------|-----------------|------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Retentionszeit t _s / min | 0,44 | 2,7 | 4,62 | 10,53 | 18,12 | 10,53 | 5,03 |
| Retentionsfaktor k' | 0,63 | 3,86 | 6,6 | 15,04 | 25,89 | 15,04 | 7,19 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 0,16 | 1,00 | 1,71 | 3,9 | 6,71 | 3,9 | 1,86 |
| VB-DEMA (DV100312-1A1) | F ⁻ | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Retentionszeit t _s / min | 0,56 | 1,95 | 3,07 | 5,7 | 7,44 | 8,17 | 10,06 |
| Retentionsfaktor k' | 0,50 | 1,76 | 2,77 | 5,14 | 6,70 | 7,36 | 9,06 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 0,29 | 1,00 | 1,57 | 2,92 | 3,82 | 4,19 | 5,16 |
| VB-TEA (DV091215-1A1) | F ⁻ | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Retentionszeit t _s / min | 0,49 | 1,86 | 3,27 | 6,22 | 7,74 | 8,85 | 16,81 |
| Retentionsfaktor k' | 0,46 | 1,75 | 3,08 | 5,87 | 7,3 | 8,35 | 15,86 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 0,26 | 1,00 | 1,76 | 3,34 | 4,16 | 4,76 | 9,04 |

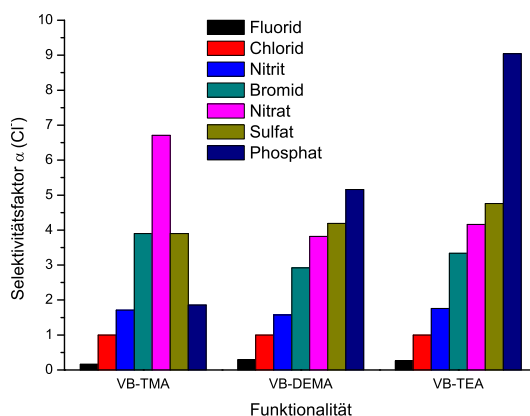


Abbildung 7.22: Einfluss der unterschiedlichen Funktionalitäten auf die Selektivität der erhaltenen Anionenaustauscher. Die ermittelten Selektivitätsfaktoren sind auf das Anion Chlorid normiert.

Die Selektivität der untersuchten Austauscher bezüglich der monovalenten Anionen Fluorid, Chlorid und Nitrit ist nahezu identisch, sodass diese Analyten auf jeder der drei Phasen in der Reihenfolge $F^- < Cl^- < NO_2^-$ retardiert werden. Die übrigen Ionen erfahren je nach Polarität der funktionellen Gruppen eine unterschiedlich starke Retention an den Austauschern. VB-TMA ist aufgrund seines Mangels an OH-Gruppen das unpolarste und damit die am geringsten hydratisierte Austauschergruppe. Die divalenten, hydrophilen Anionen können mit einer TMA-Phase nur sehr schlecht wechselwirken. Daraus resultiert eine verkürzte Retentionszeit, die insbesondere für Phosphat sehr stark ausgeprägt ist. Die leicht polarisierbaren Anionen sind weniger hydratisiert. Infolgedessen ergibt sich eine verstärkte Interaktion von Bromid und Nitrat mit der ebenfalls schwach hydratisierten Austauschergruppe. Dieser Effekt zeigt sich am Beispiel des Anions Nitrat, das von allen sieben Anionen als letztes aus der Säule eluiert, in verstärkter Form.

Aufgrund der Tatsache, dass sich die Retentionszeiten der divalenten Analytionen verkürzen, während die Retention der leicht polarisierbaren zunimmt, kommt es auf der untersuchten Trennsäule zu einer Koelution von Bromid und Sulfat, die jedoch durch Verwendung eines weniger stark konzentrierten Elutionsmittels verhindert werden kann. Für VB-EDMA, welches strukturell dem VB-TMA ähnelt und damit eine ebenso geringe Hydratisierung aufweist, wurden bei der Untersuchung von *Raskop* die gleichen Effekte beobachtet, sodass sich für beide stationäre Phasen eine identische Retentionsreihenfolge der sieben anorganischen Anionen ergibt.

Das Monomer VB-DEMA besitzt eine gesteigerte Polarität und ist demnach stärker hydratisiert als VB-TMA. Aus diesem Grund verbessert sich im Vergleich zu VB-TMA die Wechselwirkung der divalenten Anionen mit der Phase und Phosphat eluiert später, während die Interaktion mit Bromid und Nitrat abnimmt. Daraus resultiert für die genannten Analyten eine wie folgt geänderte Retentionsreihenfolge: $Br^- < NO_3^- < SO_4^{2-} < PO_4^{3-}$. Da VB-TEA über die größte Anzahl an OH-Gruppen und so über die höchste Polarität verfügt, ist die Wechselwirkung zwischen der stark hydrophilen Austauschergruppe und dem hydrophilen divalenten Anion Phosphat äußerst ausgeprägt. Dieses eluiert sehr spät im Vergleich zu allen übrigen Analyten. Die zusätzliche Hydroxygruppe des Monomers scheint jedoch auf die Retention von Bromid und Nitrat keinen Einfluss zu haben. Bei den Austauschern mit VB-DEMA und VB-TEA-Funktionalitäten werden keine Selektivitätsänderungen in Bezug auf die leicht polarisierbaren Anionen festgestellt. Aufgrund der hier beobachteten Effekte, stehen die Ergebnisse dieser Untersuchung im Einklang mit den Resultaten aus der von *Raskop* durchgeführten Versuchsreihe sowie den von *Slingsby* und *Pohl* gefundenen Einflüssen der Hydratisierung quartärer Ammoniumgruppen auf die Selektivitäten von Latexaustauschern.

7.4.2 Einfluss der Säulentemperatur und des Initiators

In Kapitel 6.2.3 wurde die Funktion des Initiators in der Grafftunktionalisierung eingehend erläutert. Ein Screeningverfahren zeigte, dass die Funktionalisierung nicht unbedingt den Einsatz wasserlös-

licher Radikalstarter erfordert. Unabhängig von den unterschiedlichen chemisch-physikalischen Eigenschaften konnte mit jedem der verwendeten Initiatoren eine erfolgreiche Funktionalisierung von PS/DVB-Copolymeren erzielt werden. Um den Einfluss des Initiators auf die Trenneigenschaften der Austauscher zu untersuchen, wurden Säulen aus dem Radikalstarterscreening und weitere Derivate, die durch Einsatz verschiedener Initiatoren hergestellt wurden, ausgewählt und in der Ionenchromatographie eingesetzt. Alle Austauscher wurden mit VB-DEMA funktionalisiert. Um einen Vergleich der Trennsäulen gewährleisten zu können, erfolgte eine Einteilung der Materialien in hoch- und niederkapazitive Anionenaustauscher. Damit zusätzliche Aussagen über die Temperaturabhängigkeit der Austauscher getroffen werden können, wurde die Bestimmung von sechs anorganischen Anionen bei jeweils unterschiedlichen Betriebstemperaturen der Trennsäulen durchgeführt (298 K, 308 K, 318 K), wobei die Charakterisierung innerhalb jeder Kapazitätsklasse unter identischen Bedingungen erfolgte.

Aufgrund der divergenten chemischen und physikalischen Eigenschaften der Initiatoren kann davon ausgegangen werden, dass die Pfpfropfpolymerisation unter Standardreaktionsbedingungen der EVO-Synthese jeweils andersartig erfolgt. Beim thermischen Zerfall bildet jeder Initiator andere Radikale, was zwangsläufig zu einer unterschiedlichen Initiierung der Polymerisation führt. Zudem ergeben sich aus den unterschiedlichen Zerfallskonstanten voneinander abweichende Reaktionskinetiken. Die Hydrophilie des Initiators spielt in Verbindung mit dem gewählten Lösungsmittel ebenfalls eine bedeutende Rolle (vgl. Abschnitt 6.2.4 auf Seite 144). Dabei ist die effektive Austauschkapazität sowohl von der Löslichkeit des Initiators als auch von der Polaritätsdifferenz zwischen flüssiger Phase und Trägermaterialphase abhängig, die durch das Verhältnis von Wasser zu Ethanol gesteuert werden kann. Die lokale Austauschkapazität der einzelnen Trennsäulen ist nicht bekannt, jedoch ist anzunehmen, dass die unterschiedlichen Funktionalisierungen bedingt durch die verschiedenartig ablaufenden Pfpfropfpolymerisationen zu jeweils variablen Regioselektivitäten und somit divergenten Belegungsdichten führen. Dieser Effekt sollte sich auf die Trenneigenschaften und insbesondere auf die Signalsymmetrie der leicht polarisierbaren Anionen auswirken.

In der HPLC und GC werden Temperatureffekte ausgenutzt, um Trennoptimierungen herbeizuführen. Während eine Temperaturerhöhung in der RP-HPLC ausschließlich zu verminderten Retentionszeiten führt, hat eine Änderung der Temperatur in der IC mehrere Konsequenzen. In der Anionenchromatographie sind unterschiedliche Gleichgewichte beteiligt, die allesamt eine Temperaturabhängigkeit zeigen. So hat die Temperatur nicht nur Einfluss auf die Selektivität von Anionen, sondern kann ebenfalls Signalformen sowie die Trenneffizienzen beeinflussen. *Hatsis* und *Lucy* konnten temperaturbedingte Selektivitätsänderungen einiger Anionen auf den Trennsäulen IonPac AS11 und IonPac AS14 der Firma Dionex (Sunnyvale, USA) feststellen [119]. Die Änderung der Betriebstemperatur von 300 K auf 333 K zeigte jedoch, dass die Selektivität der untersuchten Anionen nicht gleichermaßen beeinflusst wird. Daraus ergab sich eine Einteilung der Analyten in drei Gruppen: Schwach retardierte monovalente Anionen (Iodat, Bromat, Nitrit, Bromid, Nitrat), stark retardierte monovalente Anionen (Iodid,

Thocyanat, Perchlorat) und multivalente Anionen (Sulfat, Oxalat, Phosphat, Thiosulfat). Bei 333 K wurde für die schwach retardierten Analytionen entweder eine Abnahme oder eine Zunahme der Retention beobachtet, für die stark retardierten Analyten wurden verminderte Retentionszeiten festgestellt, während eine Temperaturerhöhung für die multivalenten Ionen grundsätzlich zu verlängerten Retentionszeiten führte. *Dybczyński* und *Kulisa* untersuchten Temperatureffekte und die damit einhergehende Stabilität der Latexaustauscher IonPac AS9SC und IonPac AS5 [120]. Sie stellten neben Selektivitätsänderungen auch einen Einfluss der Temperatur auf die theoretischen Böden der beiden Trennsäulen fest. *Raskop* untersuchte in seiner Arbeit erstmals die Auswirkung der Betriebstemperatur auf einen EVO-Anionenaustauscher. Dabei wurde die Trennsäule mit EDMA-Funktionalität in einem Temperaturbereich zwischen 303 K bis 343 K betrieben. Mit steigender Temperatur wurde lediglich für Bromid und Nitrat eine Verringerung der Retentionszeiten beobachtet, während die Retentionszeiten der übrigen Anionen nahezu konstant blieben. Weiterhin wurde für alle Analytionen bis auf Sulfat und Nitrit eine verminderte Trennleistung festgestellt. Die Signalsymmetrien der untersuchten Anionen konnten durch die Temperatur nicht beeinflusst werden. Diese Ergebnisse sind jedoch nicht auf alle Funktionalitäten der EVO-Austauscher übertragbar. *Bierschenk* zeigte in seiner Diplomarbeit, dass die Struktur der Austauschergruppen einen maßgeblichen Einfluss auf die resultierenden Temperatureffekte besitzt [121]. Untersucht wurden primär durch die EVO-Methode funktionalisierte Anionenaustauscher mit unterschiedlichen Funktionalitäten, die bei struktureller Ähnlichkeit auch ähnliche Adsorptionenthalpien aufwiesen, was sich insbesondere in den Signalsymmetrien der Anionen widerspiegelte. Der Einfluss der Temperatur auf EVO-Anionenaustauscher, die durch den Einsatz variabler Initiatorer hergestellt wurden, ist bislang nicht bekannt. Die Untersuchungen im vorliegenden Abschnitt sollen Aufschluss über mögliche Temperatureffekte der unterschiedlich hergestellten Trennsäulen geben sowie den Einfluss des Radikalstarters auf die Trennleistungen und Signalsymmetrien bei der jeweils optimalen Betriebstemperatur darstellen.

Tabelle 7.6 zeigt eine Übersicht der untersuchten niederkapazitiven ($40 - 50 \mu\text{equiv Säule}^{-1}$) und hochkapazitiven ($80 \text{ bis } 105 \mu\text{equiv Säule}^{-1}$) Anionentrennsäulen. Die Säulen stammen aus verschiedenen Funktionalisierungsreaktionen die im Rahmen der Arbeit zur Untersuchung der Pfropf-Methode durchgeführt wurden. Die niederkapazitiven Trennsäulen wurden mit $3,5 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ als Elutionsmittel betrieben, während die Charakterisierung der hochkapazitiven Austauscher mit $7,5 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ erfolgte. Die für die niederkapazitiven Anionenaustauscher bei der jeweiligen Temperatur erhaltenen chromatographischen Kenngrößen sind in den Tabellen 7.7, 7.8, 7.9 und 7.10 aufgelistet. Die entsprechenden Kenngrößen für die Anionen Chlorid, Nitrit, Bromid und Nitrat wurden aus Chromatogrammen ermittelt, die aus Trennungen eines Gemisches der Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat, Sulfat und Phosphat (jeweils 10 mg l^{-1}) resultierten. Aufgrund häufig auftretender Koelutionen von Sulfat und Phosphat wurden die Parameter für diese Anionen aus den jeweiligen Einzelstandards (jeweils 10 mg l^{-1}) bestimmt. Der Mittelwert aus fünf Messungen für jede Säulentemperatur lieferte die angegebenen chromatographischen Kenngrößen. Die einzelnen

Tabelle 7.6: Einteilung der für die Untersuchung ausgewählten Anionentrennsäulen mit DEMA-Funktionalität in zwei Kapazitätsklassen.

| Niederkapazitive Trennsäulen | | | | |
|--|------------|-------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| Bezeichnung _{Säule} | 2106-A-BPO | 2206-A-DDO | KPS-15 | 0507-A-H ₂ O ₂ |
| Initiator | BPO | DDO | KPS | H ₂ O ₂ |
| Kapazität / $\mu\text{equiv Säule}^{-1}$ | 44 | 46 | 40 | 49 |
| Hochkapazitive Trennsäulen | | | | |
| Bezeichnung _{Säule} | KPS-16 | 2506-A-AIBN | H ₂ O ₂ -1 | Valeri-1 |
| Initiator | KPS | AIBN | H ₂ O ₂ | Valeri |
| Kapazität / $\mu\text{equiv Säule}^{-1}$ | 100 | 105 | 81 | 96 |

Datenpunkte in den folgenden graphischen Darstellungen sind zum Zweck der Illustration mit einer schwach angedeuteten Linie verbunden um die gefundenen Abhängigkeiten anzudeuten. Zum Vergleich sind diese in Abhängigkeit von der Temperatur für jede Trennsäule aufgetragen. Abbildung 7.23 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Retention der genannten Anionen auf den verschiedenen niederkapazitiven Säulen in graphischer Darstellung.

Für die monovalenten Anionen Chlorid und Nitrit ist durch die Temperaturerhöhung keine signifikante Änderung der Retention zu beobachten. Auf den Säulen KPS-15, 0507-A-H₂O₂ und 2206-A-DDO zeigen beide Ionen lediglich eine minimale Abnahme der Retention mit steigender Temperatur, während sie auf dem Austauscher 2106-A-BPO bei 308 K jeweils am geringsten retardiert werden. Bei den leicht polarisierbaren Anionen zeichnet sich allerdings eine stärkere Temperaturabhängigkeit ab. Bromid wird auf der BPO-Säule bei 308 K ebenfalls verhältnismäßig schwach retardiert. Die übrigen Austauscher zeigen mit zunehmender Temperatur geringere Retentionsfaktoren für Bromid. Für Nitrat ist allerdings kein eindeutiger Trend zu erkennen, sodass in diesem Fall jeder Austauscher unterschiedlich auf die Temperaturerhöhung reagiert. Das Anion erfährt auf der KPS-Säule bei 308 K die stärkste Retention, während die Wechselwirkung mit der H₂O₂-Phase bei identischer Temperatur sehr schwach ist.

Auf der DDO-Säule ist wie auf dem BPO-Austauscher eine leichte Abnahme des Retentionsfaktors mit steigender Temperatur zu beobachten, jedoch sind die Werte auf Letzterem bei 308 K und 318 K konstant. Wie im Falle der monovalenten Analytionen ist der Temperatureinfluss auf die Retention der divalenten Anionen auf den untersuchten niederkapazitiven Austauschern minimal. Marginale Änderungen sind hier lediglich für die Austauscher KPS-15 und 2206-A-DDO zu verbuchen. Sulfat interagiert mit der KPS-Phase stärker und mit der DDO-Phase schwächer bei einer erhöhten Temperatur, während Phosphat auf beiden Austauschern mit steigender Temperatur weniger retardiert wird. Insgesamt ist der Temperatureinfluss auf die Retention der sechs Anionen auf allen Austauschern nur schwach, wobei die leicht polarisierbaren Anionen Bromid und Nitrat auch unter Berücksichtigung

Tabelle 7.7: Erhaltene chromatographische Kenngrößen für die Trennsäule 2106-A-BPO. Säulendimension: 100 x 4 mm; Eluent: 3,5 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml min⁻¹; Probenvolumen 20 μl; Analyten: Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat aus 7er Mix (je 10 mg l⁻¹), Sulfat und Phosphat aus Einzelstandards (je 10 mg l⁻¹). Wiederholmessungen (n = 5).

| | | | | | | |
|--|-----------------|------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Temperatur: 298 K | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Retentionsfaktor k' | 1,56 | 2,27 | 3,70 | 4,72 | 7,78 | 8,68 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 1,00 | 1,45 | 2,38 | 3,03 | 5,00 | 5,57 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 15800 | 15700 | 16100 | 14000 | 20200 | 22900 |
| Asymmetriefaktor T | 1,07 | 1,14 | 1,29 | 1,54 | 1,08 | 1,29 |
| Temperatur: 308 K | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Retentionsfaktor k' | 1,46 | 2,01 | 3,12 | 3,81 | 7,68 | 8,71 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 1,00 | 1,38 | 2,14 | 2,61 | 5,27 | 5,97 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 19400 | 18900 | 18600 | 18200 | 22900 | 21500 |
| Asymmetriefaktor T | 1,19 | 1,19 | 1,20 | 1,37 | 1,14 | 1,27 |
| Temperatur: 318 K | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Retentionsfaktor k' | 1,49 | 2,07 | 3,18 | 3,94 | 7,75 | 8,49 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 1,00 | 1,39 | 2,14 | 2,65 | 5,21 | 5,70 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 15900 | 15000 | 14700 | 13400 | 20500 | 15800 |
| Asymmetriefaktor T | 1,20 | 1,24 | 1,40 | 1,61 | 1,28 | 1,37 |

Tabelle 7.8: Erhaltene chromatographische Kenngrößen für die Trennsäule 2206-A-DDO. Säulendimension: 100 x 4 mm; Eluent: 3,5 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml min⁻¹; Probenvolumen 20 µl; Analyten: Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat aus 7er Mix (je 10 mg l⁻¹), Sulfat und Phosphat aus Einzelstandards (je 10 mg l⁻¹). Wiederholmessungen (n = 5).

| | | | | | | |
|--|-----------------|------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Temperatur: 298 K | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Retentionsfaktor k' | 1,01 | 1,34 | 2,61 | 2,99 | 6,44 | 7,17 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 1,00 | 1,33 | 2,60 | 2,98 | 6,41 | 7,13 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 19200 | 17800 | 30800 | 31900 | 36300 | 36800 |
| Asymmetriefaktor T | 1,15 | 0,90 | 1,38 | 1,03 | 0,86 | 0,93 |
| Temperatur: 308 K | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Retentionsfaktor k' | 0,94 | 1,25 | 2,41 | 2,76 | 6,04 | 6,78 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 1,00 | 1,33 | 2,57 | 2,95 | 6,45 | 7,24 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 19200 | 17300 | 31200 | 31600 | 38000 | 38000 |
| Asymmetriefaktor T | 1,23 | 0,97 | 1,30 | 1,01 | 0,84 | 0,81 |
| Temperatur: 318 K | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Retentionsfaktor k' | 0,92 | 1,22 | 2,31 | 2,65 | 6,14 | 7,07 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 1,00 | 1,33 | 2,51 | 2,87 | 6,67 | 7,68 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 18900 | 17500 | 28200 | 29100 | 39200 | 35400 |
| Asymmetriefaktor T | 1,16 | 0,94 | 1,08 | 0,96 | 0,86 | 0,82 |

Tabelle 7.9: Erhaltene chromatographische Kenngrößen für die Trennsäule KPS-15. Säulendimension: 100 x 4 mm; Eluent: 3,5 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml min⁻¹; Probenvolumen 20 µl; Analyten: Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat aus 7er Mix (je 10 mg l⁻¹), Sulfat und Phosphat aus Einzelstandards (je 10 mg l⁻¹). Wiederholmessungen (n = 5).

| | | | | | | |
|--|-----------------|------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Temperatur: 298 K | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Retentionsfaktor k' | 1,02 | 1,53 | 2,49 | 2,63 | 4,90 | 5,93 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 1,00 | 1,50 | 2,44 | 2,58 | 4,82 | 5,82 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 9700 | 10200 | 11000 | 9000 | 13100 | 12700 |
| Asymmetriefaktor T | 0,94 | 1,01 | 1,08 | 1,33 | 0,71 | 0,69 |
| Temperatur: 308 K | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Retentionsfaktor k' | 0,94 | 1,41 | 2,25 | 2,87 | 4,89 | 5,31 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 1,00 | 1,49 | 2,39 | 3,05 | 5,18 | 5,63 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 13300 | 12300 | 12800 | 10700 | 13800 | 12900 |
| Asymmetriefaktor T | 1,09 | 1,09 | 1,08 | 1,28 | 0,81 | 0,83 |
| Temperatur: 318 K | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Retentionsfaktor k' | 0,89 | 1,31 | 2,04 | 2,63 | 4,98 | 5,32 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 1,00 | 1,47 | 2,31 | 2,97 | 5,62 | 6,02 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 6370 | 6230 | 6770 | 5530 | 12500 | 11220 |
| Asymmetriefaktor T | 1,17 | 1,11 | 1,21 | 1,43 | 0,80 | 0,82 |

Tabelle 7.10: Erhaltene chromatographische Kenngrößen für die Trennsäule 0507-A-H₂O₂. Säulendimension: 100 x 4 mm; Eluent: 3,5 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml min⁻¹; Probenvolumen 20 µl; Analyten: Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat aus 7er Mix (je 10 mg l⁻¹), Sulfat und Phosphat aus Einzelstandards (je 10 mg l⁻¹). Wiederholmessungen (n = 5).

| | | | | | | |
|--|-----------------|------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Temperatur: 298 K | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Retentionsfaktor k' | 0,88 | 1,26 | 2,07 | 2,50 | 4,52 | 4,73 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 1,00 | 1,43 | 2,36 | 2,85 | 5,15 | 5,39 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 17200 | 14900 | 19500 | 18800 | 20800 | 18500 |
| Asymmetriefaktor T | 1,09 | 0,99 | 1,10 | 0,88 | 0,80 | 0,82 |
| Temperatur: 308 K | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Retentionsfaktor k' | 0,85 | 1,20 | 1,93 | 1,67 | 4,48 | 4,69 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 1,00 | 1,41 | 2,26 | 1,96 | 5,26 | 5,51 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 18500 | 17100 | 21000 | 19600 | 20800 | 18200 |
| Asymmetriefaktor T | 1,15 | 1,06 | 1,08 | 0,94 | 0,88 | 0,90 |
| Temperatur: 318 K | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Retentionsfaktor k' | 0,82 | 1,14 | 1,79 | 2,15 | 4,45 | 4,78 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 1,00 | 1,39 | 2,19 | 2,63 | 5,44 | 5,85 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 12900 | 12200 | 13800 | 13200 | 19200 | 16900 |
| Asymmetriefaktor T | 1,11 | 0,99 | 1,15 | 0,93 | 0,78 | 0,81 |

7.4 N-Vinylbenzyl-N,N,N-diethanolmethylammoniumchlorid (VB-DEMA)

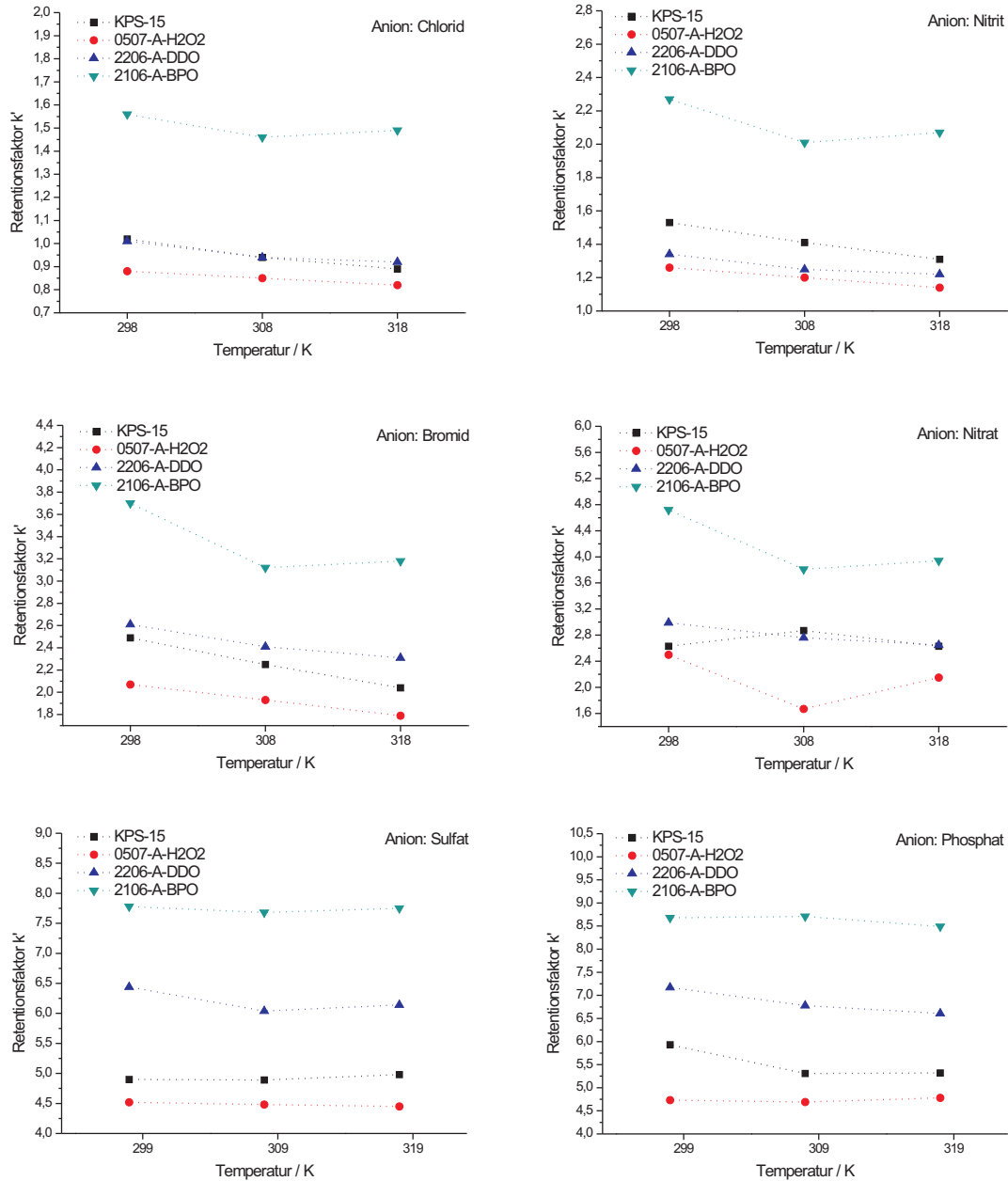


Abbildung 7.23: Auftragung der erhaltenen Retentionsfaktoren für alle sechs Anionen auf den verschiedenen niederkapazitiven Trennsäulen in Abhängigkeit von der Säulentemperatur.

der relativen Variationsbreite von 4% für die Retentionsfaktoren (siehe Kapitel 6.2.3 auf Seite 127) am deutlichsten auf Temperaturänderungen ansprechen. Die relative Variationsbreite enthält den Fehler, der aus der Funktionalisierung, der anschließenden Aufarbeitung des Materials und der Säulenpackung resultiert. Sie wurde aus dem Vergleich zweier Trennsäulen ermittelt, die unter identischen Bedingungen hergestellt und jeweils unter identischen chromatographischen Bedingungen charakterisiert wurden und liefert so eine Größenordnung des Fehlers.

Aufgrund der insgesamt schwachen Temperaturabhängigkeit werden kaum Selektivitätsänderungen beobachtet (vgl. Abbildung 7.24). Auf der KPS-Säule kommt es durch eine verkürzte Retentionszeit

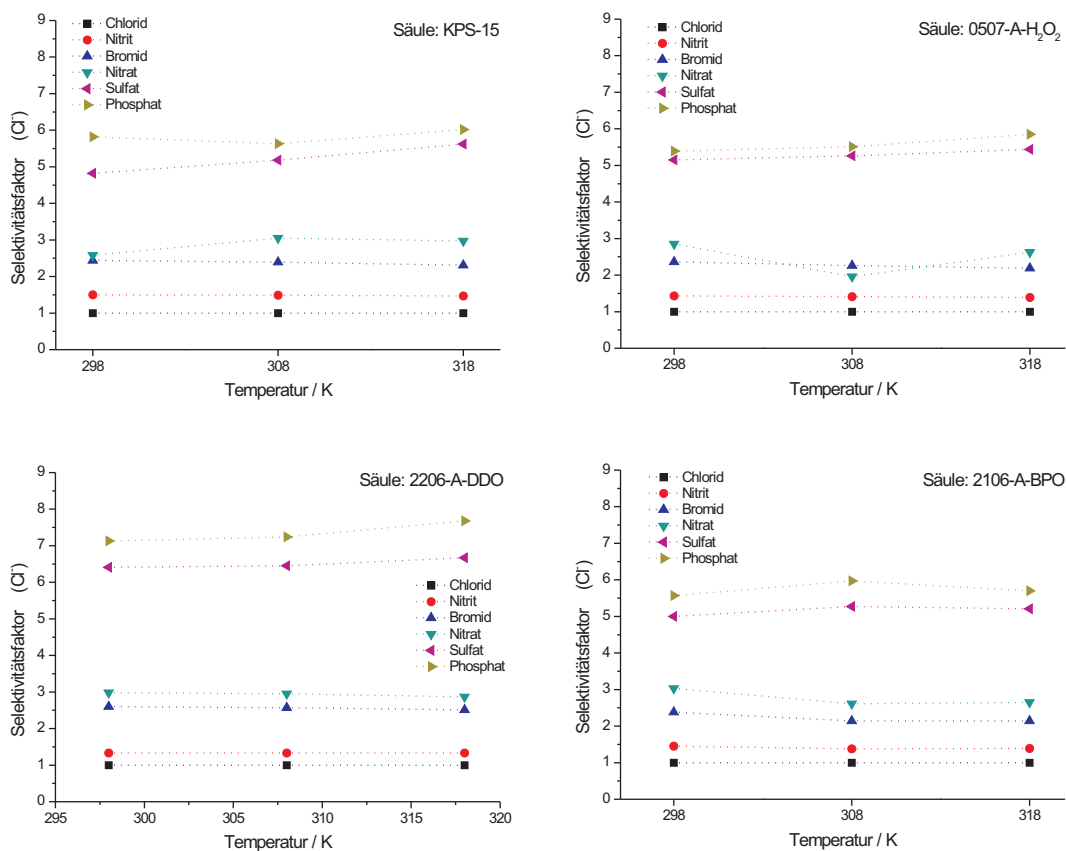


Abbildung 7.24: Auftragung der erhaltenen Selektivitätsfaktoren in Abhängigkeit von der Säulentemperatur. Die Faktoren sind jeweils auf Chlorid normiert.

von Nitrat bei 298 K zur Koelution von Bromid und Nitrat, was jedoch keine Änderung der Retentionsreihenfolge bewirkt. Einzig auf dem Austauscher 0507-A-H₂O₂ führt dieser Effekt bei 308 K zu einer inversen Retention von Bromid und Nitrat. Die Temperatur hat jedoch keinen Einfluss auf die Selektivität der übrigen Trennsäulen. Aufgrund der Tatsache, dass die leicht polarisierbaren Anionen eine vergleichsweise starke Temperaturabhängigkeit zeigen, sind die Resultate im Einklang mit den Ergebnissen von *Raskop*. Da es sich hier jedoch um unterschiedlich synthetisierte Anionenaustau-

scher mit DEMA-Funktionalität handelt, deren Polarität von der einer EDMA-Phase abweicht, äußert sich die Temperaturabhängigkeit der Anionen auf den hier untersuchten Trennsäulen in anderer Weise als auf dem von *Raskop* verwendeten EDMA-Austauscher.

In Abbildung 7.25 sind die erhaltenen Trennleistungen der niederkapazitiven Anionenaustauscher in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Der Austauscher 2206-A-DDO weist mit 17300 bis 39200 TP m⁻¹ die höchste Anzahl an theoretischen Böden auf, wobei die Effizienz dieser Trennsäule kaum temperaturabhängig ist. Die KPS-Variante zeigt die mit Abstand schlechteste Trennleistung (5500 – 13300 TP m⁻¹) aller getesteten Austauscher. Sie ist dabei zumindest für die monovalenten und leicht polarisierbaren, aber nicht im Falle der divalenten Anionen durch die Betriebstemperatur der Säule steuerbar. Für die vier monovalenten Anionen bleibt der Effekt auch in Anbetracht der relativen Variationsbreite von 9% für die Trennleistungen (vgl. Abschnitt 6.2.3 auf Seite 127) deutlich. Mit Ausnahme der DDO-Säule wird auf allen Austauschern für Chlorid, Nitrit, Bromid und Nitrat die höchste Trennleistung bei 308 K erzielt. Die Austauscher 0507-A-H₂O₂ und 2106-A-BPO zeigen zwar eine gewisse Temperaturabhängigkeit, jedoch ist die resultierende Änderung der Trennleistung in Anbetracht der dabei auftretenden relativen Variationsbreite nicht signifikant. Für die divalenten Anionen resultieren jeweils unterschiedliche Effekte auf den verschiedenartigen Säulen. Der Austauscher 0507-A-H₂O₂ zeigt für Sulfat eine Zunahme der Trennleistung bei steigender Temperatur, während für Phosphat kein Temperatureffekt beobachtet wird. Auf der BPO-Säule ergibt sich für Sulfat eine minimal erhöhte Bodenzahl bei 308 K, die unter Berücksichtigung der relativen Variationsbreite nicht als signifikant betrachtet werden kann. Demnach wird für die Trennleistungen der Analyten auf den einzelnen Austauschern kein eindeutiger Trend beobachtet.

Die Asymmetriefaktoren der Analytionen liegen alle in einem für die Anionenchromatographie akzeptablen Bereich zwischen 0,7 und 1,6 (vgl. Abbildung 7.26). Die relative Variationsbreite der Faktoren liegt in diesem Bereich bei etwa 11 -15 % (vgl. Kapitel 6.2.3 auf Seite 127) Die BPO-Säule weist die vergleichsweise höchsten Tailingfaktoren auf. Weiterhin fällt auf, dass Nitrat auf dem KPS-Austauscher sowie auf der BPO-Säule ein ausgeprägtes Tailing zeigt. Einzig für das Anion Bromid auf der DDO-Säule lässt sich durch Temperaturerhöhung eine deutlich höhere Symmetrie erzielen. Insgesamt betrachtet ergibt sich jedoch für alle Anionen auf den verschiedenen untersuchten Säulen keine merkliche Änderung der Asymmetriefaktoren, sodass durch Temperaturerhöhung in diesem Bereich keine Optimierung der Signalsymmetrien erreicht werden kann.

Insgesamt zeigt sich, dass die untersuchten niederkapazitiven Anionenaustauscher mit DEMA-Funktionalität nur sehr bedingt auf Temperaturänderungen ansprechen. Ein Temperatureinfluss auf die Retention ist nur bei den leicht polarisierbaren Anionen zu erkennen, deren temperaturbedingt veränderte Wechselwirkung mit den stationären Phasen jedoch nur auf der H₂O₂-Säule eine Selektivitätsänderung verursacht. Mit Ausnahme der DDO-Säule ist die Trennleistung der übrigen Austauscher durch eine Variation der Temperatur in einem geringen Maße steuerbar, wobei jedoch die Änderung der Effizienz keinem eindeutigen Trend folgt. Auch die Signalsymmetrien der Anionen

7 Synthese und Charakterisierung pfropfpolymerisierter Anionenaustauscher mit unterschiedlichen Funktionalitäten

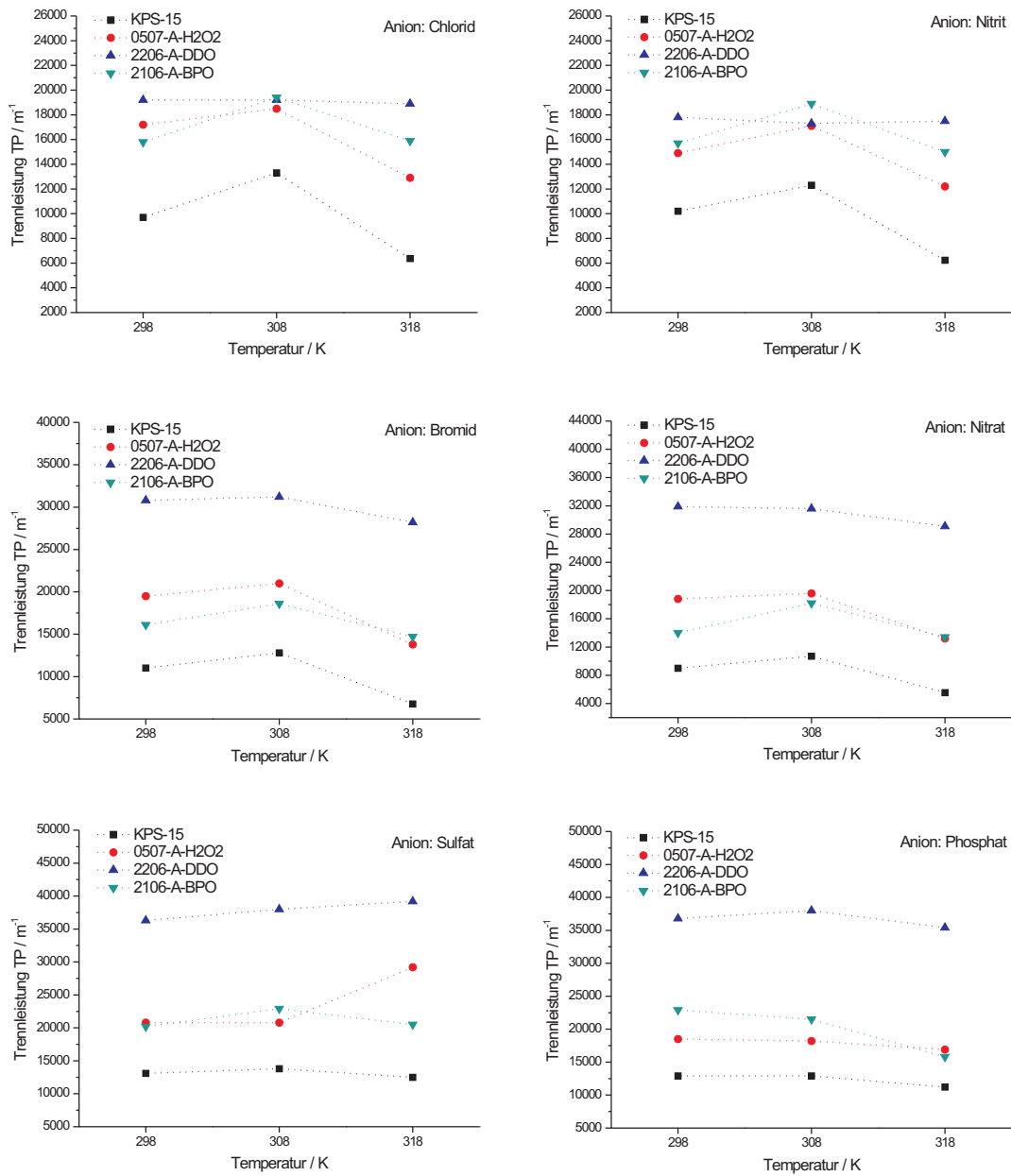


Abbildung 7.25: Auftragung der erhaltenen Trennleistungen der verschiedenen niederkapazitiven Anionenaustauscher in Abhängigkeit von der Säulentemperatur.

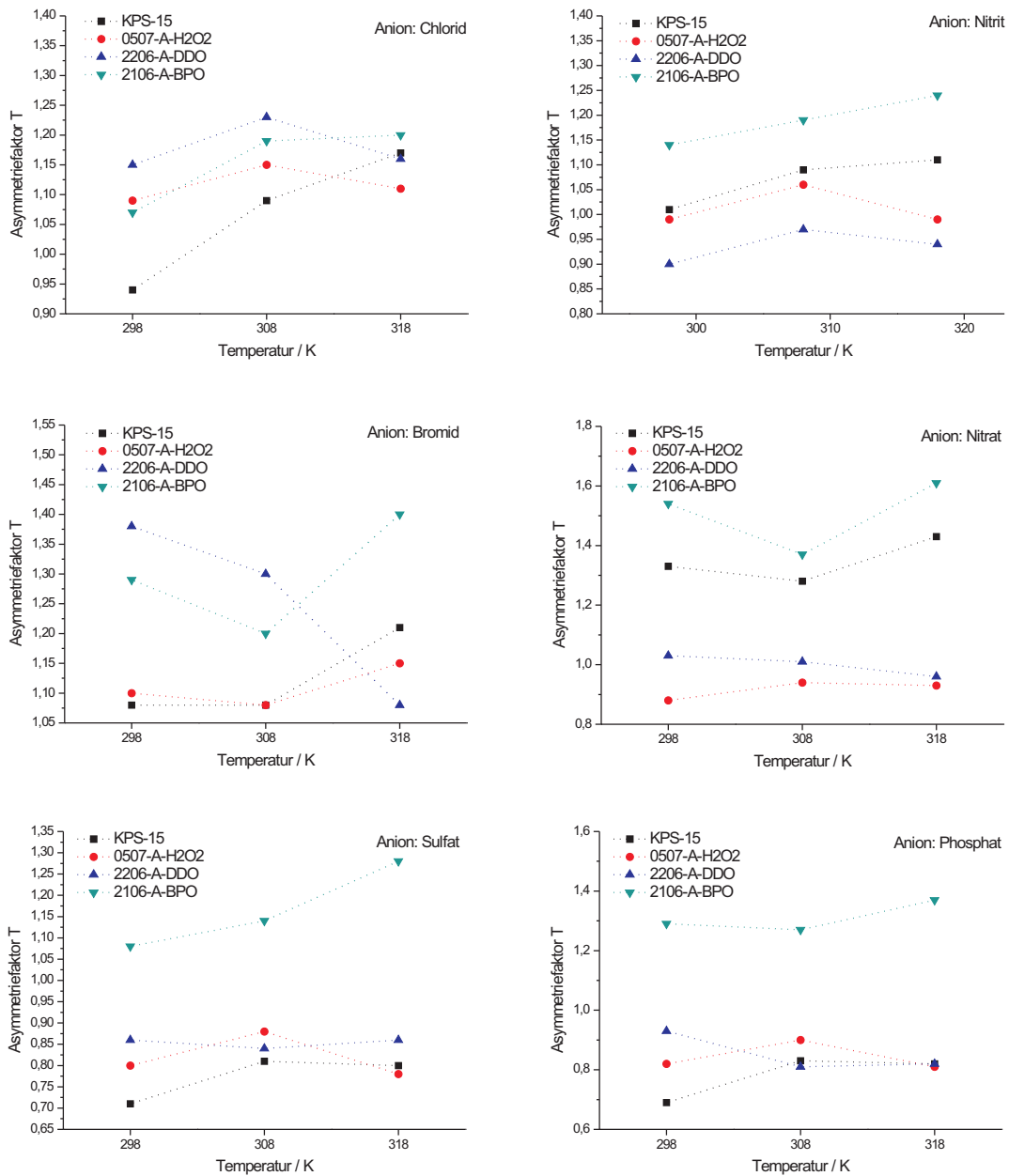


Abbildung 7.26: Auftragung der auf den niederkapazitiven Trennsäulen erhaltenen Asymmetriefaktoren der untersuchten Anionen in Abhängigkeit von der Säulentemperatur.

sind nur wenig abhängig von der Säulentemperatur, sodass im untersuchten Temperaturbereich keine signifikante Änderung der Asymmetriefaktoren erzielt werden kann.

Während die Temperatur kaum Auswirkungen auf die Trenneigenschaften der unterschiedlichen Anionenaustauscher zeigt, folgt der Einfluss des Initiators einer gezielten Tendenz. Aufgrund der Tatsache, dass mit dem Austauscher 2206-A-DDO für alle sechs Anionen die höchste Trenneffizienz erreicht wird, während die KPS-Säule in dieser Reihe die geringsten Trennleistungen aufweist und zudem Nitrat im untersuchten Temperaturbereich ein verhältnismäßig ausgeprägtes Tailing zeigt, sprechen die Ergebnisse für den Einsatz hydrophober Radikalstarter in der EVO-Methode. Durch die Hydrophobie des Initiators verläuft die Pfropfpolymerisation anders als beim Einsatz hydrophiler Radikalstarter. Die Versuchsreihe wurde in dem Lösungsmittelgemisch Wasser/Ethanol 4:1 (v/v) durchgeführt. Ein hydrophober Initiator löst sich primär im Ethanolanteil. Es ist anzunehmen, dass sich Ethanol im Gegensatz zu Wasser im hydrophoben Trägermaterial lösen kann und damit in die Poren des Netzwerkes eindringen kann. Dies würde dazu führen, dass der thermische Zerfall des Initiators und die darauf folgende Radikalübertragung in unmittelbarer Nähe zu den freien Doppelbindungen des PS/DVB-Copolymers und weniger häufig an den Monomeren in der Lösung stattfindet. Ferner sorgt die Polaritätsdifferenz der Phasen, die durch das Verhältnis des Lösungsmittels kontrollierbar ist, für eine ausgeprägte Phasengrenze, in der sich die Monomere ausrichten, sich an den aktivierten Träger addieren und dort ein Kettenwachstum starten. Durch die bevorzugte Aktivierung des hydrophoben Copolymers ergibt sich vermutlich tendenziell eine homogene Belegung des Trägermaterials, die zum einen zu einem verbesserten Massentransfer und somit zu erhöhten Trenneffizienzen führt und zum anderen eine gleichmäßige Hydratation der stationären Phase bewirkt, was sich positiv auf die Signalsymmetrien der Anionen auswirkt. Bei der Verwendung wasserlöslicher Radikalstarter spricht die Hydrophilie für eine bevorzugte Radikalübertragung an die in der Lösung vorhandenen Monomere. Im weiteren Verlauf können diese durch Homopolymerisation abreagieren oder ebenfalls am Träger addieren und ein Kettenwachstum auslösen. Eine vorherige flächendeckende Aktivierung des Trägers bleibt jedoch aus, sodass hier eine weniger homogen belegte Oberfläche resultiert. Bislang deutet lediglich die Untersuchung der niederkapazitiven Anionentrennsäulen auf diese Theorie hin.

Um die Erkenntnisse zu verifizieren, wurden die chromatographischen Daten der hochkapazitiven Austauscher gleichermaßen ausgewertet. Die Ergebnisse der ionenchromatographischen Charakterisierung aller hochkapazitiven Anionenaustauscher sind in den Tabellen 7.11, 7.12, 7.13 und 7.14 aufgelistet. Hier wurden die entsprechenden Kenngrößen für die Anionen Chlorid, Nitrit und Bromid aus Chromatogrammen ermittelt, die aus Trennungen eines Gemisches der Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat, Sulfat und Phosphat (jeweils 10 mg l^{-1}) resultierten. Aufgrund der häufig auftretenden Koelutionen von Nitrat, Sulfat und Phosphat wurden die Parameter für diese Anionen aus den jeweiligen Einzelstandards (jeweils 10 mg l^{-1}) bestimmt. Der Mittelwert aus fünf Messungen für jede Säulentemperatur lieferte die angegebenen chromatographischen Kenngrößen.

Tabelle 7.11: Erhaltene chromatographische Parameter für die Trennsäule KPS-16. Säulendimension: 100 x 4 mm; Eluent: 7,5 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml min⁻¹; Probenvolumen 20 μl; Analyten: Chlorid, Nitrit, und Bromid aus 7er Mix (je 10 mg l⁻¹), Nitrat, Sulfat und Phosphat aus Einzelstandards (je 10 mg l⁻¹). Wiederholmessungen (n = 5).

| | | | | | | |
|--|-----------------|------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Temperatur: 298 K | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Retentionsfaktor k' | 2,51 | 4,32 | 8,87 | 12,12 | 11,79 | 12,31 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 1,00 | 1,72 | 3,53 | 4,83 | 4,70 | 4,90 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 14000 | 14000 | 13900 | 7700 | 16400 | 7700 |
| Asymmetriefaktor T | 1,23 | 1,34 | 1,37 | 1,52 | 1,19 | 1, |
| Temperatur: 308 K | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Retentionsfaktor k' | 2,41 | 4,06 | 8,13 | 11,24 | 10,18 | 11,77 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 1,00 | 1,68 | 3,37 | 4,66 | 4,23 | 4,88 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 15500 | 19200 | 17400 | 8700 | 28700 | 25100 |
| Asymmetriefaktor T | 1,21 | 1,37 | 1,47 | 1,88 | 0,98 | 0,99 |
| Temperatur: 318 K | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Retentionsfaktor k' | 2,25 | 3,66 | 6,95 | 9,34 | 10,20 | 10,35 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 1,00 | 1,63 | 3,09 | 4,15 | 4,54 | 4,60 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 21300 | 23300 | 21500 | 17600 | 37800 | 29600 |
| Asymmetriefaktor T | 1,14 | 1,22 | 1,35 | 2,01 | 0,96 | 0,93 |

Tabelle 7.12: Erhaltene chromatographische Parameter für die Trennsäule H₂O₂-1. Säulendimension: 100 x 4 mm; Eluent: 7,5 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml min⁻¹; Probenvolumen 20 µl; Analyten: Chlorid, Nitrit, und Bromid aus 7er Mix (je 10 mg l⁻¹), Nitrat, Sulfat und Phosphat aus Einzelstandards (je 10 mg l⁻¹). Wiederholmessungen (n = 5).

| | | | | | | |
|--|-----------------|------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Temperatur: 298 K | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Retentionsfaktor k' | 1,27 | 1,93 | 3,36 | 4,28 | 5,27 | 6,70 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 1,00 | 1,52 | 2,65 | 3,38 | 4,16 | 5,28 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 21800 | 21300 | 27300 | 23600 | 25300 | 23700 |
| Asymmetriefaktor T | 1,32 | 1,43 | 1,53 | 2,07 | 0,65 | 0,66 |
| Temperatur: 308 K | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Retentionsfaktor k' | 1,24 | 1,87 | 3,23 | 4,11 | 5,26 | 6,59 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 1,00 | 1,51 | 2,59 | 3,30 | 4,23 | 5,29 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 20300 | 17900 | 24600 | 21100 | 23400 | 20000 |
| Asymmetriefaktor T | 1,21 | 1,24 | 1,23 | 1,59 | 0,61 | 0,56 |
| Temperatur: 318 K | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Retentionsfaktor k' | 1,23 | 1,81 | 3,01 | 3,79 | 5,60 | 6,82 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 1,00 | 1,47 | 2,45 | 3,09 | 4,56 | 5,55 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 22300 | 23300 | 26900 | 25800 | 29100 | 23500 |
| Asymmetriefaktor T | 1,27 | 1,26 | 1,23 | 1,52 | 0,86 | 0,82 |

Tabelle 7.13: Erhaltene chromatographische Parameter für die Trennsäule 2506-A-AIBN. Säulendimension: 100 x 4 mm; Eluent: 7,5 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml min⁻¹; Probenvolumen 20 µl; Analyten: Chlorid, Nitrit, und Bromid aus 7er Mix (je 10 mg l⁻¹), Nitrat, Sulfat und Phosphat aus Einzelstandards (je 10 mg l⁻¹). Wiederholmessungen (n = 5).

| | | | | | | |
|--|-----------------|------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Temperatur: 298 K | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Retentionsfaktor k' | 1,74 | 2,93 | 5,81 | 8,24 | 7,57 | 7,59 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 1,00 | 1,69 | 3,34 | 4,74 | 4,35 | 4,37 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 8000 | 6400 | 6700 | 2500 | 8600 | 8600 |
| Asymmetriefaktor T | 1,36 | 1,34 | 1,83 | 1,86 | 1,12 | 1,24 |
| Temperatur: 308 K | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Retentionsfaktor k' | 1,62 | 2,66 | 5,07 | 7,25 | 7,36 | 7,33 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 1,00 | 1,65 | 3,14 | 4,49 | 4,55 | 4,54 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 6700 | 5800 | 7100 | 4800 | 11400 | 12200 |
| Asymmetriefaktor T | 1,49 | 1,24 | 1,45 | 1,64 | 1,07 | 1,16 |
| Temperatur: 318 K | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Retentionsfaktor k' | 1,47 | 2,23 | 4,07 | 5,31 | 6,63 | 8,07 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 1,00 | 1,52 | 2,78 | 3,62 | 4,52 | 5,51 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 5700 | 5300 | 7000 | 6200 | 15200 | 18800 |
| Asymmetriefaktor T | 1,19 | 0,96 | 1,14 | 1,08 | 0,70 | 1,00 |

Tabelle 7.14: Erhaltene chromatographische Parameter für die Trennsäule Valeri-1. Säulendimension: 100 x 4 mm; Eluent: 7,5 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml min⁻¹; Probenvolumen 20 µl; Analyten: 6er Mix (je 10 mg l⁻¹). Wiederholmessungen (n = 5).

| | | | | | | |
|--|-----------------|------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Temperatur: 298 K | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Retentionsfaktor k' | 1,69 | 2,01 | 5,11 | 6,63 | 7,41 | 9,37 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 1,00 | 1,19 | 3,02 | 3,92 | 4,38 | 4,66 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 19900 | 18900 | 22500 | 12900 | 31300 | 29900 |
| Asymmetriefaktor T | 1,17 | 1,26 | 1,25 | 1,61 | 0,79 | 0,75 |
| Temperatur: 308 K | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Retentionsfaktor k' | 1,66 | 2,48 | 4,89 | 6,08 | 7,42 | 9,27 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 1,00 | 1,50 | 2,95 | 3,67 | 4,48 | 5,60 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 19900 | 19000 | 23100 | 15600 | 31900 | 30000 |
| Asymmetriefaktor T | 1,36 | 1,41 | 1,39 | 1,71 | 0,79 | 0,89 |
| Temperatur: 318 K | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Retentionsfaktor k' | 1,59 | 2,34 | 4,45 | 5,49 | 7,53 | 9,01 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 1,00 | 1,47 | 2,80 | 3,45 | 4,74 | 5,67 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 20100 | 19300 | 22400 | 16600 | 34800 | 29100 |
| Asymmetriefaktor T | 1,27 | 1,27 | 1,16 | 1,38 | 0,81 | 0,85 |

Abbildung 7.27 zeigt den Einfluss der Temperatur und des Initiators auf die Retention der sechs Anionen für die betreffenden Trennsäulen. Die Analytionen zeigen auf der hochkapazitiven H_2O_2 -Variante keinen Temperatureinfluss. Die Retentionsfaktoren sind hier bei jeder untersuchten Temperatur nahezu konstant. Auf den übrigen Austauschern werden jeweils geringfügige Retentionsänderungen beobachtet. Während die Retention von Chlorid und Nitrit auf den Säulen KPS-16 und 2506-A-AIBN mit steigender Temperatur abnimmt, ist die Wechselwirkung von Nitrit mit der Valeri-Phase bei 308 K zwar am stärksten, in Anbetracht der Variationsbreite der Werte von ca. 4% jedoch nicht aussagekräftig. Für die leicht polarisierbaren Anionen ist der Effekt auch hier wieder deutlich ausgeprägter. Auf allen drei Austauschern verkürzt sich die Retentionszeit von Bromid und Nitrat mit zunehmender Temperatur. Die divalenten Analytionen sprechen hingegen wieder weniger auf eine Temperaturänderung an. Die Interaktion von Sulfat mit der AIBN-Phase sowie von Sulfat und Phosphat mit der KPS-Phase nimmt mit steigender Temperatur minimal ab, während die Retentionsfaktoren dieser Anionen auf der Säule Valeri-1 nahezu konstant bleiben.

Aufgrund der konstanten Retentionsfaktoren der Anionen auf der Säule H_2O_2 -1 resultiert keinerlei Selektivitätsänderung (vgl. Abbildung 7.28). Der Temperatureinfluss auf den Austauscher Valeri-1 ist ebenfalls nicht hinreichend, um eine Änderung der Retentionsreihenfolge der sechs Analytionen zu erzielen. Auf der KPS-Säule koeluierten die Anionen Sulfat, Nitrat und Phosphat bei 298 K, jedoch werden diese Analyten bei 308 K voneinander getrennt. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur kommt es unter den gewählten chromatographischen Bedingungen zu einer Koelution von Phosphat und Sulfat. Ferner bewirkt die Temperaturänderung im Falle des Austauschers 2506-A-AIBN eine modifizierte Selektivität. Während es bei der niedrigen Temperatur zur Koelution zwischen Sulfat und Phosphat kommt und Nitrat als letztes Anion eluiert wird, erfährt Letztgenanntes mit steigender Temperatur eine zunehmend geringere Retention, sodass bei 308 K alle drei genannten Analytionen koeluierten. Bei 318 K schließlich werden alle Ionen voneinander separiert. Aufgrund der verminderten Wechselwirkung zwischen Nitrat und der AIBN-Phase bei hoher Säulentemperatur eluiert das Anion vor Sulfat und Phosphat. Dies entspricht der typischen Retentionsreihenfolge dieser Anionen auf einem durch die EVO-Methode funktionalisierten DEMA-Anionenaustauscher.

Das Material, welches unter Verwendung des Azoradikalstarters 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) funktionalisiert wurde, zeigt neben dem H_2O_2 -Austauscher in dieser Untersuchung die höchsten Trenneffizienzen für die gewählten Anionen, während die AIBN-Säule die geringsten Trennleistungen aufweist. Zum Vergleich sind die theoretischen Böden pro Meter für jedes Anion auf den unterschiedlichen Säulen in Abhängigkeit von der Temperatur in Abbildung 7.29 dargestellt. Weiterhin fällt auf, dass die Trennleistungen der KPS-Säule für jedes Anion durch eine Erhöhung der Temperatur zum Teil deutlich optimiert werden können, wobei der Effekt bei den divalenten Anionen besonders stark ausgeprägt ist. Die übrigen getesteten hochkapazitiven Anionenaustauscher zeigen eine weniger starke Temperaturabhängigkeit und lassen keinen gerichteten Trend erkennen.

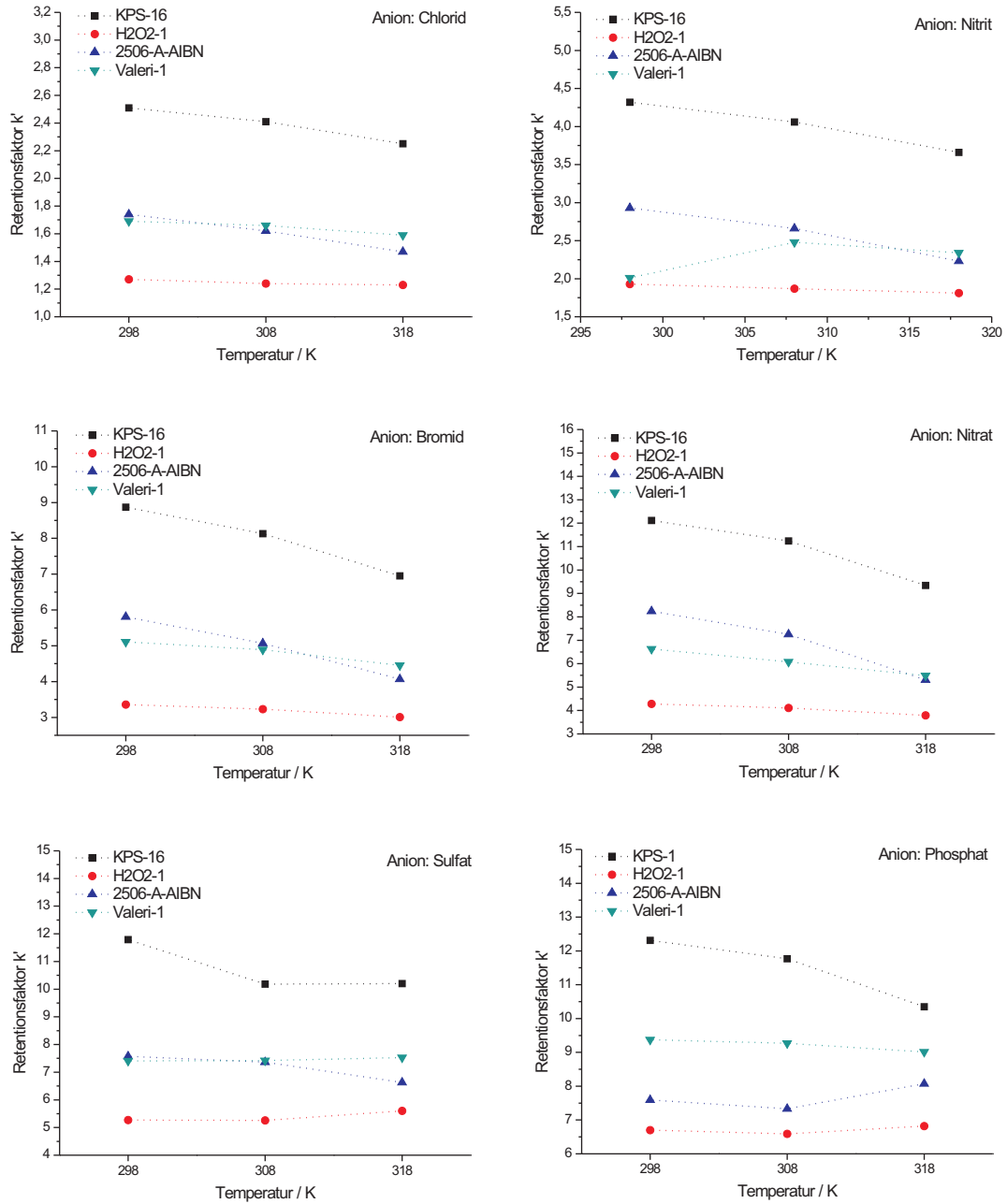


Abbildung 7.27: Auftragung der Retentionsfaktoren einzelner Analytanionen auf den gewählten hochkapazitiven Trennsäulen in Abhängigkeit von der Temperatur.

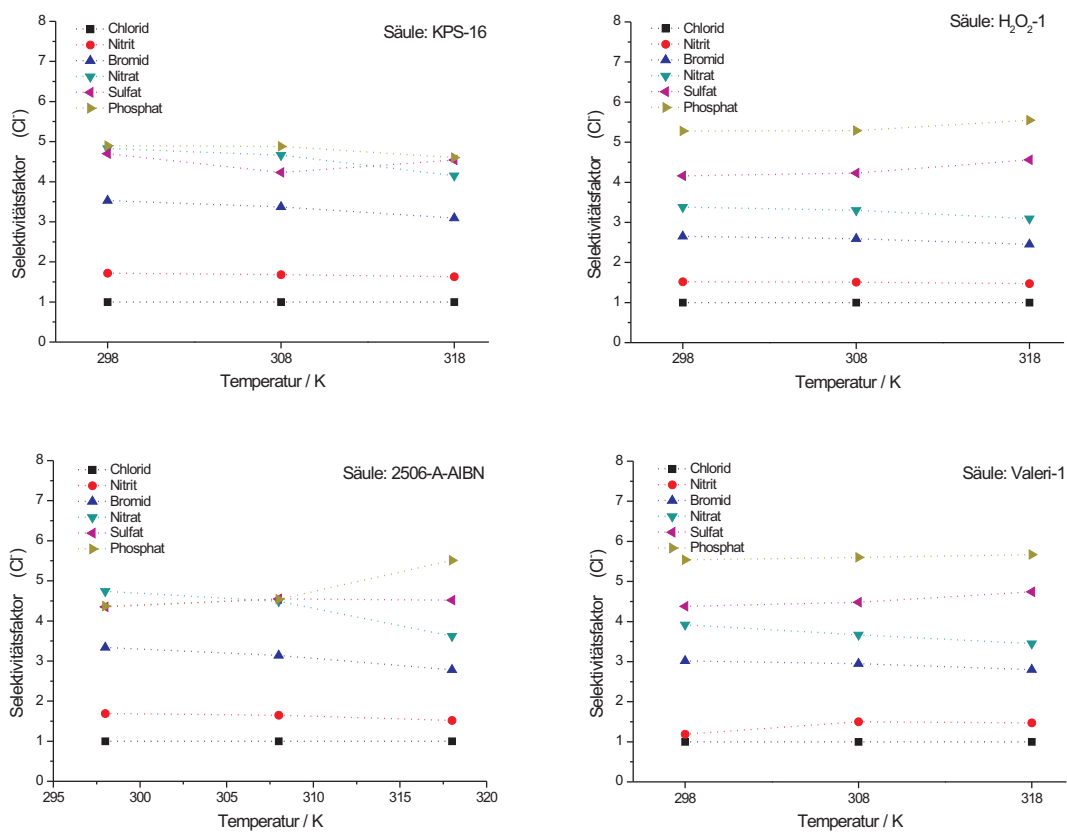


Abbildung 7.28: Auftragung der erhaltenen Selektivitätsfaktoren der Analytanionen auf den verschiedenen hochkapazitiven Trennsäulen in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Faktoren sind jeweils auf Chlorid normiert.

Die Zahl der theoretischen Böden für die Anionen Chlorid, Nitrit und Bromid bleiben auf der Säule Valeri-1 über alle Temperaturen konstant, während auf der AIBN-Säule für Chlorid und Nitrit eine minimale Abnahme der Trennleistungen mit steigender Temperatur zu beobachten ist und Bromid keinen Temperatureffekt zeigt. Sowohl der H₂O₂-Austauscher als auch die KPS-Säule sollten jeweils mit einer Temperatur von 318 K betrieben werden, sodass maximale Trenneffizienzen erzielt werden.

Die entsprechenden Asymmetriefaktoren sind in Abbildung 7.30 dargestellt. Aufgrund der höheren Austauschkapazitäten nehmen die Faktoren mit 0,7 bis 2,0 größere Werte an als die der niederkapazitiven Varianten, wobei Nitrat im Mittel jeweils die größten Faktoren aufweist. Der Temperatureinfluss auf die Signalsymmetrien ist weniger deutlich als auf die Trennleistungen. Die monovalenten Anionen neigen auf allen Austauschern bei erhöhter Temperatur zu einer höheren Signalsymmetrie, allerdings zeigt Nitrat auf der KPS-Säule einen inversen Trend. Bei 318 K weist das Anion hier den stärksten Tailingfaktor auf. Bei den divalenten Anionen setzt sich die Tendenz der geringeren Asymmetriefaktoren mit steigender Temperatur für die Austauscher KPS-16 und 2506-A-AIBN fort, während die Werte für Sulfat im Falle der Valeri-Säule konstant bleiben und die Asymmetrie von Sulfat und Phosphat auf dem H₂O₂-Austauscher bei 318 K dem Maximalwert entspricht.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen, dass auch die hochkapazitiven Austauschervarianten im untersuchten Temperaturbereich nur bedingt Temperatureffekte zeigen. Wie auch im Falle der niederkapazitiven Trennsäulen kommt es lediglich zu geringfügigen Änderungen in der Retention, wobei die leicht polarisierbaren Anionen hier ebenfalls am stärksten auf Temperaturänderungen ansprechen. Daraus ergibt sich ausschließlich für die Säulen KPS-16 und 2506-A-AIBN eine veränderte Selektivität. Die Signalsymmetrien lassen sich wie die Trennleistungen der meisten Austauscher ebenfalls nur minimal durch die Säulentemperatur optimieren. Die höchsten Trenneffizienzen werden mit den Säulen Valeri-1 und H₂O₂-1 erzielt. Die unter Standardbedingungen hergestellte KPS-Säule zeigt die stärkste Temperaturabhängigkeit der Trennleistungen, sodass die Effizienz der Säule durch Erhöhung der Temperatur optimiert werden kann.

Bei einem Vergleich der hoch- und niederkapazitiven Varianten von KPS und H₂O₂ fällt auf, dass die jeweiligen chromatographischen Kenngrößen nicht gleichermaßen durch die Temperatur beeinflusst werden. Während beispielsweise die Trenneffizienzen der hochkapazitiven KPS-Säule durch die Temperatur steuerbar sind, bleibt dieser Effekt für die niederkapazitive Variante aus. Die Temperaturänderung führt bei dem Austauscher KPS-16 zu einer veränderten Retentionsreihenfolge, wohingegen die Selektivität von KPS-15 nicht beeinflusst wird. Bei den H₂O₂-Austauschern liegt der inverse Fall vor. Die Selektivität der niederkapazitiven Trennsäule kann durch Variation der Temperatur kontrolliert werden, jedoch werden für alle Anionen auf der Säule H₂O₂-1 nahezu konstante Retentionfaktoren beobachtet, sodass keine Selektivitätsänderung resultiert.

Die Art des verwendeten Initiators hat zwar Auswirkungen auf die Belegung des Trägermaterials, jedoch wird diese auch durch weitere Reaktionsparameter wie eingesetzte Mengen an Radikalstarter, Monomer oder PS/DVB-Harz maßgeblich beeinflusst. Da sich die niederkapazitiven Austauscher von

7 Synthese und Charakterisierung pfpfopolymerisierter Anionenaustauscher mit unterschiedlichen Funktionalitäten

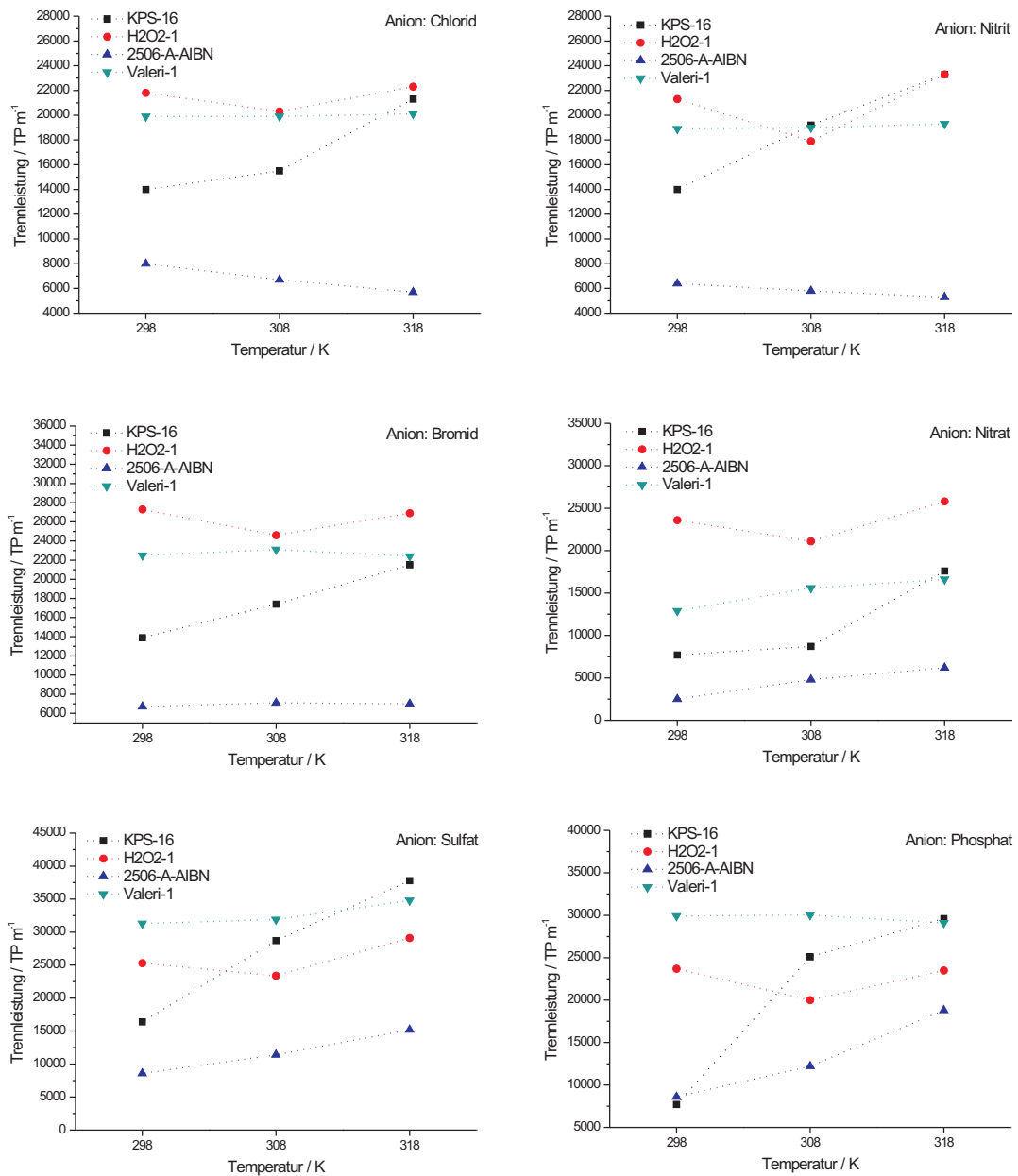


Abbildung 7.29: Auftragung der Trenneffizienzen der verschiedenen hochkapazitiven Trennsäulen gegen die Temperatur.

7.4 N-Vinylbenzyl-N,N,N-diethanolmethylammoniumchlorid (VB-DEMA)

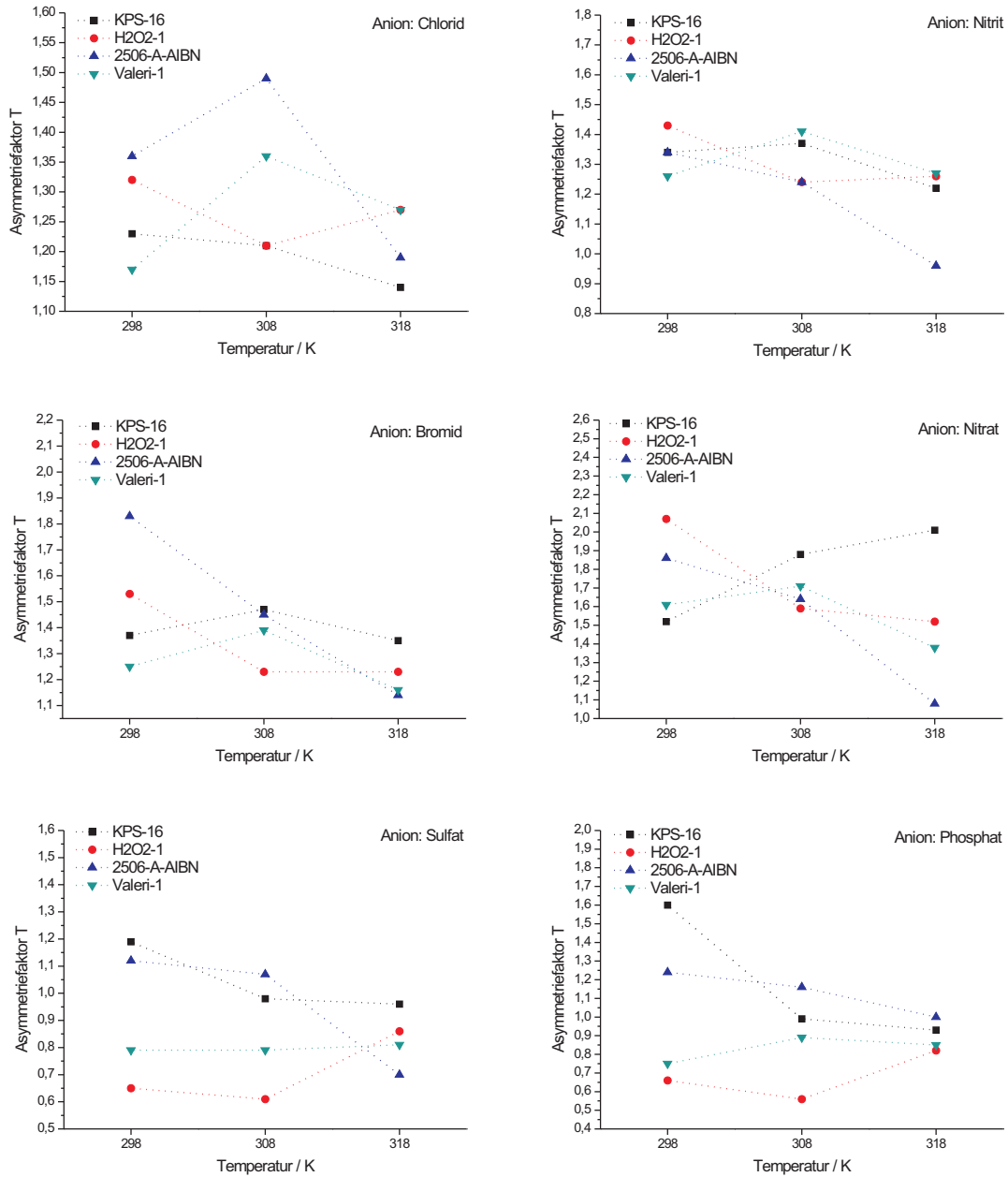


Abbildung 7.30: Auftragung der Asymmetriefaktoren der einzelnen Analytionen auf den verschiedenen hochkapazitiven Anionenaustauschern in Abhängigkeit von der Temperatur.

den hochkapazitiven Trennsäulen durch derartige Parameter unterscheiden, ergibt sich trotz Verwendung eines identischen Radikalstarters für jedes funktionalisierte Material eine unterschiedliche Art der Belegung, sodass die Anordnung der funktionellen Gruppen jeweils verschieden ist. Die erhaltenen Anionenaustauscher tragen zwar identische Austauschergruppen, jedoch unterscheiden sich die Materialien in ihren Trenneffizienzen. Aufgrund dieser Diskrepanzen ergeben sich für jede Säulenvariante andere Temperaturabhängigkeiten.

Die Resultate der Charakterisierung der hochkapazitiven Trennsäulen weisen ebenfalls darauf hin, dass der Einsatz hydrophober Initiatoren in der Funktionalisierung nach EVO zu effizienteren Anionenaustauschern führt. Durch die Verwendung von wasserunlöslichen Radikalstartern erfolgt die Radikalerzeugung sowie der Start der Kettenwachstumsreaktion vermutlich primär in unmittelbarer Nähe des Trägermaterials, sodass die Radikalübertragung an die Monomere in Lösung nicht in dem Maße stattfindet wie durch die Verwendung eines wasserlöslichen Initiators. Als Folge davon würde die Homopolymerisationsrate der ionischen Monomere reduziert und damit der Reaktionsumsatz gesteigert. Ferner besteht die Annahme, dass die direkte Aktivierung des Trägers zu einer gleichmäßigeren Belegung des Polymers führt, was die Trenneffizienzen positiv beeinflusst.

7.4.3 Verfahrensoptimierung durch Änderung der Syntheseführung

Der erste auf Basis der EVO-Funktionalisierung kommerzialisierte Anionenaustauscher wird insbesondere zur Bestimmung anorganischer Anionen eingesetzt. Zukünftig wird sich die Entwicklung der EVO-Phasen auf weitere Anwendungsgebiete wie die Elementspeziesanalytik oder die ionenchromatographische Bestimmung organischer Verbindungen ausweiten. Mit den Untersuchungen zum Mechanismus der Pfpf-Methode und der Herstellung neuer Anionenaustauscher mit variabler Funktionalität leistet die vorliegende Arbeit einen Beitrag zur Entwicklung dieser stationären Phasen. Die Resultate der durchgeführten Experimente lassen Rückschlüsse auf den Ablauf der Funktionalisierung zu und ermöglichen eine darauf aufbauende Verfahrensoptimierung. Verbesserungswürdige Aspekte der EVO-Methode sind die verhältnismäßig geringen Umsatzraten des jeweils eingesetzten Monomers, der nach wie vor schwer kontrollierbare Reaktionsablauf und eine oftmals auftretende Signalasymmetrie der leicht polarisierbaren Anionen, bedingt durch Adsorptionswechselwirkungen der Analyten mit der stationären Phase.

Gemessen an der statischen Austauschkapazität eines durch die EVO-Methode funktionalisierten Materials beträgt die Umsatzrate des eingesetzten Monomers im Mittel 40%. Allerdings ist während eines chromatographischen Prozesses lediglich ein Teil der vorhandenen funktionellen Gruppen für die Analytionen zugänglich. Dieser Anteil wird durch den Wert der effektiven Austauschkapazität repräsentiert, der grundsätzlich geringer ist als der Betrag für die statische Kapazität. Die Umsatzrate, die ausschließlich die effektiv am Ionenaustausch beteiligten funktionellen Gruppen beschreibt, liegt bei lediglich 12%. Dies ist die Folge der unkontrolliert ablaufenden Funktionalisierung, die mit der

Homopolymerisation der Monomere und der Addition von funktionellen Gruppen am Träger zwei wesentliche Konkurrenzreaktionen beinhaltet.

Die mitunter starken Adsorptionswechselwirkungen der Anionen Bromid und Nitrat sind die Folge einer nicht gleichmäßig hydratisierten stationären Phase. Durch den unkontrollierten Reaktionsablauf ergibt sich eine inhomogene Belegung des Trägermaterials mit den Austauschgruppen, sodass unfunktionalisierte Anteile des aromatischen PS/DVB-Netzwerkes verbleiben, die aufgrund ihrer starken Hydrophobie diese Adsorptionseffekte verursachen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Vielzahl von Einflussgrößen auf die Pfropf-Methode variiert, um Erkenntnisse über den ablaufenden Mechanismus zu gewinnen. Üblicherweise wurden dabei die einzelnen Reaktanden in einer festgelegten Abfolge zur Reaktion gebracht, jedoch bislang keine Änderungen dieser Syntheseführung vorgenommen. In der Regel wird das unfunktionalisierte, im Lösungsmittel suspendierte Trägermaterial vorgelegt, nachdem die Zugabe des in Wasser gelösten Monomers erfolgt. Anschließend wird die Polymerisation durch Zugabe des Radikalstarters in fester Form gestartet, indem die komplette Radikalstartermenge zur Suspension gegeben wird. Diese Reaktionsführung könnte einen unkontrollierten Ablauf der Funktionalisierung zur Folge haben. Eine langsame und kontrollierte Monomer- oder Initiatorzugabe kann möglicherweise zu einer gesteigerten Umsatzrate sowie einer tendenziell homogenen Belegung des Trägers führen, was einen positiven Effekt auf die Trenneffizienzen und Signalsymmetrien haben kann. Dabei ist es wichtig, dass die Komponenten jeweils in gelöster Form zum Reaktionsgemisch zugegeben werden, wobei die Art der Zugabe sowie die Geschwindigkeit variiert werden können.

Weiterhin gilt es zu ermitteln, ob eine Konzentrationserhöhung der beteiligten Reaktionskomponenten durch eine reduzierte Lösungsmittelmenge zu einer Steigerung der Austauschkapazität führt. Durch eine zusätzliche Erhöhung von Reaktionszeit und/oder -temperatur könnte dieser Effekt verstärkt werden. Die Variation der Monomer- und Initiatormenge sowie die des Zeitpunktes der Trägermaterialzugabe soll ebenfalls im Rahmen der Verfahrensoptimierung erfolgen.

Um die Einflüsse der Parameter Monomer- und Initiatorzugabe, Lösungsmittelmenge, Reaktionszeit und -temperatur sowie Zugabezeitpunkt des Trägermaterials auf die Qualität der Funktionalisierung zu untersuchen, wurden sechzehn Grafftunktionalisierungen durchgeführt, die jeweils mindestens die Änderung eines Reaktionsparameters beinhalteten. Aus den funktionalisierten Materialien wurden entsprechende Anionentrennsäulen gefertigt und diese ionenchromatographisch charakterisiert. Zur Bestimmung der Umsatzrate wurde die effektive Anionenaustauschkapazität jeder Säule ermittelt.

Abbildung 7.31 zeigt eine schematische Übersicht der bislang untersuchten Einflussgrößen und der im Folgenden beschriebenen modifizierten Reaktionsparameter. Die im Zuge dieser Untersuchung geänderten Syntheseparameter sind dunkelgrau unterlegt. Alle Funktionalisierungen erfolgten unter Verwendung eines PS/DVB-Copolymers als Trägermaterial und Kaliumperoxodisulfat als Radikalstarter. Als funktionelle Gruppe kam VB-DEMA zum Einsatz, und als Lösungsmittel fungierte das übliche Wasser/Ethanol-Gemisch (4:1, v/v). Als Referenzsäule wurde ein Austauscher mit DEMA-

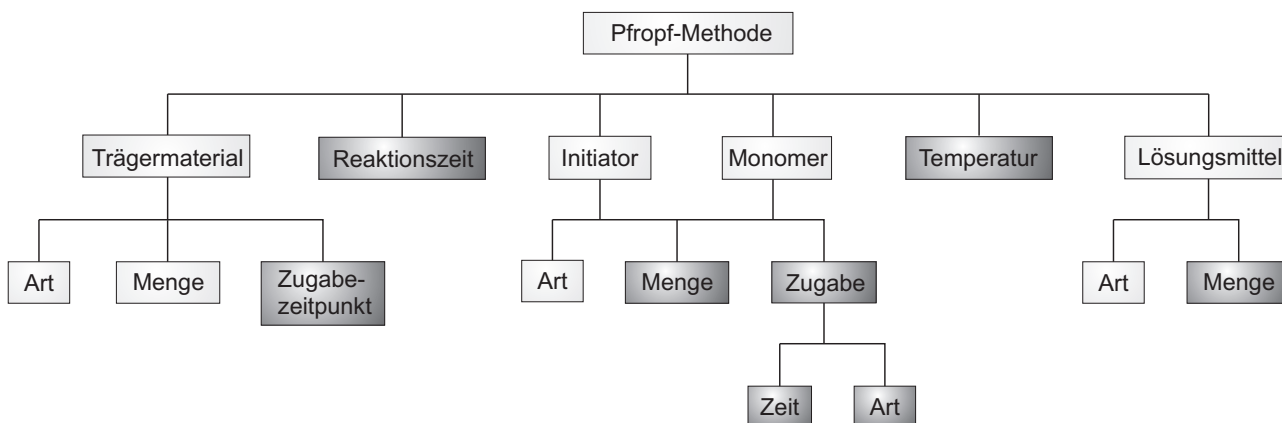


Abbildung 7.31: Übersicht der relevanten Einflussgrößen auf die Pfropf-Methode. Die im Rahmen der Verfahrensoptimierung variierten Syntheseparameter sind dunkelgrau unterlegt.

Funktionalität herangezogen, der unter EVO-Standardbedingungen hergestellt wurde. Um eine möglichst konstante Dosierung der Monomer- bzw. Initiatorlösung zu gewährleisten, wurde die Zugabe mit Hilfe einer programmierbaren Spritzenpumpe realisiert. Bei der Art der Zugabe wurde zwischen einer Intervalldosierung und der Zugabe der Lösung in einem kontinuierlichen Fluss unterschieden. Die Intervalldosierung stellte eine tropfenweise Zugabe da. Aus der Tropfenbildung, die je nach eingestellter Flussrate mit einer unterschiedlichen Geschwindigkeit erfolgte, resultierten definierte Zeitintervalle für die tatsächliche Zugabe. Diese Intervallzeit wurde beliebig variiert. Da die an der Pumpe befestigte Spritze über eine Kapillare aus Polyetheretherketon (PEEK) mit dem temperierbaren Glasreaktor verbunden wurde, konnte die Intervalldosierung durch Positionieren des Kapillarendes direkt über der Suspension, durchgeführt werden. Bei der Zugabe im kontinuierlichen Fluss hingegen wurde das Ende der Kapillare in die Suspension getaucht, um die Tropfenbildung zu vermeiden. Durch Einstellen der Flussrate wurde auch hier die Zeit der Zugabe variiert. Die Abbildungen 7.32 und 7.33 zeigen den entsprechenden Versuchsaufbau.

Es wurde jeweils eine Komponente vorgelegt und die andere auf verschiedene Weise zugegeben. Eine direkte Zugabe des Initiators erfolgte lediglich bei drei Synthesen, wobei eine davon zur Herstellung der Referenzsäule diente. Abbildung 7.34 zeigt eine schematische Darstellung der Arbeitsschritte mit den Variationsmöglichkeiten der Dosierung. Die Funktionalisierungen wurden gemäß den Vorschriften in Abschnitt 10.10 auf Seite 273 durchgeführt. Jede Funktionalisierung wurde einmal durchgeführt und aus jedem Ansatz wurden zwei Trennsäulen gepackt, die beide chromatographisch charakterisiert wurden. Für die Auflistung der chromatographischen Kenngrößen wurde jeweils eine Säule aus jedem Ansatz exemplarisch ausgewählt. Tabelle 7.15 zeigt eine Übersicht der durchgeführten Funktionalisierungen mit den entsprechenden Synthesebedingungen. In Tabelle 7.16 sind die Dosierparameter für das jeweils zugegebene Monomer aufgeführt, während Tabelle 7.17 eine Übersicht der entsprechenden Parameter für die Dosierung des Radikalstarters zeigt.

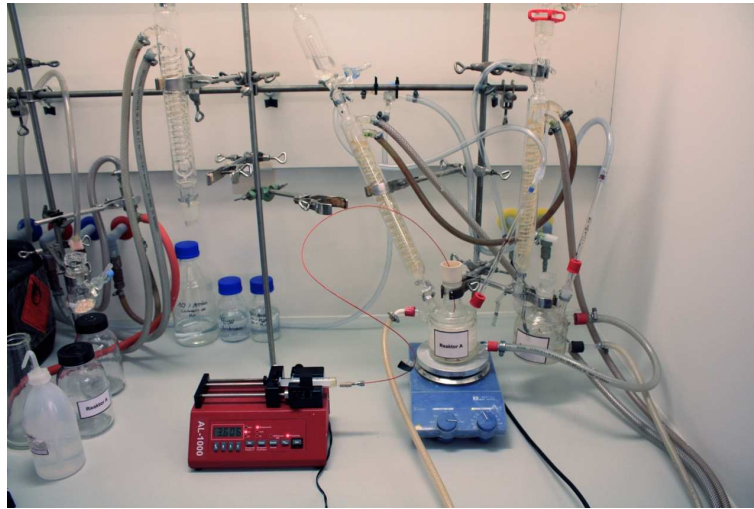


Abbildung 7.32: Vollständiger Versuchsaufbau zur Durchführung der Verfahrensoptimierung.



Abbildung 7.33: Komponenten des Versuchsaufbaus. Links: Spritzenpumpe mit Spritze. Rechts: Temperierbarer Glasreaktor mit PEEK-Kapillare.

Tabelle 7.15: Übersicht der im Rahmen der Verfahrensoptimierung durchgeführten Synthesen mit den entsprechenden Reaktionsbedingungen.

| Bezeichnung | Menge | Menge | Volumen | zudosierte Komponente | Art der Dosierung | Reaktionszeit / min | Reaktions-temperatur / K |
|-------------|--------------|----------------|--------------------|-----------------------|-------------------|---------------------|--------------------------|
| | Monomer / mg | Initiator / mg | Lösungsmittel / ml | | | | |
| Referenz | 671 | 734 | 100 | Initiator | direkt | 240 | 343 |
| Modi 1 | 671 | 734 | 100 | Monomer | Intervall | 240 | 343 |
| Modi 1c | 671 | 734 | 100 | Monomer | kontinuierl. | 240 | 343 |
| Modi 1b | 671 | 734 | 100 | Monomer | Intervall | 120 | 343 |
| Modi 1a | 336 | 734 | 100 | Monomer | Intervall | 240 | 343 |
| Modi 4 | 671 | 734 | 50 | Monomer | Intervall | 240 | 343 |
| Modi 2 | 671 | 734 | 100 | Initiator | Intervall | 240 | 343 |
| Modi 2d | 671 | 734 | 100 | Initiator | kontinuierl. | 240 | 343 |
| Modi 2g | 671 | 734 | 100 | Initiator | Intervall | 3120 | 343 |
| Modi 2f | 671 | 734 | 100 | Initiator | kontinuierl. | 480 | 343 |
| Modi 2e | 67 | 73 | 100 | Initiator | Intervall | 240 | 343 |
| Modi 2a | 336 | 734 | 100 | Initiator | Intervall | 120 | 343 |
| Modi 2b | 336 | 734 | 100 | Initiator | Intervall | 240 | 343 |
| Modi 3 | 671 | 734 | 50 | Initiator | Intervall | 240 | 343 |
| Modi 5 | 671 | 734 | 50 | Initiator | Intervall | 240 | 353 |
| Modi 7 | 671 | 734 | 100 | Initiator | direkt | 960 | 343 |
| Modi 6 | 671 | 734 | 100 | PS/DVB | direkt | 240 | 343 |

Tabelle 7.16: Dosierparameter der Spritzenpumpe für das jeweils zudosierte Monomer VB-DEMA.

| Bezeichnung _{Synthese} | Dosiervolumen / ml | Dosierrate / $\mu\text{l min}^{-1}$ | Dosierzeit / min | \varnothing Spritze / mm |
|---------------------------------|--------------------|-------------------------------------|------------------|----------------------------|
| Modi 1 | 5 | 20,8 | 240 | 15,5 |
| Modi 1a | 5 | 20,8 | 240 | 15,5 |
| Modi 1c | 5 | 20,8 | 240 | 15,5 |
| Modi 4 | 5 | 20,8 | 240 | 15,5 |
| Modi 1b | 5 | 41,7 | 120 | 15,5 |

Tabelle 7.17: Dosierparameter der Spritzenpumpe für die Zugabe des Initiators.

| Bezeichnung _{Synthese} | Dosiervolumen / ml | Dosierrate / $\mu\text{l min}^{-1}$ | Dosierzeit / min | \varnothing Spritze / mm |
|---------------------------------|--------------------|-------------------------------------|------------------|----------------------------|
| Modi 2 | 15 | 62,5 | 240 | 21 |
| Modi 2b | 15 | 62,5 | 240 | 21 |
| Modi 2d | 15 | 62,5 | 240 | 21 |
| Modi 2e | 15 | 62,5 | 240 | 21 |
| Modi 3 | 15 | 62,5 | 240 | 21 |
| Modi 5 | 15 | 62,5 | 240 | 21 |
| Modi 2a | 15 | 125 | 120 | 21 |
| Modi 2f | 30 | 62,5 | 480 | 27,5 |
| Modi 2g | 15 | 9,6 | 3120 | 21 |

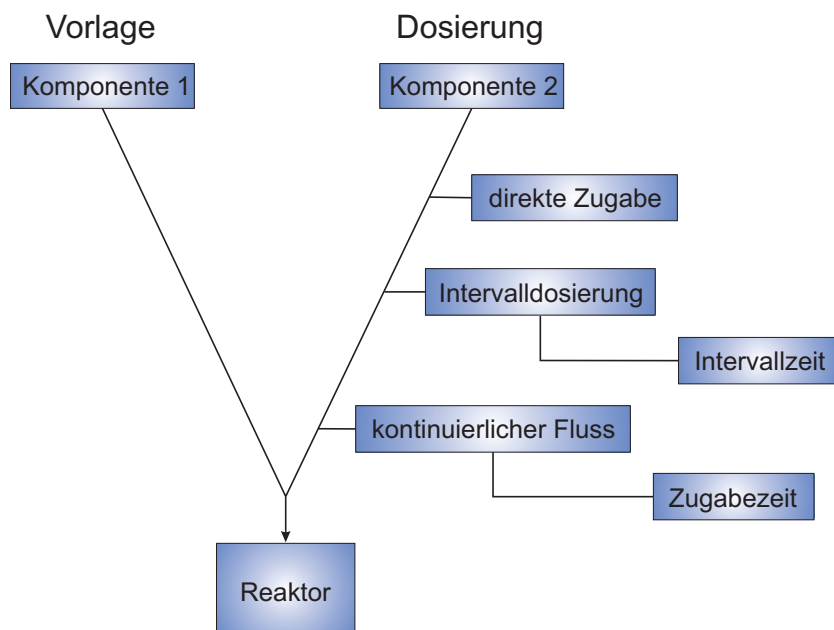


Abbildung 7.34: Schematische Darstellung der für die Syntheseoptimierung relevanten Arbeitsschritte und der optionalen Komponentendosierung. Die Komponenten 1 und 2 stehen für die Reaktanden Initiator und Monomer.

Zur Charakterisierung der einzelnen Anionenaustauscher werden neben der Austauschkapazität die Trennleistungen für das monovalente Anion Chlorid sowie für das divalente Sulfat herangezogen. Des Weiteren liegt der Fokus auf den Signalsymmetrien des Anions Nitrat.

Um zusätzlich Aussagen über den Temperatureinfluss auf die Symmetrie der Analytsignale zu treffen, wurden die Asymmetriefaktoren für Nitrat jeweils bei Temperaturen von 298 und 318 K ermittelt. Zur Ermittlung der chromatographischen Parameter wurden die Säulen mit den jeweiligen Einzelstandards (je 10 mg l^{-1}) charakterisiert. Die in den Tabellen 7.18 und 7.19 aufgeführten chromatographischen Daten stammen aus den Mittelwerten der jeweils fünffach erfolgten Messungen. Zum Vergleich sind die Resultate der erhaltenen niederkapazitiven Trennsäulen von den hochkapazitiven Varianten getrennt aufgeführt.

Tabelle 7.18: Chromatographische Daten für die erhaltenen niederkapazitiven Anionenaustauscher im Vergleich zur Referenzsäule. Säulentemperatur: 318 K; Säulendimension: 100 x 4 mm; Eluent: 7,5 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml min⁻¹; Probenvolumen 20 μl. Die Daten resultieren aus der Charakterisierung der Säulen mit den jeweiligen Einzelstandards (je 10 mg l⁻¹). Wiederholmessungen (n = 5).

| Bezeichnung _{Säule} | Modi 2e | Modi 1a | Modi 6 | Modi 1b | Modi 1c |
|---|---------|---------|--------|----------|---------|
| Austauschkapazität / μequiv Säule ⁻¹ | 15 | 43 | 60 | 65 | 66 |
| Trennleistung Cl ⁻ / TP m ⁻¹ | 14300 | 22000 | 23400 | 16800 | 17500 |
| Trennleistung SO ₄ ²⁻ / TP m ⁻¹ | 16400 | 30800 | 26500 | 20000 | 18600 |
| Asymmetriefaktor NO ₃ ⁻ (298 K) | 1,55 | 2,17 | 1,05 | 1,78 | 2,52 |
| Asymmetriefaktor NO ₃ ⁻ (318 K) | 1,94 | 2,64 | 1,32 | 0,98 | 1,72 |
| Bezeichnung _{Säule} | Modi 2a | Modi 2b | Modi 1 | Referenz | |
| Austauschkapazität / μequiv Säule ⁻¹ | 70 | 74 | 83 | 105 | |
| Trennleistung Cl ⁻ / TP m ⁻¹ | 24600 | 28400 | 19700 | 32700 | |
| Trennleistung SO ₄ ²⁻ / TP m ⁻¹ | 29300 | 40400 | 22500 | 41000 | |
| Asymmetriefaktor NO ₃ ⁻ (298 K) | 2,65 | 2,47 | 2,96 | 2,82 | |
| Asymmetriefaktor NO ₃ ⁻ (318 K) | 1,83 | 1,92 | 1,61 | 2,62 | |

Tabelle 7.19: Chromatographische Daten für die erhaltenen hochkapazitiven Anionenaustauscher im Vergleich zur Referenzsäule. Säulentemperatur: 318 K; Säulendimension: 100 x 4 mm; Eluent: 7,5 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml min⁻¹; Probenvolumen 20 µl. Die Daten resultieren aus der Charakterisierung der Säulen mit den jeweiligen Einzelstandards (je 10 mg l⁻¹). Wiederholmessungen (n = 5).

| | | | | | |
|---|----------|--------|---------|---------|--------|
| Bezeichnung _{Säule} | Referenz | Modi 4 | Modi 2f | Modi 2g | Modi 2 |
| Austauschkapazität / µequiv Säule ⁻¹ | 105 | 122 | 130 | 140 | 141 |
| Trennleistung Cl ⁻ / TP m ⁻¹ | 32700 | 18300 | 25900 | 21500 | 29000 |
| Trennleistung SO ₄ ²⁻ / TP m ⁻¹ | 41000 | 20600 | 33200 | 23000 | 39300 |
| Asymmetriefaktor NO ₃ ⁻ (298 K) | 2,82 | 1,42 | 2,14 | 1,97 | 3,10 |
| Asymmetriefaktor NO ₃ ⁻ (318 K) | 2,62 | 1,33 | 1,51 | 1,17 | 1,79 |
| Bezeichnung _{Säule} | Modi 2d | Modi 7 | Modi 3 | Modi 5 | |
| Austauschkapazität / µequiv Säule ⁻¹ | 146 | 150 | 157 | 166 | |
| Trennleistung Cl ⁻ / TP m ⁻¹ | 22200 | 23900 | 24500 | 25000 | |
| Trennleistung SO ₄ ²⁻ / TP m ⁻¹ | 28200 | 19200 | 30700 | 32000 | |
| Asymmetriefaktor NO ₃ ⁻ (298 K) | 1,9 | 2,00 | 1,21 | 1,94 | |
| Asymmetriefaktor NO ₃ ⁻ (318 K) | 1,45 | 1,52 | 1,23 | 1,36 | |

Es wird deutlich, dass durch die unterschiedlichen Syntheseführungen ein weiter Bereich an Anionenaustauschkapazitäten abgedeckt wird. Die erreichten Werte liegen zwischen 15 und 166 $\mu\text{equiv Säule}^{-1}$. Die unter EVO-Standardreaktionsbedingungen hergestellte Trennsäule weist eine Kapazität von 105 $\mu\text{equiv Säule}^{-1}$ auf und ist demnach im Durchschnitt der hier erzielten Austauschkapazitäten anzusiedeln.

Um die Änderungen der Kapazitäten in Relation zu den jeweils eingesetzten Stoffmengenkonzentrationen an Monomer und Initiator zu setzen, sind die erhaltenen Anionenaustauschkapazitäten den Monomer- und Initiatorkonzentrationen sowie den zudosierten Komponenten und den Reaktionszeiten gegenübergestellt (siehe Tabelle 7.20). Zur Verdeutlichung sind die jeweils identischen Stoffmengenkonzentrationen farbig hervorgehoben.

Tabelle 7.20: Übersicht der erhaltenen Anionenaustauschkapazitäten der Trennsäulen mit den jeweils eingesetzten Stoffmengenkonzentrationen an Monomer und Initiator sowie die Angabe der zudosierten Komponenten und der Reaktionszeiten. Die Trennsäulen sind von oben nach unten mit zunehmenden Austauschkapazitäten aufgeführt. Zur Verdeutlichung sind die jeweils identischen Stoffmengenkonzentrationen farbig hervorgehoben.

| Bezeichnung _{Säule} | Austauschkapazität / $\mu\text{equiv Säule}^{-1}$ | c_{Monomer} / mmol l^{-1} | $c_{\text{Initiator}}$ / mmol l^{-1} | zudosierte Komponente | Reaktionszeit / min |
|------------------------------|--|--|--|--------------------------|------------------------|
| Modi 2e | 15 | 2,47 | 2,72 | Initiator (Intervall) | 240 |
| Modi 1a | 43 | 12,40 | 27,20 | Monomer (Intervall) | 240 |
| Modi 6 | 60 | 24,70 | 27,20 | PS/DVB (direkt) | 240 |
| Modi 1b | 65 | 24,70 | 27,20 | Monomer (Intervall) | 120 |
| Modi 1c | 66 | 24,70 | 27,20 | Monomer (kontinuierl.) | 240 |
| Modi 2a | 70 | 12,40 | 27,20 | Initiator (Intervall) | 120 |
| Modi 2b | 74 | 12,40 | 27,20 | Initiator (Intervall) | 240 |
| Modi 1 | 83 | 24,70 | 27,20 | Monomer (Intervall) | 240 |
| Referenz | 105 | 24,70 | 27,20 | Initiator (direkt) | 240 |
| Modi 4 | 122 | 49,40 | 54,40 | Monomer (Intervall) | 240 |
| Modi 2f | 130 | 24,70 | 27,20 | Initiator (kontinuierl.) | 480 |
| Modi 2g | 140 | 24,70 | 27,20 | Initiator (Intervall) | 3120 |
| Modi 2 | 141 | 24,70 | 27,20 | Initiator (Intervall) | 240 |
| Modi 2d | 146 | 24,70 | 27,20 | Initiator (kontinuierl.) | 240 |
| Modi 7 | 150 | 24,70 | 27,20 | Initiator (direkt) | 960 |
| Modi 3 | 157 | 49,40 | 54,40 | Initiator (Intervall) | 240 |
| Modi 5 | 166 | 49,40 | 54,40 | Initiator (Intervall) | 240 |

Bevor die einzelnen Abhängigkeiten diskutiert werden, soll an dieser Stelle geprüft werden, ob die Ansatzgrößen bezüglich der eingesetzten Monomer- und Initiatorkonzentration mit dem generellen

Reaktionsschema im heterogenen System übereinstimmen. Wird bei einer Funktionalisierung nach EVO die Konzentration an Monomer und Radikalstarter im heterogenen System in gleicher Weise erhöht, resultiert in der Regel eine Zunahme der Austauschkapazität bis ein Grenzwert erreicht ist. An dieser Stelle nimmt die Kapazität nicht weiter zu und es ergibt sich eine exponentiell verlaufende Abhängigkeit. Wird hingegen die Monomerkonzentration konstant gehalten und die Konzentration an Initiator schrittweise erhöht, resultiert eine Abhängigkeit wie sie in Abschnitt 6.2.3 auf Seite 139 eingehend beschrieben wurde. Es wird eine zunächst wachsende Austauschkapazität beobachtet, die den stöchiometrischen Verlauf der Reaktion an dieser Stelle zurückzuführen ist. Nach Erreichen eines Maximalwertes nimmt die Kapazität bedingt durch eine erhöhte Rekombinationsrate der Initiatorradikale wieder ab.

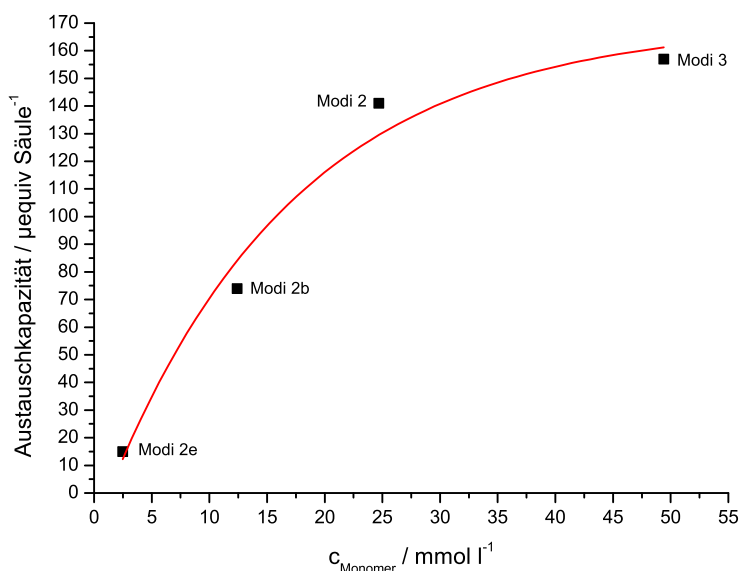


Abbildung 7.35: Auftragung der Austauschkapazitäten der Trennsäulen Modi 2e, Modi 2b, Modi 2 und Modi 3 gegen die jeweils eingesetzte Monomerkonzentration.

Um die Abhängigkeit der Austauschkapazität der im Rahmen der Verfahrensoptimierung hergestellten Trennsäulen von der eingesetzten Monomer- und Initiatorkonzentration zu untersuchen wurden die Säulen Modi 2e, Modi 2b, Modi 2 und Modi 3 ausgewählt. Bis auf die Konzentrationen an Monomer und Radikalstarter wurden diese Säulen jeweils unter identischen Reaktionsbedingungen hergestellt. Das Packmaterial der vier Säulen wurde durch Intervalldosierung des Initiators bei einer Reaktionszeit von 240 Minuten und einer Reaktionstemperatur von 343 K synthetisiert. Verglichen mit der Monomerkonzentration wurde die Konzentration an Initiator bei der Synthese der Säule Mode 2b um den Faktor 2 erhöht, während bei den Synthesen der übrigen Säulen jeweils 1,1 eq

Radikalstarter zugesetzt wurde, was den Standardreaktionsbedingungen der Funktionalisierung entspricht. Um den Einfluss der Konzentrationen auf die Kapazitäten der Säulen darzustellen, ist in Abbildung 7.35 exemplarisch die Anionenaustauschkapazität der vier Trennsäulen gegen die jeweils eingesetzte Monomerkonzentration aufgetragen.

Wie erwartet, ergibt sich eine exponentielle Abhängigkeit der Anionenaustauschkapazität von der Monomerkonzentration. Die Radikalstarterkonzentration wurde parallel schrittweise erhöht, sodass sich die Kapazität dem zuvor beschriebenen Grenzwert der Sättigung nähert. Zu beachten ist, dass im Falle der Säule Modi 2b die doppelte Menge an Initiator eingesetzt wurde ($27,20 \text{ mmol l}^{-1}$ Initiator gegen $12,40 \text{ mmol l}^{-1}$ Monomer). Daher ist anzunehmen, dass die erhaltene Austauschkapazität von $74 \mu\text{equiv Säule}^{-1}$ durch den Einsatz jeweils identischer Konzentrationen an Monomer und Radikalstarter von $12,40 \text{ mmol l}^{-1}$ einen höheren Wert annehmen und so die erhaltene Kurve einen steileren Verlauf zeigen würde.

Die Konzentrationen an Monomer und Radikalstarter korrelieren demnach mit dem generellen Schema der Funktionalisierung, sodass diesbezüglich Abweichungen ausgeschlossen werden können. Die Änderungen der Austauschkapazitäten und der chromatographischen Parameter, die im weiteren Verlauf dieses Kapitels diskutiert werden, können somit auf die übrigen Modifizierungen der Reaktionsführung, wie beispielsweise die Zugabe der Komponenten und die Art der Zugabe, zurückgeführt werden.

Die einzelnen Kapazitäten sind in Abbildung 7.36 graphisch dargestellt. Daraus ist zu entnehmen, dass keine ausreichende Austauschkapazität resultiert, wenn lediglich ein Zehntel der Monomer- und Initiatormenge zur Funktionalisierung eingesetzt wird. Die Reaktion verläuft unter diesen Bedingungen stöchiometrisch, sodass größere Mengen beider Komponenten an dieser Stelle zu einer gesteigerten Kapazität führen. Um eine hinreichende Belegung des Trägermaterials zu erzielen, ist ein Mindestmaß an Monomer und Radikalstarter erforderlich. Die Trennsäule Modi 2e erfüllt diese Bedingungen nicht und weist aus diesem Grund die geringste Anionenaustauschkapazität auf. Der Austauscher ist demnach weniger zum Einsatz in der Anionenchromatographie geeignet.

Durch die Intervalldosierung von 50% der üblicherweise eingesetzten Monomer- und Initiatormenge lässt sich die Kapazität zwar steigern, jedoch ist der erhaltene Austauscher mit $43 \mu\text{equiv Säule}^{-1}$ noch vergleichsweise niederkapazitiv. Aufgrund der nicht hinreichenden Anionenaustauschkapazitäten werden diese beiden Trennsäulen in der nachfolgenden Charakterisierung nicht weiter berücksichtigt. Die Säule Modi 6 stellt einen mit hydrophob gebundenen Monomerketten beschichteten Austauscher dar, der durch Zugabe des PS/DVB-Copolymers nach vier Stunden Reaktionszeit synthetisiert wurde. Seine Kapazität liegt mit $60 \mu\text{equiv Säule}^{-1}$ in einem mit den Trennsäulen Modi 1b und 1c vergleichbaren Bereich. Die drei Säulen wurden allesamt jeweils unter identischen Konzentrationen an Monomer und Initiator hergestellt, wobei die Stoffmengenkonzentrationen den in der EVO-Funktionalisierung

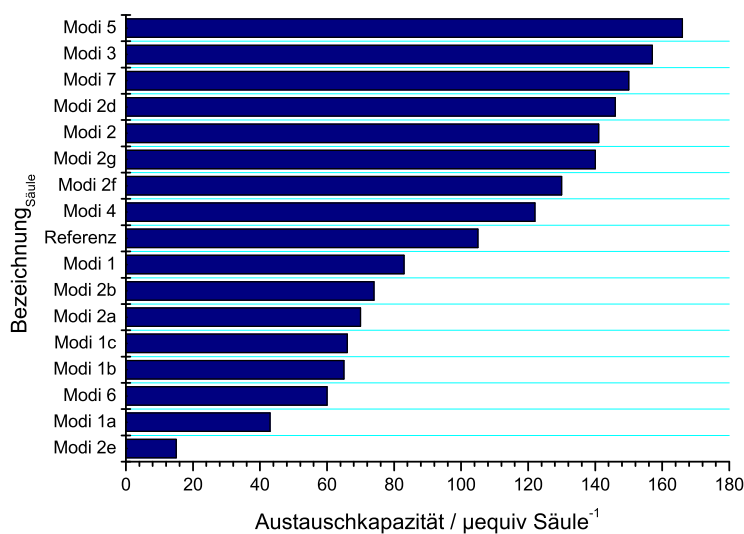


Abbildung 7.36: Einfluss der EVO-Syntheseführung auf die Austauschkapazität der Anionentrennsäulen.

standardmäßig eingesetzten Konzentrationen entsprechen.

Die Säulen Modi 1b und 1c wurden durch Vorlage des Initiators und Zudosieren des Monomers hergestellt. Während Modi 1b aus der Intervалldosierung von VB-DEMA über die Reaktionszeit von 2 h hervorging, wurde Modi 1c durch die Zugabe des Monomers im kontinuierlichem Fluss bei einer Reaktionszeit von 4 h synthetisiert.

Eine höhere Kapazitätsstufe wird durch die kontrollierte Zugabe des Initiators erreicht. Bei lediglich 50% der gewöhnlich eingesetzten Monomermenge und tropfenweiser Zugabe des Kaliumperoxodisulfates kommt es zu Kapazitätswerten von 70 bis 74 $\mu\text{equiv Säule}^{-1}$, wobei hier der Einfluss der Reaktionsdauer vernachlässigbar gering ist. Wird die Monomermenge verdoppelt und VB-DEMA tropfenweise zugeführt, resultiert eine stärkere Belegung, was sich in 13% Kapazitätssteigerung für die Säule Modi 1 widerspiegelt. Diese Trennsäule ist in Bezug auf die Reaktionsbedingungen der Funktionalisierung direkt vergleichbar mit der Säule Modi 1c. Hier besteht der Unterschied lediglich darin, dass Modi 1c durch eine kontinuierliche Zugabe des Monomers synthetisiert wurde.

Die bisher beschriebenen Trennsäulen gehören zu den niederkapazitiven Varianten, da mit den unterschiedlichen Syntheseführungen jeweils geringere Anionenaustauschkapazitäten erzielt wurden als mit der Funktionalisierung unter Standardreaktionsbedingungen. Die entsprechenden Änderungen führten zwar nicht zur erwünschten Umsatzsteigerung, jedoch bieten die jeweiligen Syntheseführungen verschiedene Optionen zur Herstellung niederkapazitiver Anionenaustauscher.

Die graphische Darstellung in Abbildung 7.36 (links) macht deutlich, dass zur Steigerung der Umsatzrate vorallem eine Reduktion des Lösungsmittelvolumens sowie die kontrollierte Zugabe des

Initiators geeignet sind. Durch Zudosieren des Radikalstarters werden Kapazitätswerte zwischen 130 und 146 $\mu\text{equiv Säule}^{-1}$ erzielt. Dabei wurden die entsprechenden Säulen Modi 2f, Modi 2g, Modi 2 und Modi 2d mit einer jeweils identischen Konzentration des Monomers und des Initiators synthetisiert, wobei die Stoffmengenkonzentrationen auch hier wieder den in der EVO-Funktionalisierung standardmäßig eingesetzten Konzentrationen entsprechen. Die Zugabe im kontinuierlichen Fluss (Modi 2d mit 146 $\mu\text{equiv Säule}^{-1}$) führt in diesem Fall lediglich zu einer geringfügig höheren Austauschkapazität als die Variante der Intervalldosierung (Modi 2 mit 141 $\mu\text{equiv Säule}^{-1}$). Nach der Intervalldosierung des Initiators hat eine Verlängerung der Reaktionszeit von 240 Minuten auf 3120 Minuten hier keinen weiteren Einfluss mehr auf die Austauschkapazität (vgl. Modi 2 mit Modi 2g).

Bei der Synthese der Säulen Modi 4, Modi 3 und Modi 5 wurde eine Erhöhung der Monomer- und Radikalstarterkonzentration durch eine Reduktion des Lösungsmittels auf 50% des Ausgangsvolumens erzielt. Durch eine Intervalldosierung des Monomers sowie eine gleichzeitige Erhöhung der Reaktionstemperatur von 343 K auf 353 K wurde mit 166 $\mu\text{equiv Säule}^{-1}$ die höchste Anionenaustauschkapazität erreicht. Dies entspricht einer Umsatzsteigerung von 60%.

Bei einem Vergleich der Säulen Modi 3 und Modi 4 wird deutlich, unter identischen Monomer- und Initiatorkonzentrationen eine deutlich höhere Kapazität erreicht werden kann, wenn der Initiator anstelle des Monomers im Intervall zur Suspension gegeben wird. In der höher konzentrierten Suspension ist die Verteilung der Monomere in der Lösung stärker limitiert als im doppelten Lösungsmittelvolumen. Die Monomere befinden sich näher an der Trägermaterialoberfläche. Durch die kontrollierte Zugabe des Initiators erfolgt dann die Addition am Träger in einer höheren Wahrscheinlichkeit als in einer verdünnten Suspension.

Wird im Gegensatz dazu der Radikalstarter vorgelegt, kommt es zur Reaktion der Initiatorradikale untereinander. Ein Teil des Initiators reagiert so bereits ab bevor das Monomer zudosiert wird. Daraus resultiert dann eine vergleichsweise geringe Austauschkapazität.

Die Untersuchungen zeigen, dass der Umsatz des Monomers gesteigert wird, wenn sich die Monomere bei Initiierung der Reaktion in unmittelbarer Nähe zum Trägermaterial befinden. Infolgedessen erhöht sich die Wahrscheinlichkeit zur Addition der Monomere am Träger, und der Monomerverbrauch durch die konkurrierende Homopolymerisation wird vermindert. Eine gesteigerte Monomerkonzentration wird durch Erhöhung der Monomer- und Initiatormenge sowie durch Reduktion des Lösungsmittels erzielt. Weiterhin ist die kontrollierte Zugabe des Initiators einer Zugabe des Monomers vorzuziehen, denn nur Erstere bewirkt eine bevorzugte Funktionalisierung des Trägers. Die Vorlage des Radikalstarters führt zu einer erhöhten Rekombinationsrate, das heißt, der Initiator reagiert mit hoher Geschwindigkeit ab. Wird im nächsten Schritt das Monomer zudosiert, kommt es zu einer bevorzugten Reaktion zwischen den verbleibenden Radikalstartermolekülen und dem Monomer, wodurch die Funktionalisierung des Trägers zurückgedrängt wird. Die Konsequenzen sind

verminderte Umsatzraten und lediglich geringe Austauschkapazitäten. Bei der inversen Syntheseführung kommt es zum einen zu einer deutlich reduzierten Rekombinationsrate der Initiatorradikale, zum anderen besteht durch die Vorlage des Monomers an der Oberfläche des Trägers eine vergleichsweise hohe Konzentration an Monomermolekülen, die bei kontrollierter Zugabe des Initiators gezielt an das Grundmaterial addiert werden.

Abbildung 7.37 zeigt einen Vergleich der verschiedenen Trennsäulen bezüglich der Trennleistungen für Chlorid und Sulfat. Der unter Standardbedingungen hergestellte Austauscher zeichnet sich mit

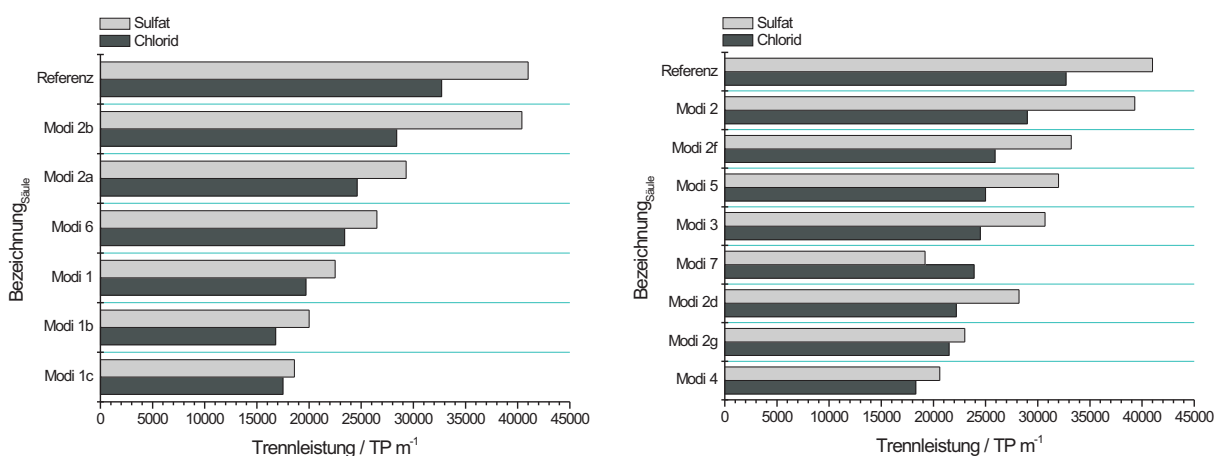


Abbildung 7.37: Resultate der Verfahrensoptimierung in Bezug auf die Trennleistungen der erhaltenen Austauscher für die Anionen Chlorid und Sulfat. Links: Trenneffizienzen der niederkapazitiven Säulen. Rechts: Trenneffizienzen der hochkapazitiven Varianten.

Werten von 32700 TP m^{-1} für Chlorid und 41000 TP m^{-1} für Sulfat sowohl in der Gruppe der niederkapazitiven als auch der hochkapazitiven Säulen durch die beste Trennleistung aus. Die Austauscher Modi 2 und Modi 2b zeigen ebenfalls hohe Trenneffizienzen für die erwähnten Anionen. Beide Säulen sind unter Vorlage des Monomers und Zudosierung des Radikalstarters synthetisiert worden. Diese Reaktionsführung dient nicht zur Steigerung der Umsatzrate, sondern durch die bevorzugte Funktionalisierung des Trägers zur Generierung von Anionenaustauschern mit hoher Trenneffizienz. Im Gegensatz dazu führte die Zudosierung des Monomers zu Austauschern, die unter den gewählten chromatographischen Bedingungen verhältnismäßig geringe Trennleistungen aufweisen.

Die jeweiligen Trenneffizienzen sollten jedoch unter Berücksichtigung der Signalsymmetrien betrachtet werden. Da die theoretische Bodenzahl umgekehrt proportional von der Basisbreite eines Signals abhängt, resultiert aus verhältnismäßig breiten Signalen oftmals eine geringe Anzahl theoretischer Böden. Allerdings besitzen breite Signale häufig eine höhere Symmetrie, sodass die Signale

von Analytionen auf Austauschern mit niedrigen Bodenzahlen und damit geringer Trenneffizienz oftmals Asymmetriefaktoren im angestrebten Bereich aufweisen.

Die bei Temperaturen von 298 und 318 K erhaltenen Asymmetriefaktoren der Nitratsignale sind in Abbildung 7.38 für jede Trennsäule graphisch dargestellt. Bei den im Rahmen dieser Synthe-

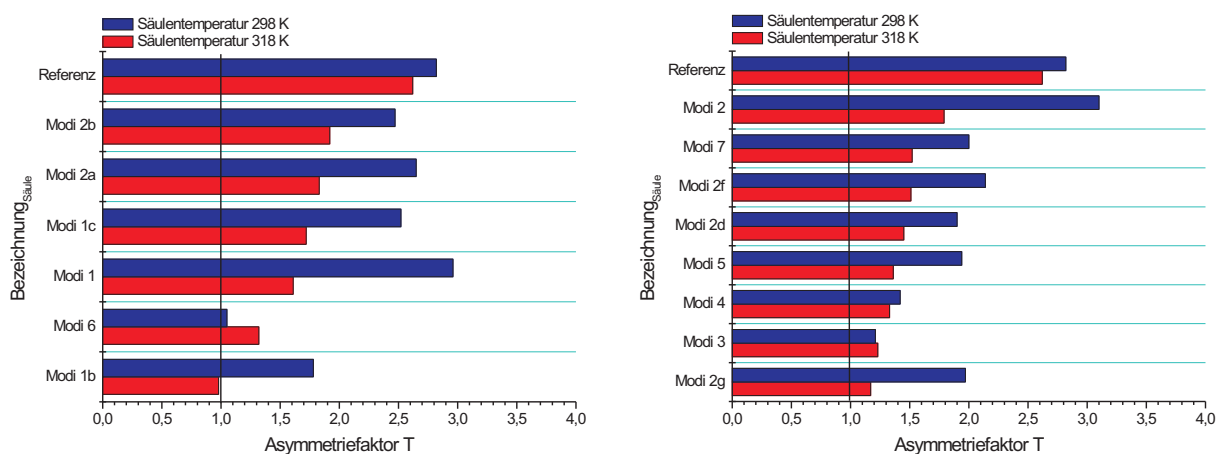


Abbildung 7.38: Einfluss der EVO-Syntheseführung und der Säulentemperatur auf die Signalsymmetrie des Anions Nitrat. Links: Asymmetriefaktoren für die erhaltenen niederkapazitiven Anionenaustauscher. Rechts: Entsprechende Darstellung für die erhaltenen hochkapazitiven Anionenaustauscher.

seoptimierung gefertigten Austauschern lässt sich eine zum Teil deutliche Temperaturabhängigkeit beobachten. Mit Ausnahme des Austauschers Modi 6 zeigen die Nitratsignale auf den untersuchten Trennsäulen bei niedriger Temperatur ein stark ausgeprägtes Tailing, während sich die Asymmetrie der Signale bei einer Betriebstemperatur von 318 K reduziert. Der durch adsorbierte Monomerketten beschichtete Austauscher Modi 6 weist einen inversen Temperatureffekt auf, jedoch liegen die Asymmetriefaktoren hier unabhängig von der Temperatur im angestrebten Bereich. Die ausgezeichneten Signalsymmetrien sind auf die lückenlose Beschichtung des Trägers zurückzuführen. Durch die Anordnung der Monomerketten ergibt sich eine hohe Ladungsdichte an der Oberfläche des Trägers, die eine Interaktion zwischen den Analyten und dem hydrophoben aromatischen PS/DVB-Netzwerk verhindert. Im Gegensatz dazu ist die Wechselwirkung zwischen Nitrat und der unter Standardbedingungen funktionalisierten stationären Phase am stärksten. Dies gilt sowohl für die hoch- als auch für die niederkapazitiven Trennsäulen bei beiden untersuchten Temperaturen. An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass dieser Austauscher die jeweils höchste Trenneffizienz aufweist. Die Trennsäulen Modi 2 und 2b besitzen ebenfalls hohe Trennleistungen, zusätzlich konnten hier die starken Signalasymmetrien deutlich reduziert werden. Bei den hochkapazitiven Austauschern finden die nachweislich geringsten Adsorptionswechselwirkungen von Nitrat mit den Phasen der Säulen

Modi 3 und Modi 4 statt. Die Materialien wurden jeweils unter Reduktion des Lösungsmittelvolumens funktionalisiert, wobei Modi 3 durch Zutropfen des Initiators und Modi 4 durch Zudosieren des Monomers generiert wurden. Vermutlich führt die Funktionalisierung des Grundmaterials in einem geringen Lösungsmittelvolumen zu einer dichten Belegung des Trägers mit den hydrophilen Austauscherguppen, sodass es zwischen den Analytionen und dem PS/DVB-Copolymer weniger zu hydrophoben Wechselwirkungen kommt. Des Weiteren zeigt sich, dass beide Trennsäulen in Bezug auf die Signalsymmetrien von Nitrat kaum auf Temperaturänderungen ansprechen, was den Betrieb dieser Austauscher in einem Ionenchromatographiesystem ohne integriertes Heizelement erlaubt. Besonders im Hinblick auf die Umsatzrate der Funktionalisierung konnte durch verschiedene Änderungen der Syntheseführung eine Verfahrensoptimierung erzielt werden. Die Untersuchungen zeigen, dass für die bevorzugte Addition der Monomere am Träger eine hohe Monomerkonzentration an der Oberfläche des Grundmaterials essentiell ist. Durch kontrolliertes Zudosieren des Initiators und einer reduzierten Lösungsmittelmenge wird dies erfüllt und führt in Verbindung mit einer Erhöhung der Reaktionstemperatur zu einer Steigerung des Umsatzes der EVO-Methode von bis zu 60%, was langfristig zu einer erheblichen Kostensenkung für das Funktionalisierungsverfahren führen würde. Ferner konnte durch Intervalldosierung des Radikalstarters ein Austauscher mit hoher Trennleistung generiert werden, der bei einer Säulentemperatur von 318 K für Nitrat einen Asymmetriefaktor von 1,79 zeigt. Der entsprechende Faktor bei gleicher Temperatur liegt im Falle der Referenzsäule bei 2,62. Demnach führte die kontrollierte Zudosierung des Initiators nicht nur zu einer Umsatzsteigerung, sondern zusätzlich zu einem deutlich reduzierten Tailingfaktor für das leicht polarisierbare Anion bei einer vergleichsweise hohen Trenneffizienz.

Die Standardreaktionsführung der EVO-Methode ermöglicht zwar die Generierung eines effizienten Anionenaustauschers, jedoch geschieht dies auf Kosten der Umsatzrate und der Signalsymmetrien. Für die Herstellung eines leistungsstarken Ionenaustauschers mit Hilfe der Pfpfropf-Methode ist es notwendig, das Gleichgewicht der beiden nebeneinander ablaufenden und konkurrierenden Reaktionen auf die Seite der Trägermaterialfunktionalisierung zu verlagern, um die monomerverbrauchende Homopolymerisation weitgehend zu verhindern. Durch die Verwendung des stark hydrophoben PS/DVB-Trägers wird die gezielte Funktionalisierung des Polymers mit den hydrophilen Monomeren in Verbindung mit einem ebenfalls wasserlöslichen Radikalstarter jedoch bedeutend erschwert. Eine direkte Zugabe des Initiators hat einen unkontrollierten Reaktionsablauf zur Folge. Aufgrund der Differenzen in der Hydrophilie der beteiligten Reaktanden kann das Gleichgewicht auf diese Weise nur schwer in die gewünschte Richtung verlagert werden. Die Untersuchungen zur Verfahrensoptimierung haben gezeigt, dass die Technik der kontrollierten Dosierung des Radikalstarters und die Reduktion des Lösungsmittels eine Möglichkeit bieten, die Addition am Träger zu begünstigen und so die Umsatzrate maßgeblich zu steigern.

Mit diesem Experiment sollten verschiedene Möglichkeiten zur Verfahrensoptimierung der Pfpfropf-

Methode erarbeitet werden. In weiterführenden Arbeiten auf diesem Gebiet sollte die Reproduzierbarkeit der Resultate durch Wiederholungen des Experimentes geprüft werden um die getroffenen Aussagen bezüglich des Ablauf des Reaktionsmechanismus zu fundieren.

Eine weitere Option zur Effizienzsteigerung des Verfahrens wäre die Verwendung hydrophober Radikalstarter, die eine Radikalerzeugung in unmittelbarer Nähe der Trägeroberfläche gewährleistet und damit ebenso die Addition von Monomeren am PS/DVB-Copolymer fördert. Die Auswirkungen wasserunlöslicher Initiatoren auf die Güte der Funktionalisierung wurden von *A. Beermann* eingehend untersucht [122]. Durch die Verwendung der Oxoradikalstarter BPO und Didecanoylperoxid in Verbindung mit einem Wasser/Aceton-Gemisch als Lösungsmittel konnten effiziente Anionenaustauscher generiert werden, deren Austauschkapazitäten durch die Gegenwart eines Ionenpaarreagenzes weiter gesteigert wurden. Der anionische Anteil des Ionenpaarreagenzes dient in diesem Fall dem kationischen Monomer als hydrophobes Gegenion. Infolgedessen verliert das Monomer seine Polarität und hält sich so primär in der Nähe des unpolaren aromatischen PS/DVB-Trägers auf. Die Konzentration der Monomere an der Trägeroberfläche wird so massiv erhöht. In Verbindung mit einem hydrophoben Radikalstarter führt dies ebenfalls zu einer gezielten radikalischen Addition am Grundmaterial.

7.4.4 Transfer der Verfahrensoptimierung auf das System

VB-TEA-I/Azoinitiator

Die Funktionalisierung mit dem Monomer VB-TEA-I unter Verwendung der Azoradikalstarter 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) und AIBN erfolgte bislang ausschließlich durch die standardisierte Syntheseführung. Um auch hier die Vorteile der geänderten Reaktionsführung zu nutzen, wurde die Verfahrensoptimierung der EVO-Methode auch auf dieses System angewendet. Aufgrund der starken Hydrophobie der hier einzusetzenden Initiatoren ist die Zudosierung in Form einer wässrigen Radikalstarterlösung nicht möglich. Die Art des Lösungsmittels sollte jedoch identisch bleiben, daher wurde der Radikalstarter in ethanolischer Lösung zugegeben. Um festzustellen, ob die Verfahrensoptimierung auf dieses System übertragbar ist, wurde ein PS/DVB-Träger mit VB-TEA-I unter tropfenweiser Zugabe von 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) in 30 ml Ethanol funktionalisiert. Aus dem ionischen Trägermaterial wurde eine entsprechende Anionentrennsäule gefertigt und diese ionenchromatographisch charakterisiert. Die Funktionalisierung erfolgte gemäß der Vorschrift 10.10.2 (Seite 274). Die Synthesebedingungen sowie die Dosierparameter der Spritzenpumpe sind in Tabelle 7.21 aufgeführt.

Tabelle 7.21: Synthesebedingungen und Dosierparameter der Spritzenpumpe zur Herstellung des Austauschers DV091016-1A1 mit TEA-Funktionalität. Als Radikalstarter diente 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure)

| Bezeichnung _{Säule} | DV091016-1A1 |
|-------------------------------------|--------------|
| PS/DVB Charge | P081007A7sta |
| Menge / g | 2,5 |
| $n_{VB-TEA-I}$ / mmol | 1,46 |
| Wasser/Ethanol (gesamt) / ml | 50/40 |
| n_{Valeri} / mmol | 1,02 |
| Reaktionstemp. / K | 343 |
| Reaktionszeit / min | 240 |
| Dosiervolumen (Ethanol) / ml | 30 |
| Dosierrate / $\mu\text{l min}^{-1}$ | 125 |
| Dosierzeit / min | 240 |
| \varnothing Spritze / mm | 27,5 |

Abbildung 7.39 zeigt das Resultat der Säulencharakterisierung in Form eines Chromatogramms der Trennung ausgewählter anorganischer Anionen. Die Austauschkapazität der Trennsäule DV091016-1A1 wurde durch einen Vergleich der Retentionsfaktoren des Anions Chlorid auf einen Wert von $25 \mu\text{equiv Säule}^{-1}$ geschätzt. Als Referenz diente der ebenfalls mit VB-TEA-I funktionalisierte Anionenaustauscher DV090424-1A2 (vgl. Kapitel 7.3.2), dessen Kapazität mit Hilfe des Verdrängungsverfahrens ermittelt wurde.

Weitere relevante chromatographische Daten der Trennsäule sind in Tabelle 7.22 aufgelistet.

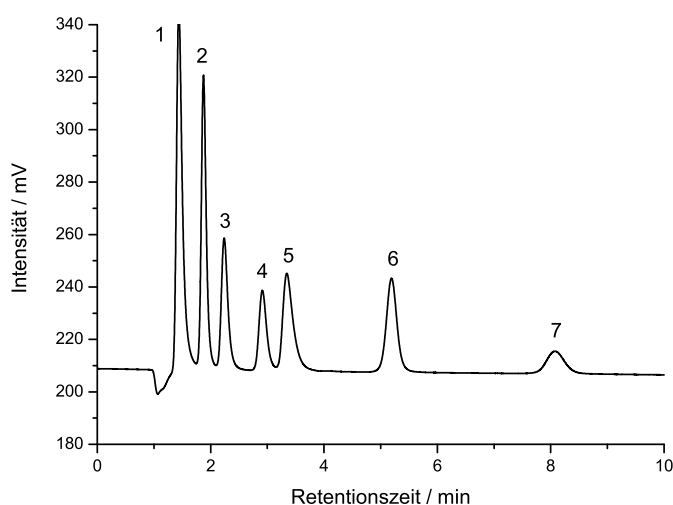


Abbildung 7.39: Charakterisierung der Säule DV091016-1A1 durch die Trennung ausgewählter anorganischer Anionen. Säulentemperatur: 318 K; Säulendimension: 100 x 4 mm; Eluent: 3,5 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml min⁻¹; Probenvolumen 20 µl; Analyten: 7er Mix (je 10 mg l⁻¹) Fluorid (1), Chlorid (2), Nitrit (3), Bromid (4), Nitrat (5), Sulfat (6), Phosphat (7).

Tabelle 7.22: Chromatographische Daten der Säule DV091016-1A1. Säulentemperatur: 318 K; Säulendimension: 100 x 4 mm; Eluent: 3,5 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml min⁻¹; Probenvolumen 20 µl.

| DV091016-1A1 | F ⁻ | Cl ⁻ | Br ⁻ | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
|----------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Retentionsfaktor k' | 0,35 | 0,75 | 1,09 | 1,72 | 2,12 | 3,85 | 6,55 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 8300 | 21100 | 17700 | 22900 | 16900 | 35300 | 30000 |
| Asymmetriefaktor T | 1,93 | 1,40 | 1,54 | 1,37 | 1,89 | 1,09 | 1,17 |

Die in Abschnitt 7.3.2 auf Seite 173 bereits detailliert beschriebene und charakterisierte Trennsäule DV090424-1A2 wurde unter Einsatz identischer Mengen an Trägermaterial, Monomer und Initiator und gemäß der Standardreaktionsführung synthetisiert. Die Funktionalisierung führte zu einer Anionenaustauschkapazität von 46 µequiv Säule⁻¹. Der durch die modifizierte Reaktionsführung erhaltene Austauscher weist jedoch eine Kapazität von lediglich 25 µequiv Säule⁻¹ auf. Dieser verhältnismäßig geringe Wert ist die Folge des geänderten Lösungsmittelverhältnisses und damit der

Polaritätsänderung. Aufgrund der starken Hydrophobie des Radikalstarters wurde dieser in Ethanol gelöst und zu einer bereits in einem Wasser/Ethanol-Gemisch suspendierten Träger gegeben. Löslichkeitstests ergaben, dass ein Volumen von 30 ml Ethanol erforderlich ist, um die benötigte Menge an 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) in Lösung zu bringen. Ferner ist das unfunktionalisierte Copolymer lediglich im organischen Medium suspendierbar, sodass auf ein Mindestvolumen von 10 ml Ethanol nicht verzichtet werden kann. Infolgedessen kann unter den gegebenen Synthesebedingungen das Volumen von 40 ml Ethanol nicht unterschritten werden. Um das im Ethanol/Wasser-Gemisch suspendierte Trägermaterial in den Glasreaktor zu überführen und das Monomer suspendierbar zu machen, wurden zusätzliche 40 ml Wasser benötigt. Die Funktionalisierung wurde somit in insgesamt 90 ml eines Wasser/Ethanol-Gemisches 1:1,25 (v/v) durchgeführt. Dadurch wurde die Polarität des Reaktionsgemisches im Vergleich zum Standardlösungsmittelgemisch (Wasser/Ethanol 4:1 (v/v)) maßgeblich verringert. Die Polaritätsdifferenz zwischen der flüssigen und der Trägerphase ist bei einem Verhältnis von 1 zu 1,25 weniger deutlich. Die Phasengrenze ist hier kaum ausgeprägt. Aus diesem Grund richtet sich nur eine verhältnismäßig geringe Menge an Monomeren innerhalb dieser Grenze aus und wird am Träger addiert. Dieser Effekt auf die Austauschkapazität ist offenbar dominant und kann allem Anschein nach nicht hinreichend durch das Zudosieren des Initiators ausgeglichen werden.

Dennoch konnte unter den gewählten chromatographischen Bedingungen eine Trennung der Anionen mit durchschnittlicher Effizienz auf der Säule DV091016-1A1 erzielt werden. Die Auflösung zwischen Fluorid und Totvolumensignal ist zwar für eine Quantifizierung des Anions nicht ausreichend, jedoch kann der Austauscher zur qualitativen Fluoridbestimmung herangezogen werden.

Um eine Steigerung der Austauschkapazität zu erreichen, ohne die Polarität des Standardlösungsmittelsystems bedeutend zu ändern, wurde der Radikalstarter in Aceton gelöst und zur Suspension aus Trägermaterial, Monomer, Ethanol und Wasser getropft. Das erforderliche Mindestvolumen an Aceton betrug hier 7 ml. Die Synthese wurde ebenfalls gemäß der Vorschrift in Abschnitt 10.10.2 auf Seite 274 durchgeführt. Die detaillierten Synthesebedingungen sind in Tabelle 7.23 gezeigt. Aus dem so funktionalisierten Material wurde eine Trennsäule hergestellt und in der Ionenchromatographie eingesetzt.

Zum Vergleich mit dem Austauscher DV090424-1A2, der aus der nicht modifizierten Syntheseführung generiert wurde, sind die Chromatogramme (vgl. Abbildung 7.40) sowie die erhaltenen chromatographischen Daten beider Austauscher in Tabelle 7.24 einander gegenübergestellt. Die Anionenaustauschkapazität wurde auch in diesem Fall mit Hilfe des Retentionsfaktors von Chlorid im Vergleich zur Referenz DV090424-1A2 auf einen Wert von $79 \mu\text{equiv Säule}^{-1}$ geschätzt.

Tabelle 7.23: Synthesebedingungen und Dosierparameter der Spritzenpumpe zur Herstellung des Austauschers DV091113-1A1 mit TEA-Funktionalität. Als Radikalstarter wurde 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) verwendet.

| | |
|-------------------------------------|--------------|
| Bezeichnung _{Säule} | DV091113-1A1 |
| PS/DVB Charge | P081007A7sta |
| Menge / g | 2,5 |
| $n_{VB-TEA-I}$ / mmol | 1,46 |
| Wasser/Ethanol/Aceton (gesamt) / ml | 50/10/7 |
| n_{Valeri} / mmol | 1,02 |
| Reaktionstemp. / K | 343 |
| Reaktionszeit / min | 240 |
| Dosiervolumen (Aceton) / ml | 7 |
| Dosierrate / $\mu\text{l min}^{-1}$ | 29,2 |
| Dosierzeit / min | 240 |
| \varnothing Spritze / mm | 15,5 |

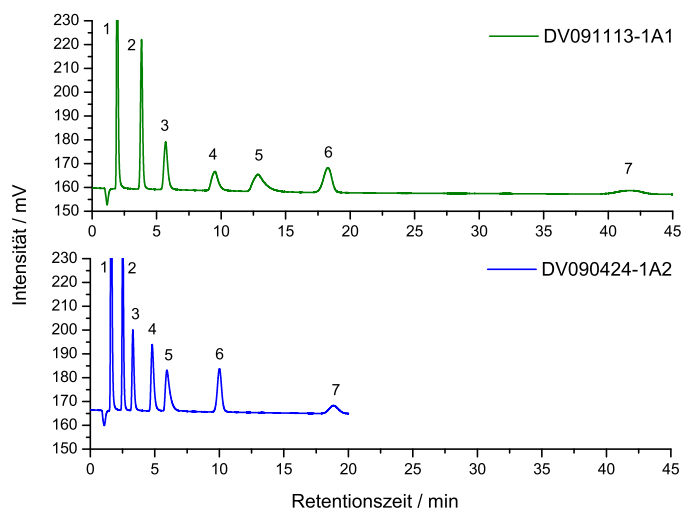


Abbildung 7.40: Vergleich der Chromatogramme einer Trennung anorganischer Anionen auf den Säulen DV090424-1A1 und DV091113-1A1. Säulentemperatur: 318 K; Säulendimension: 100 x 4 mm; Eluent: $3,5 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$; Flussrate: 1 ml min^{-1} ; Probenvolumen $20 \mu\text{l}$; Analyten: 7er Mix (je 10 mg l^{-1}) Fluorid (1), Chlorid (2), Nitrit (3), Bromid (4), Nitrat (5), Sulfat (6), Phosphat (7).

Mit dieser Reaktionsführung gelang somit eine näherungsweise Verdopplung der Austauschkapazität. Als Lösungsmittel diente hier ein Gemisch aus Wasser, Ethanol und Aceton im Verhältnis 5:1:0,7

Tabelle 7.24: Vergleich der chromatographischen Daten von DV091113-1A1 und DV090424-1A2. Säulentemperatur: 318 K; Säulendimension: 100 x 4 mm; Eluent: 3,5 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml min⁻¹; Probenvolumen 20 µl. Die Daten resultieren aus der Charakterisierung der Säulen mit einem Anionen-7er-Mix (je 10 mg l⁻¹). Wiederholmessungen (n = 5).

| DV091113-1A1 | F ⁻ | Cl ⁻ | Br ⁻ | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
|--|----------------|-----------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Retentionsfaktor k' | 0,66 | 2,27 | 3,88 | 7,15 | 10,00 | 14,70 | 34,50 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 0,29 | 1,00 | 1,71 | 3,15 | 4,41 | 6,48 | 15,20 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 15900 | 24200 | 12400 | 14300 | 9100 | 36000 | 22800 |
| Asymmetriefaktor T | 1,46 | 1,16 | 1,49 | 1,35 | 2,05 | 0,86 | 0,92 |
| DV090424-1A2 | F ⁻ | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Retentionsfaktor k' | 0,50 | 1,32 | 2,06 | 3,44 | 4,50 | 8,27 | 16,44 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 0,38 | 1,00 | 1,55 | 2,60 | 3,40 | 6,24 | 12,42 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 11700 | 26600 | 22400 | 23700 | 14700 | 42700 | 35500 |
| Asymmetriefaktor T | 1,59 | 1,43 | 1,60 | 1,70 | 2,48 | 1,06 | 1,06 |

(v/v). Seine Polarität ist im Gegensatz zum Lösungsmittel, welches für die Herstellung der Säule DV091016-1A1 verwendet wurde, besser vergleichbar mit der des Standardlösungsmittels. Die Polaritätsdifferenz zwischen flüssiger und Trägermaterialphase ist ebenfalls ausgeprägt, sodass sich eine deutliche Phasengrenze ergibt, innerhalb derer sich eine hohe Konzentration an ionischen Monomeren ausrichtet. Aufgrund der vergleichbaren Polarität der Lösungsmittelgemische würde eine EVO-Standardreaktionsführung im Lösungsmittelgemisch Wasser/Ethanol/Aceton ohne eine kontrollierte Zugabe des Initiators zu einer ähnlichen Anionenaustauschkapazität führen wie unter Einsatz des Standardgemisches aus Wasser und Ethanol. Wie auch im Falle des Systems VB-DEMA/KPS wird erst durch die tropfenweise Zugabe des Radikalstarters eine Steigerung der Kapazität erzielt. Durch diese Syntheseführung findet die Addition der Monomere bevorzugt am PS/DVB-Träger statt, und die konkurrierende Homopolymerisation läuft in einem geringeren Maße ab. Die Selektivität der beiden Austauscher bleibt für die gewählten Anionen identisch, jedoch sind Unterschiede in den Trennleistungen und Signalsymmetrien zu beobachten. Zur Verdeutlichung sind die erreichten theoretischen Bodenzahlen pro Meter sowie die Asymmetriefaktoren für die Anionen Bromid und Nitrat in Abbildung 7.41 graphisch dargestellt. Mit dem durch die gewöhnliche Syntheseführung generierten Austauscher wurden insgesamt höhere Trennleistungen von bis zu 42700 theoretischen Böden pro Meter erzielt, während die modifizierte Reaktionsführung zu maximal 36000 TP m⁻¹ führte. Im Falle der beiden Austauscher lässt sich die oftmals auftretende Inversion von Trennleistung und Asymmetrie beobachten. Während DV090424-1A2 im Mittel eine höhere Trenneffizienz aufweist, werden für jedes untersuchte Anion stärkere Signalasymmetrien beobachtet. Die leicht polarisierbaren Anionen

Bromid und Nitrat wechselwirken mit der standardisiert hergestellten stationären Phase stärker als mit der durch die modifizierte Synthese zugänglich gemachten Variante, wobei typischerweise der Effekt am Beispiel des Nitrats besonders deutlich zu beobachten ist. Der Tailingfaktor des Anions liegt mit einem Wert von 2,48 außerhalb des Akzeptanzbereiches für einen Einsatz der Säule in der Ionenchromatographie. Die leichte Signalverbreiterung der Anionen auf dem Austauscher DV091113-1A1 ist mit einer weniger guten Trenneffizienz verbunden, führt jedoch gleichzeitig zu einer erhöhten Signalsymmetrie. Der Tailingfaktor konnte durch Zutropfen des Initiators und Anpassen des Lösungsmittels von 2,48 auf 2,05 reduziert werden.

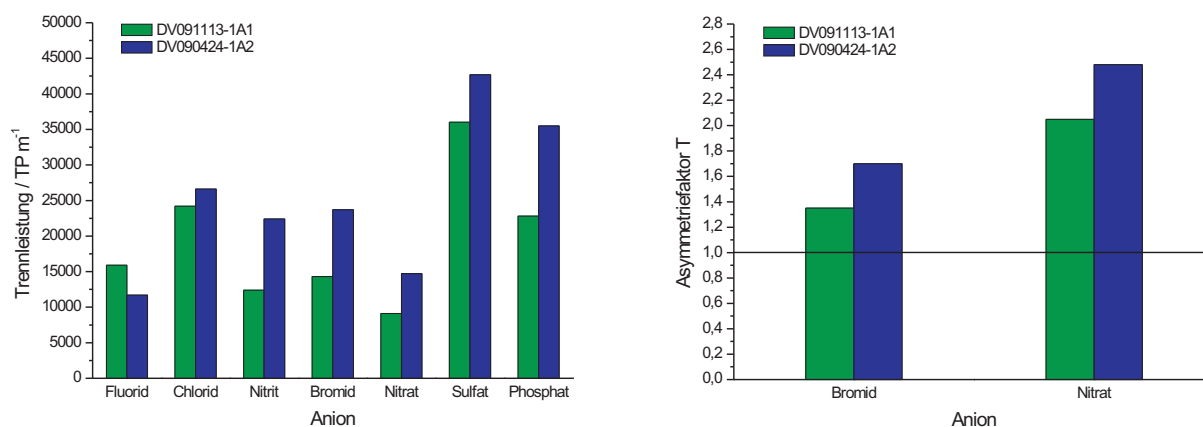


Abbildung 7.41: Graphische Darstellungen der Trenneffizienzen und Asymmetriefaktoren von Bromid und Nitrat für die Säulen DV091113-1A1 und DV090424-1A2.

Um festzustellen, ob die Modifizierung der Synthese auch unter der Verwendung von AIBN als Initiator zu einer gesteigerten Austauschkapazität sowie zu verbesserten Signalsymmetrien führt, wurde die Funktionalisierung unter identischen Bedingungen unter Einsatz von AIBN wiederholt. Aus diesem Funktionalisierungsansatz wurde eine Trennsäule gepackt. Die Syntheseparameter sind in Tabelle 7.25 detailliert aufgeführt. Als Referenzsäule diente in diesem Fall der Austauscher DV090908-1A1, dessen Herstellung und chromatographische Charakterisierung in Kapitel 7.3.2 auf Seite 173 umfassend diskutiert wurde. Die erhaltenen Chromatogramme der Anionentrennung auf beiden Säulen sind in Abbildung 7.42 zum Vergleich gegenübergestellt.

Aus den Chromatogrammen ist erkennbar, dass auch hier die Austauschkapazität durch die geänderte Reaktionsführung merklich erhöht wurde. Während die Trennung auf der Säule DV090908-1A1 unter den gewählten chromatographischen Bedingungen innerhalb von 40 Minuten erfolgt, ist eine Separation aller sieben Anionen auf dem Austauscher DV091211-1A1 innerhalb von 50 Minuten nicht realisierbar. Eine Elution des Anions Phosphat kann innerhalb der betrachteten Analysenzeit nicht beobachtet werden. Die Kapazität der Referenzsäule wurde mit Hilfe des Verdrängungsverfahrens

Tabelle 7.25: Synthesebedingungen und Dosierparameter der Spritzenpumpe zur Herstellung des Austauschers DV091211-1A1 mit TEA-Funktionalität. Als Initiator kam AIBN zum Einsatz.

| Bezeichnung _{Säule} | DV091211-1A1 |
|-------------------------------------|--------------|
| PS/DVB Charge | P081007A7sta |
| Menge / g | 2,5 |
| $n_{VB-TEA-I}$ / mmol | 1,46 |
| Wasser/Ethanol/Aceton (gesamt) / ml | 50/10/7 |
| n_{AIBN} / mmol | 1,46 |
| Reaktionstemp. / K | 343 |
| Reaktionszeit / min | 240 |
| Dosiervolumen (Aceton) / ml | 7 |
| Dosierrate / $\mu\text{l min}^{-1}$ | 29,2 |
| Dosierzeit / min | 240 |
| \varnothing Spritze / mm | 15,5 |

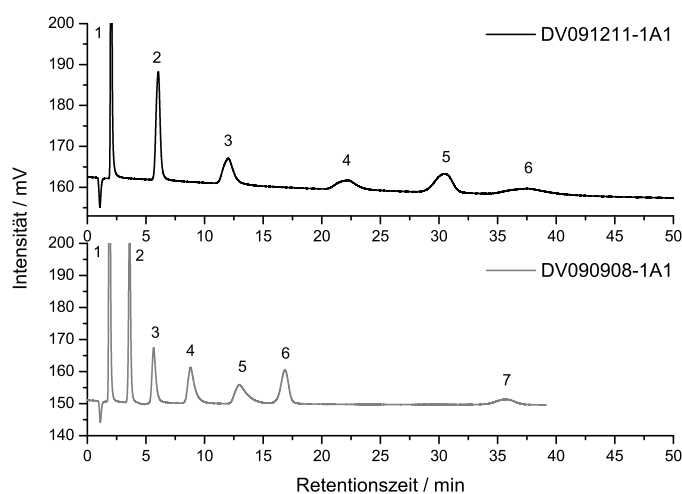


Abbildung 7.42: Vergleich der Chromatogramme einer Trennung von anorganischen Anionen auf den Säulen DV091211-1A1 und DV090908-1A1. Säulentemperatur: 318 K; Säulendimension: 100 x 4 mm; Eluent: 3,5 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml min⁻¹; Probenvolumen 20 μl ; Analyten: 7er Mix (je 10 mg l⁻¹); oben (DV091211-1A1): Fluorid (1), Chlorid (2), Nitrit (3), Bromid (4), Sulfat (5), Nitrat (6); unten (DV090908-1A1): Fluorid (1), Chlorid (2), Nitrit (3), Bromid (4), Nitrat (5), Sulfat (6), Phosphat (7).

bestimmt, wodurch sich ein Wert von $78 \mu\text{equiv Säule}^{-1}$ ergab. Aus dem Vergleich der Retentionsfaktoren des Chloridions ergibt sich für die Säule DV091211-1A1 ein Betrag von $155 \mu\text{equiv Säule}^{-1}$. Demnach konnte auch hier eine Verdopplung des Umsatzes erzielt werden.

Tabelle 7.26: Vergleich der chromatographischen Daten der Trennsäulen DV090908-1A1 und DV091211-1A1. Säulentemperatur: 318 K; Säulendimension: 100 x 4 mm; Eluent: $3,5 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$; Flussrate: 1 ml min^{-1} ; Probenvolumen $20 \mu\text{l}$. Die Daten resultieren aus der Charakterisierung der Säulen mit einem Anionen-7er-Mix (je 10 mg l^{-1}). Wiederholmessungen ($n = 5$).

| DV091211-1A1 | F ⁻ | Cl ⁻ | Br ⁻ | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
|---|----------------|-----------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Retentionsfaktor k' | 0,92 | 4,71 | 10,35 | 19,87 | 34,43 | 27,76 | - |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 0,20 | 1,00 | 2,20 | 4,22 | 7,31 | 5,90 | - |
| Trennleistung TP m^{-1} | 14900 | 12900 | 8700 | 7900 | 6200 | 19700 | - |
| Asymmetriefaktor T | 1,31 | 1,02 | 1,24 | 1,24 | 1,40 | 0,77 | - |
| DV090908-1A1 | F ⁻ | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Retentionsfaktor k' | 0,70 | 2,24 | 4,10 | 6,94 | 10,68 | 14,19 | 13,91 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 0,31 | 1,00 | 1,83 | 3,09 | 4,76 | 6,33 | 13,91 |
| Trennleistung TP m^{-1} | 13000 | 21300 | 14100 | 11000 | 7800 | 31200 | 21800 |
| Asymmetriefaktor T | 1,40 | 1,18 | 1,56 | 1,94 | 2,24 | 0,86 | 0,78 |

Weiterhin ergibt sich für DV091211-1A1 eine Änderung der Retentionsreihenfolge von Sulfat und Nitrat. Letzteres wird auf der Phase stärker als Sulfat retardiert und eluiert damit als letztes Anion. In Tabelle 7.26 sind die chromatographischen Ergebnisse der betreffenden Säulen aufgelistet. Eine graphische Darstellung der Selektivität beider Austauscher in Bezug auf die relevanten Anionen ist in Abbildung 7.43 gezeigt. Im Falle des Austauschers DV090908-1A1 wird eine für die funktionelle Gruppe VB-TEA typische Retentionsreihenfolge beobachtet, während die Retention des Nitrats auf der Phase DV091211-1A1 derartig verstärkt ist, dass eine Selektivitätsänderung resultiert. Eine zunehmende Interaktion zwischen polarisierbaren Anionen und den Austauschergruppen wird in der Regel bei vergleichsweise unpolaren funktionellen Gruppen wie VB-TMA beobachtet. Aufgrund der gering hydratisierten Austauschergruppe ergibt sich eine verstärkte Wechselwirkung mit den leicht polarisierbaren Anionen, die ebenfalls wenig hydratisiert vorliegen. Gleichzeitig sprechen die divalenten, stark hydratisierten Anionen wie Sulfat und Phosphat weniger auf die schwach hydratisierte Phase an, sodass eine verkürzte Retention dieser Ionen an unpolaren funktionellen Gruppen zu beobachten ist. Im aktuellen Fall wurde jedoch die Beschaffenheit der Austauschergruppe nicht verändert. Beide Austauscher tragen TEA-Funktionalität. Auch die außergewöhnlich starke Wechselwirkung zwischen Phosphat und der Phase der Säule DV091112-1A1 spricht nicht für eine unbeabsichtigte Modifizierung der funktionellen Gruppe im Verlauf der Synthese, sondern vielmehr für eine inhom-

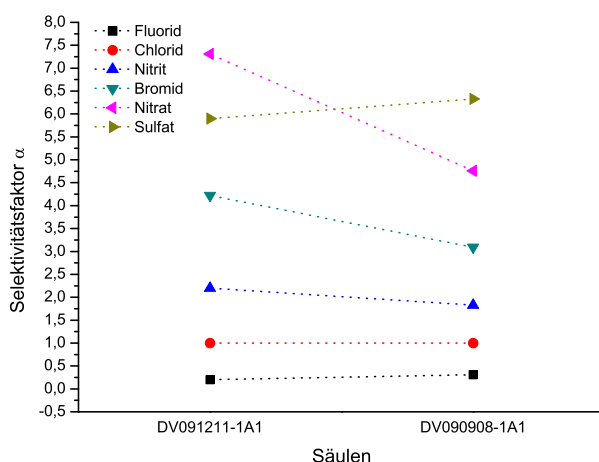


Abbildung 7.43: Vergleich der Selektivitätsfaktoren für die Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat und Sulfat auf den Austauschern DV090908-1A1 und DV091211-1A1. Die Faktoren sind jeweils auf Chlorid normiert.

gene Belegung des Trägermaterials, die im Endeffekt die Selektivität beeinflusst.

Bei Betrachtung der resultierenden Trennleistungen und Signalsymmetrien der Austauscher DV091211-1A1 und DV090908-1A1 (vgl. Abbildung 7.44) wird der gleiche Effekt wie bei der Übertragung der Verfahrensoptimierung auf das System VB-TEA/Valeri beobachtet. Die Standardreaktionsführung führte auch hier zu einem Austauscher mit höherer Trenneffizienz für jedes der gewählten Anionen, jedoch weist dieser gleichzeitig jeweils stärkere Signalasymmetrien auf. Die Chromatogramme verdeutlichen die starke Signalverbreiterung der Ionen auf dem Austauscher DV091211-1A1, die zwar niedrige Tailingfaktoren, allerdings auch geringe Trennleistungen zur Folge hat.

Insgesamt konnte der Transfer der Verfahrensoptimierung auf das System VB-TEA/Azoinitiator erfolgreich durchgeführt werden. Durch eine kontrollierte Zugabe des Radikalstarters bei gleichzeitiger Anpassung des Lösungsmittelsystems gelang es, sowohl unter Verwendung des Initiators 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) als auch mit Hilfe von AIBN, den Umsatz der Synthese zu verdoppeln. Die modifizierte Reaktionsführung ist zwar mit einer reduzierten Trennleistung verbunden, jedoch konnte eine höhere Signalsymmetrie für alle untersuchten Anionen erzielt werden. Ferner konnte gezeigt werden, dass auch hier die Polarität des Lösungsmittels eine bedeutende Rolle spielt und demnach das gewählte Lösungsmedium in seinen Eigenschaften dem Standardlösungsmittel ähneln sollte. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen stimmen mit den Resultaten aus der Verfahrensoptimierung des Systems VB-DEMA/KPS überein und bestätigen damit die bislang gewonnenen Erkenntnisse in Bezug auf den Mechanismus der Ppropf-Methode. Es ist anzunehmen, dass die Opti-

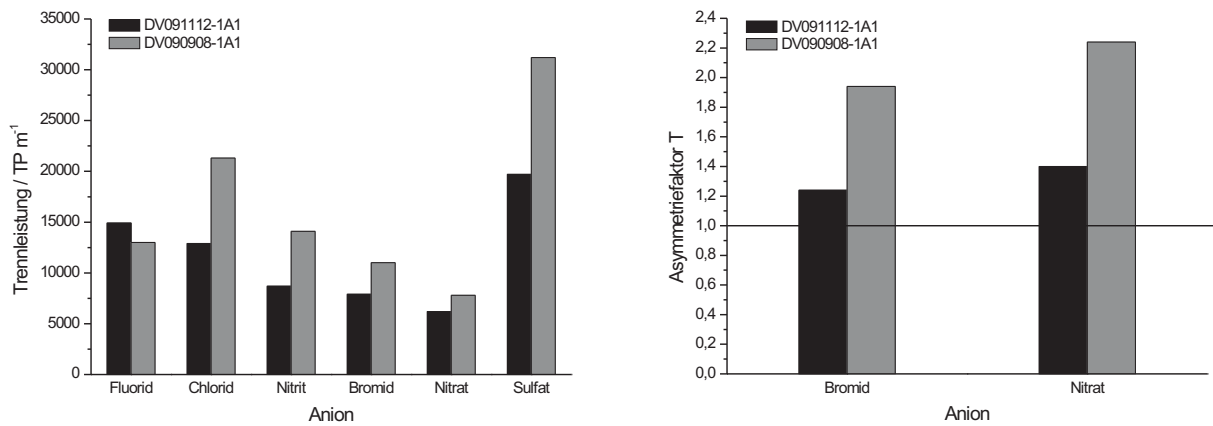


Abbildung 7.44: Graphische Darstellungen der Trenneffizienzen und der relevanten Asymmetriefaktoren für die Säulen DV091211-1A1 und DV090908-1A1.

mierung des Verfahrens ebenfalls auf weitere Monomer/Initiator-Systeme übertragbar ist. Bezüglich der hier erreichten Trennleistungen muss erwähnt werden, dass die im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten Trennsäulen mehrheitlich einmalig und ohne eine vorgeschaltete Sedimentation gepackt wurden, sodass eine Steigerung der Trenneffizienz durch Sedimentation und wiederholtes Packen herbeigeführt werden könnte. Die Sedimentation erlaubt es, durch die Funktionalisierung anfallende Partikelbruchstücke aus dem Material zu entfernen, was sich positiv auf die Effizienz der Trennung auswirken kann.

7.5 Fazit – Einflussgrößen und Verfahrensoptimierung der Ppropf-Methode

Aus den verschiedenen Untersuchungen konnten wichtige Erkenntnisse zum Reaktionsmechanismus der EVO-Methode gewonnen werden. Die Experimente zur Homopolymerisationskinetik verschiedener Styrolerivate stellten die Basis für das Verständnis der zu Grunde liegenden Mechanismen dar. Es konnte gezeigt werden, dass die strukturell unterschiedlichen funktionellen Gruppen aufgrund ihrer voneinander abweichenden Polarität mit divergenten Geschwindigkeiten homopolymerisieren. Aufgrund dessen kann davon ausgegangen werden, dass es während der Funktionalisierung zu Kettenwachstumsreaktionen kommt. Die Resultate der Untersuchungen führten zu der Erkenntnis, dass bei der Funktionalisierung nach EVO zwei parallel ablaufende Polymerisationsreaktionen stattfinden. Das ist zum einen die Addition der ionischen Monomere am PS/DVB-Trägermaterial und zum anderen die Homopolymerisation der ionischen Monomere.

Die Geschwindigkeit der Homopolymerisation übertrifft die der Ppropfcopolymerisation, sodass Erstgenannte bevorzugt abläuft. Die Startreaktion der Polymerisation, die sich unmittelbar dem Zerfall des Initiators anschließt, kann wie folgt beschrieben werden:



Das Radikal wird an eine Monomereinheit M übertragen, die entweder das Monomer oder den Träger repräsentiert. Abbildung 7.45 zeigt das Reaktionsschema der EVO-Startreaktionen. Die Kettenwachstumsreaktion von Monomereinheiten M an ein Radikal kann, wie in Abschnitt 6.1.2 auf Seite 82 beschrieben, wie folgt definiert werden:



Es ergibt sich eine Polymerisationsgeschwindigkeit v_p mit der Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion k_p (vgl. Gleichung 6.7):

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M] \sum [M_i \bullet] \quad (7.3)$$

Die Geschwindigkeit des Kettenwachstums v_{Homo} , das primär zur Bildung von Homopolymeren führt, ist bedeutend größer als die Geschwindigkeit v_{Ppropf} , welche die Geschwindigkeit der eigentlichen Ppropfreaktion beschreibt (vgl. Abbildung 7.46). Das sich bildende Monomerradikal ist reaktiver als das Styrolradikal am Trägerpolymer, sodass die Monomerradikale bevorzugt miteinander reagieren und es in erhöhtem Maße zur Bildung von Homopolymeren kommt. Zusätzlich besteht ein deutlicher Unterschied in der Konzentration der Monomere und Radikale in Lösung und unmittelbar an der Trägermaterialoberfläche. Im Falle der üblichen Reaktionsführung der Ppropf-Methode werden Monomere zusammen mit dem Grundträger vorgelegt und anschließend erfolgt die Zugabe

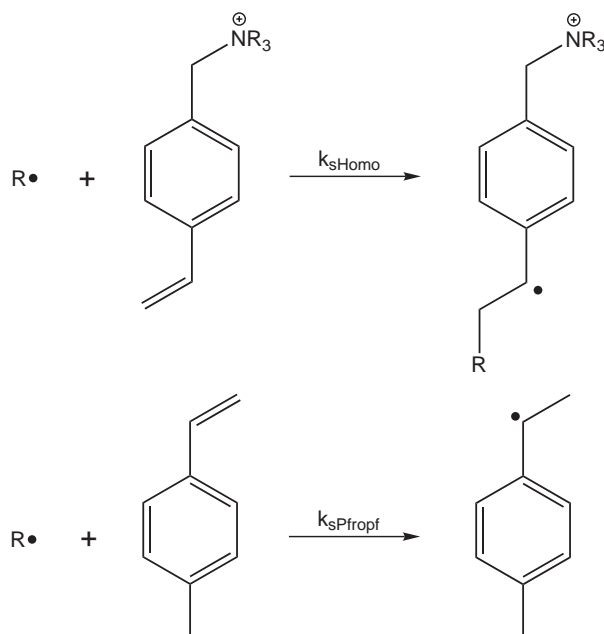


Abbildung 7.45: Reaktionsschema der unterschiedlichen Startreaktionen der EVO-Methode mit den zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten. Oben: Startreaktion der Homopolymerisation von Monomeren. Unten: Startreaktion der Pfropfcopolymerisation durch Radikalbildung am PS/DVB-Träger (Modell: Styrol).

der kompletten Radikalstartermenge. Die Radikalerzeugung findet in der flüssigen Phase statt und die Monomere bzw. die sich bildenden Radikale in der flüssigen Phase, in der eine deutlich höhere Konzentration an Monomeren und Radikalen herrscht, müssen zur Oberfläche des Trägers gelangen um dort mit dem PS/DVB-Copolymer zu reagieren. Dieser Prozess ist sowohl durch Konvektion als auch durch Diffusion kontrolliert. Bei der Wanderung der Teilchen zur Oberfläche des Trägers nimmt die Konzentration der Monomere und Radikale in der flüssigen Phase ab, wächst aber kaum an der Trägeroberfläche, da es auf dem Weg zum Träger fortwährend zur Reaktion von Monomeren untereinander kommt. Zusätzlich erschwert die existierende Phasengrenze zwischen dem hydrophoben Grundmaterial und der hydrophilen Lösung die Diffusion der Monomere und Radikale an die Oberfläche des Trägers. Als Folge davon bleibt die Pfropfausbeute verhältnismäßig gering.

Eine maßgeblich potenzierte Pfropfausbeute resultiert nur dann, wenn das Gleichgewicht aus beiden konkurrierenden Polymerisationen deutlich auf die Seite der Pfropfcopolymerisation verlagert wird. Durch eine gleichzeitige Erhöhung der Monomer- und Radikalstartermenge lässt sich die erwünschte Pfropfcopolymerisation am Träger nur innerhalb bestimmter Grenzen steigern, da beide konkurrierenden Reaktionen gleichermaßen konzentrationsabhängig sind. Gelingt eine Anreicherung der Monomere an der Oberfläche des Trägermaterials und eine anschließende Bindung dieser am Träger, wird die Homopolymerisation zwischen Monomeren in geringerem Maße ablaufen. Dies kann durch den Ersatz von Kaliumperoxodisulfat durch hydrophobe Initiatoren oder durch eine grundlegende

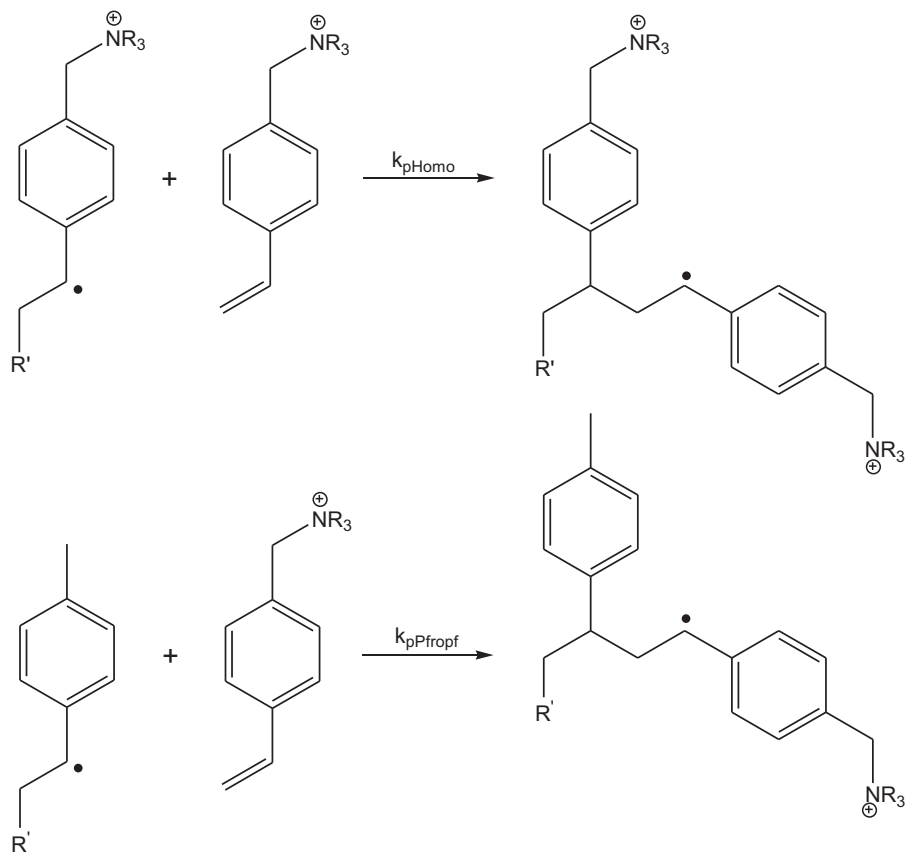


Abbildung 7.46: Reaktionsschema der möglichen EVO-Kettenwachstumsreaktionen. Oben: Kettenwachstumsreaktion der Homopolymerisation von ionischen Monomeren. Unten: Kettenwachstumsreaktion der Pfropfcopolymerisation zwischen ionischem Monomer und PS/DVB-Träger (Modell: Styrol).

Änderung der Syntheseführung bewirkt werden. Durch das Vorlegen der Monomere und eine anschließende kontrollierte Zugabe des Radikalstarters in Form einer Intervалldosierung (tropfenweise Zugabe) wird die Oberfläche des Trägermaterials mit Monomeren belegt. Die Addition des Trägers wird gefördert und die Homopolymerisation läuft in geringerem Maße ab. Mit dieser Technik konnte sowohl im Falle des Systems VB-DEMA/KPS als auch bei der Funktionalisierung des Grundmaterials mit VB-TEA-I unter Verwendung von 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) und AIBN als Initiatoren eine erhebliche Umsatzsteigerung erzielt werden. Des Weiteren führte die Intervалldosierung des Radikalstarters zu verbesserten Signalsymmetrien in den erhaltenen Chromatogrammen. Es gelang, die Asymmetriefaktoren für Nitrat bei einer Trennung an Austauschern mit DEMA-Funktionalität von 2,62 auf 1,79 zu reduzieren.

Durch den Transfer dieser Verfahrensoptimierung auf das System VB-TEA-I/Valeri konnte der Faktor von 2,48 auf 2,05 minimiert werden, während sich durch Einsatz von AIBN bei entsprechender Reaktionsführung der Tailingfaktor von 2,24 auf 1,40 verringert. Allerdings sind die höheren Symmetrien offenbar eine Folge von Signalverbreiterungen, die sich wiederum negativ auf die resultierenden Trenneffizienzen auswirken. Die Effizienzen können möglicherweise durch einen nachgeschalteten Sedimentationsschritt verbessert werden. Die gefertigten Trennsäulen wurden zu Vergleichszwecken unter jeweils identischen chromatographischen Bedingungen untersucht, ohne dass eine Anpassung der chromatographischen Bedingungen erfolgte. Eine Verbesserung der Trenneigenschaften könnte somit durch individuelles Anpassen der Parameter wie Elutionsmittel, Probenvolumen oder Flussrate erreicht werden.

Da insbesondere das Nitratsignal auch nach der Verfahrensoptimierung fortwährend ein Tailing in den erhaltenen Chromatogrammen zeigt, wird deutlich, dass die Trägeroberfläche der EVO-Phasen nicht lückenlos mit Austauschergruppen belegt ist. Zwischen den einzelnen kovalent gebundenen ionischen Monomerketten verbleiben offenbar Zwischenräume aus unfunktionalisiertem Polymer, die es insbesondere den polarisierbaren Anionen ermöglicht, mit dem Grundmaterial zu interagieren. Durch den stark hydrophoben Charakter des PS/DVB-Netzwerkes kommt es zur Adsorption dieser Anionen. Als Folge davon ist eine verstärkte Asymmetrie der Bromid- und Nitratsignale in den resultierenden Chromatogrammen zu beobachten. Abhilfe könnte hier die Verwendung eines stärker hydrophilen Trägermaterials, wie beispielsweise Polyvinylalkohol oder Polyesterderivate, schaffen. Da jedoch die Entwicklung eines Grundmaterials mit einem außerordentlichen Kosten- und Zeitaufwand verbunden ist, soll abgeklärt werden, ob eine nachträgliche Modifizierung des PS/DVB-Trägers zu einer gesteigerten Hydrophilie und damit zur Vermeidung von Adsorptionseffekten beitragen kann. Die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Arbeiten zur Modifizierung des PS/DVB-Trägermaterials werden im folgenden, abschließenden Kapitel dargestellt.

8 Modifizierung des Trägermaterials

Eine gleichmäßig funktionalisierte stationäre Phase ist die Voraussetzung für einen störungsfreien chromatographischen Prozess. Durch eine gleichförmig hydratisierte Umgebung werden Adsorptionswechselwirkungen zwischen den Analyten und der stationären Phase verhindert, was zu symmetrischen Signalen führt. Die oftmals auftretende Signalasymmetrie der leicht polarisierbaren Anionen auf den ppropfpolymerisierten Anionenaustauschern deutet auf eine nicht flächendeckende Funktionalisierung des PS/DVB-Trägers hin. Eine homogene Hydratisierung wird hier offenbar durch unfunktionalisierte Zonen an der Oberfläche des Trägermaterials verhindert. Die ausgeprägte Polaritätsdifferenz zwischen den mit Austauschergruppen belegten Bereichen und den unfunktionalisierten Zonen des PS/DVB-Copolymers sorgt für eine unsymmetrisch hydratisierte Umgebung. Insofern sind die Anionen in der Lage, sowohl mit den Austauschergruppen als auch mit dem stark hydrophoben aromatischen Netzwerk in Interaktion zu treten. Der RP-Charakter des unfunktionalisierten Trägers führt zu den beobachteten Sorptionseffekten und hat einen merklichen Einfluss auf die Signalsymmetrie der Anionen. Da insbesondere die leicht polarisierbaren Anionen sehr sensitiv auf die Beschaffenheit des Grundmaterials ansprechen, werden oftmals für diese Analyten deutliche Tailingeffekte beobachtet. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass dieser Effekt bei PS/DVB-Copolymeren, die mit polykationischen Monomerketten beschichtet sind, gänzlich ausbleibt. Hier verhindern die Schichten aus geladenen Monomereinheiten eine Wechselwirkung zwischen Analyt und stationärer Phase. Ähnlich wie im Falle von Latexaustauschern, deren funktionalisierte Partikel durch elektrostatische Kräfte an der Oberfläche eines sulfonierten Grundmaterials fixiert sind, werden die Anionen vom hydrophoben Kern abgeschirmt.

Durch den Einsatz eines hinreichend hydrophilen Trägermaterials wird eine Polaritätsdifferenz, die zu den beschriebenen unerwünschten Effekten führt, vermieden. Wie im Kapitel 3.9 über gebräuchliche stationäre Phasen in der Anionenchromatographie beschrieben, sind derartige Phasen beispielsweise auf Basis von Polyvinylalkohol oder Polymethacrylat kommerziell erhältlich. Die Materialien weisen eine hohe Hydrophobie auf, sodass in diesen Fällen eine Einführung zusätzlicher hydrophiler Gruppen nicht erforderlich ist. Auch die neueste Generation der vom Hersteller Dionex angebotenen stationären Phasen zeichnet sich durch eine ausgeprägte Hydrophilie aus, die durch die Verwendung eines oberflächensulfonierten EVB/DVB-Copolymers und durch eine Vielzahl sauerstoffhaltiger Schichten von Austauschergruppen, mit denen das Grundmaterial belegt ist, zustande kommt.

Ein alternatives Trägermaterial sollte neben einer ausreichenden Hydrophilie auch eine ausreichende mechanische Stabilität oder pH-Beständigkeit aufweisen. Aufgrund der Tatsache, dass die Entwicklung eines modernen Trägers mit einem enormen synthetischen Aufwand verbunden ist, soll zunächst untersucht werden, ob eine chemische Modifizierung des PS/DVB-Copolymers zur erwünschten Steigerung der Hydrophilie und damit zu verbesserten Signalsymmetrien führen kann.

8.1 Acylierung des PS/DVB-Copolymers

Die chemische Modifizierung des PS/DVB-Netzwerkes soll durch die Einführung von Carbonylfunktionen über eine *Friedel-Crafts-Acylierung* erfolgen. Das Einbringen von Sauerstoffatomen soll die Polarität und damit die Hydrophilie der stationären Phase steigern. Wird die Reaktion vor der eigentlichen Funktionalisierung des Copolymers durchgeführt, findet die Substitution ausschließlich an den Aromaten des Netzwerkes statt. Ferner wäre eine Acylierung des bereits funktionalisierten Materials denkbar, sodass auch die Aromaten der styrolbasierten Austauscherguppen durch die elektrophile aromatische Substitution umgesetzt werden.

Zunächst wurde ein unfunktionalisiertes PS/DVB-Copolymer acyliert. Als Acylierungsreagenz wurde 3-Chlorpropionsäurechlorid verwendet. Um die Elektrophilie des Carbonylsauerstoffes des Acylierungsreagenzes zu steigern, wurde eine stöchiometrische Menge der Lewis-Säure Aluminiumchlorid zugesetzt. Abbildung 8.1 zeigt die Reaktionsgleichung der *Friedel-Crafts-Acylierung* eines Aromaten im PS/DVB-Netzwerk exemplarisch für das hier eingesetzte Acylierungsreagenz 3-Chlorpropionsäurechlorid.

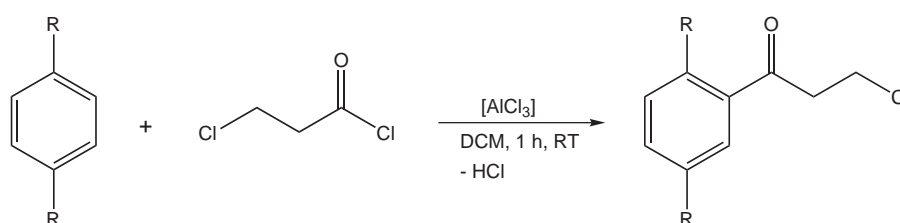


Abbildung 8.1: Reaktionsgleichung der durchgeführten *Friedel-Crafts-Acylierung* zur Einführung von Carbonylfunktionen in das aromatische PS/DVB-Netzwerk. Die Reste R stellen das organische Netzwerk des Copolymers dar.

Die Synthese erfolgte gemäß der in Abschnitt 10.11.1 auf Seite 274 beschriebenen, aus der Fachliteratur bekannten Vorschrift [123]. A. Klingenberg nutzte in seiner Dissertation zur Herstellung neuartiger Kationenaustauscher für die Ionenchromatographie die *Friedel-Crafts-Acylierung* als eine Vorstufe zur Sulfonierung von PS/DVB-Trägermaterialien [124]. Dabei wurde die höchste resultierende

Kationenaustauschkapazität unter Zusatz von 21 mmol des Acylierungsreagenzes und der äquimolaren Menge an Lewis-Katalysator für den Umsatz von 2 g unfunktionalisierten PS/DVB-Copolymers erzielt. Aus diesem Grund wurde eine analoge Menge 3-Chlorpropionsäurechlorid mit einem Überschuss an Aluminiumchlorid zur Synthese eingesetzt. Aufgrund der starken Hydrophobie des unfunktionalisierten Trägers lässt sich dieser nicht in Wasser suspendieren. Um zu prüfen, ob die Acylierung des Grundmaterials bereits zu einer gesteigerten Hydrophilie führte, wurden sowohl 200 mg des trockenen, unfunktionalisierten als auch des acylierten Polymers mit je 2 ml Wasser versetzt. Im Gegensatz zum unfunktionalisierten Material, das auf der Oberfläche des Wassers aufschwamm, konnte das acylierte Polymer problemlos in Wasser suspendiert werden. Diese Eigenschaft zeigt, dass durch die Einführung der Carbonylfunktionen die Hydrophilie des Copolymers deutlich gesteigert werden konnte.

Zu beachten ist, dass neben einer Acylierung der im Netzwerk vorhandenen Aromaten ebenfalls eine Umsetzung der freien Doppelbindungen erfolgen kann. Die *Friedel-Crafts-Acylierung* von Alkenen ist zwar seit dem 19. Jahrhundert bekannt, jedoch wird ihr aufgrund von geringeren Umsatzraten in der Literatur deutlich weniger Beachtung geschenkt als der Acylierung aromatischer Verbindungen [125, 126]. Auch wenn die Acylierung der vorhandenen freien Doppelbindungen lediglich als Nebenreaktion auftritt und die Umsetzung dabei nur marginal ist, werden die zur Funktionalisierung des Copolymers essentiellen ungesättigten Bindungen dennoch durch diese Reaktion verbraucht, und eine radikalische Addition zur Einführung der Austauscherguppen kann nur bedingt erfolgen. Um festzustellen, ob an der Reaktion tatsächlich freie Doppelbindungen des Trägers beteiligt sind, wurde der Gehalt an Doppelbindungen des Polymers vor und nach der Acylierung ermittelt. Die Bestimmungen wurden von *Gödecke* sowohl titrimetrisch als auch mittels Röntgenfluoreszenzanalyse analog der Analyse des SX12-Trägers (vgl. 6.2.2) durchgeführt. Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in Tabelle 8.1 aufgeführt.

Tabelle 8.1: Resultate der titrimetrischen und röntgenfluoreszenzanalytischen Bestimmungen des Gehaltes an freien Doppelbindungen im PS/DVB-Träger vor und nach erfolgter Acylierung.

| | Röntgenfluoreszenz Gehalt Doppelbindungen / $\mu\text{mol g}^{-1}$ | Titration Gehalt Doppelbindungen / $\mu\text{mol g}^{-1}$ |
|---------------------------|---|--|
| PS/DVB unfunktionalisiert | 661 | 593 |
| PS/DVB acyliert | 302 | 363 |
| Verlust / % | 46 | 61 |

Aus den unterschiedlichen Analysen wurden zwar voneinander abweichende Werte erhalten, jedoch liegt der Verlust an Doppelbindungen in der gleichen Größenordnung. Die Resultate zeigen, dass es durch die *Friedel-Crafts-Acylierung* eines unfunktionalisierten PS/DVB-Copolymers im Mittel zu einem Verlust von 54% der verfügbaren Doppelbindungen kommt. Demnach findet die Reaktion nicht

selektiv an aromatischen Bestandteilen des Netzwerkes statt. Eine Funktionalisierung des so acylierten Materials kann aufgrund des stark reduzierten Anteils an freien Doppelbindungen nur unzureichend erfolgen. Ferner ergibt sich durch die acylierten Doppelbindungen eine sterische Hinderung, sodass die radikalische Addition von Monomeren zusätzlich erschwert wird.

Durch die Acylierung eines bereits funktionalisierten Trägermaterials werden diese Nachteile umgangen. Des Weiteren kann die elektrophile aromatische Substitution sowohl an den Aromaten des Netzwerkes als auch an den aromatischen Systemen der funktionellen Gruppen erfolgen. Da die Austauscherguppen primär an der Oberfläche des Trägers positioniert und demnach besser zugänglich sind als die Aromaten im Kern, ist anzunehmen, dass es hauptsächlich zur Acylierung der funktionellen Gruppen kommt. Um den Einfluss von nachträglich eingeführten Acylgruppen zu untersuchen, wurde ein mit VB-DEMA funktionalisiertes PS/DVB-Copolymer in einer *Friedel-Crafts-Acylierung* umgesetzt. Die Funktionalisierung mit dem Monomer wurde zuvor unter Standardreaktionsbedingungen der EVO-Methode durchgeführt. Als Acylierungsreagenz diente Chloressigsäurechlorid, das sich im Vergleich zu 3-Chlorpropionsäurechlorid durch eine höhere Reaktivität auszeichnet. Die Acylierung wurde gemäß der Vorschrift in Abschnitt 10.11.1 auf Seite 275 durchgeführt. Die Reaktionsgleichung der *Friedel-Crafts-Acylierung* der funktionellen Gruppe VB-DEMA mit Chloressigsäurechlorid ist in Abbildung 8.2 dargestellt. Aufgrund ihres positiven induktiven Effektes dirigiert die

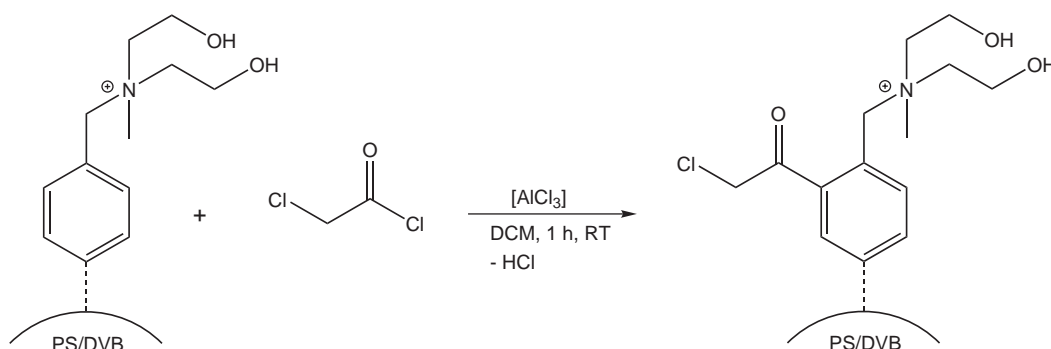


Abbildung 8.2: Reaktionsgleichung der *Friedel-Crafts-Acylierung* des Aromaten der funktionellen Gruppe VB-DEMA.

CH₂-Gruppe des Substituenten in direkter Nachbarschaft zum Aromaten die einzuführende Acylgruppe in die *ortho/para*-Position. Da mit der Carbonylfunktion ein Elektronenakzeptor in den Aromaten eingebracht wird und akzeptorsubstituierte Derivate des Benzols hier als inert gelten, treten in diesem Fall keine Mehrfachsubstitutionen auf [127]. Neben der elektrophilen Substitution am Aromaten der funktionellen Gruppe kann es, katalysiert durch die anwesende Lewis-Säure, gleichermaßen zu einer Veresterung der beiden freien Hydroxygruppen kommen. Im Zuge der Aufarbeitung wurde das Material allerdings mit 2 N Salzsäure bei einer Temperatur von 353 K gewaschen, was in der Regel zu einer sauren Hydrolyse der möglichen gebildeten Ester führt. Insofern wird davon ausgegangen,

dass durch die *Friedel-Crafts-Reaktion* lediglich die zugänglichen Aromaten des Grundpolymers und der funktionellen Gruppe acyliert und die OH-Gruppen des VB-DEMA durch die saure Aufarbeitung zurückerhalten wurden.

Vor der Acylierung wurde das bereits mit VB-DEMA funktionalisierte Polymer durch Spülen mit 300 ml eines Aceton/Wasser-Gemisches 10/90 (v/v) von möglichen Anteilen hydrophob gebundener Monomereinheiten befreit. Der Spülvorgang wurde gemäß der Vorschrift in Abschnitt 10.12.4 auf Seite 279 durchgeführt. Dadurch wird ein Ablösen der betreffenden Gruppen während der Acylierung in Dichlormethan verhindert. Nach erfolgter Acylierung wurde sowohl der Stickstoff- als auch der Chloridgehalt des entsprechenden Materials elementaranalytisch bzw. titrimetrisch bestimmt. Die Bestimmungen wurden vom Servicelabor der Analytischen Chemie am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Die Ergebnisse der Analyse sind in Tabelle 8.2 aufgeführt.

Tabelle 8.2: Gehalt an Stickstoff und Chlorid des acylierten PS/DVB-Trägers mit DEMA-Funktionalität.

| | Gehalt Stickstoff / $\mu\text{mol g}^{-1}$ | Gehalt Chlorid / $\mu\text{mol g}^{-1}$ |
|-----------------------------------|--|---|
| PS/DVB funktionalisiert, acyliert | 343 | 1090 |

Das zur Acylierung eingesetzte Polymer trägt aufgrund der Funktionalisierung mit VB-DEMA quartäre Ammoniumfunktionen. Der Anteil an funktionellen Gruppen in der stationären Phase wird demnach durch den Gehalt an Stickstoff im Material repräsentiert. Dieser beträgt, laut Analyse, $343 \mu\text{mol g}^{-1}$ und wird vom Chloridgehalt, der den Anteil an eingeführten chloridsubstituierten Carbonylgruppen widerspiegelt, deutlich überschritten. Die Resultate der Analysen deuten darauf hin, dass die Acylierung nicht nur an den Aromaten der funktionellen Gruppe ablief, sondern die Substitution ebenfalls am aromatischen PS/DVB-Netzwerk stattfand. In welchem Verhältnis die Substitution erfolgte, ist für die Untersuchung an dieser Stelle nicht relevant.

Um zu gewährleisten, dass mögliche Änderungen im Hinblick auf die Trenneigenschaften des Austauschers ausschließlich auf die nachträgliche Acylierung des Trägers zurückzuführen sind, wurde vor der Acylierung aus dem funktionalisierten Material eine Trennsäule gefertigt und diese ionenchromatographisch charakterisiert. Nach erfolgter *Friedel-Crafts-Acylierung* wurde erneut eine Säule hergestellt und analog charakterisiert. Abbildung 8.3 zeigt einen Vergleich der erhaltenen Chromatogramme der Trennung ausgewählter Anionen auf den entsprechenden Säulen. Die chromatographischen Kenndaten der Separation sind in Tabelle 8.3 aufgelistet. Die Trennung der anorganischen Anionen konnte auf beiden Säulentypen realisiert werden, jedoch wird deutlich, dass die eingeführten Carbonylfunktionen einen Einfluss auf die Selektivität des Anionenaustauschers besitzen. Besonders Nitrat spricht auf die Änderungen der stationären Phase stark an, was sich durch eine Verdopplung der Retentionszeit äußert. Die divalenten Anionen werden auf der acylierten Trennsäule weniger stark

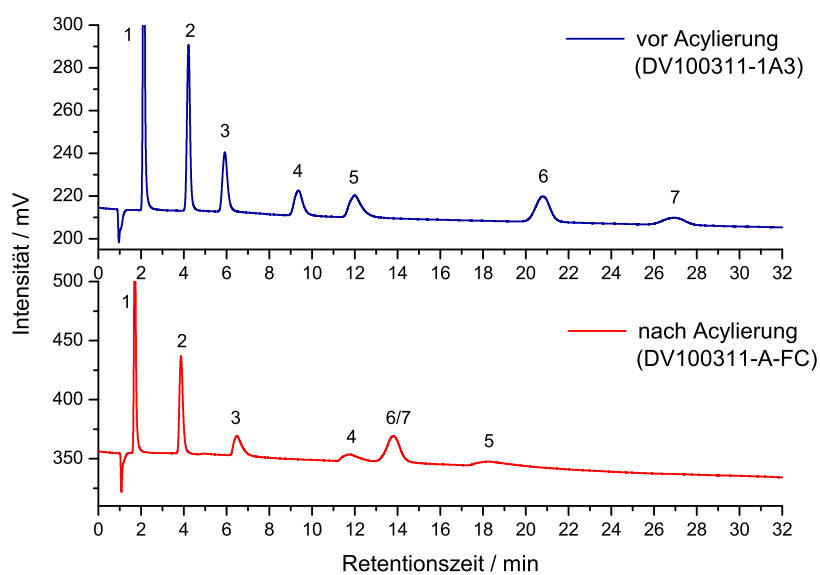


Abbildung 8.3: Chromatogramme der Trennung von sieben anorganischen Anionen auf einem DEMA-funktionalisierten Anionenaustauscher vor und nach einer *Friedel-Crafts-Acylierung*. Oben: Austauscher vor Acylierung (DV100311-1A3); Säulentemperatur: 318 K; Säulendimension: 100 x 4 mm; Eluent: $3,5 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$; Flussrate: 1 ml min^{-1} ; Probenvolumen $20 \text{ } \mu\text{l}$; Analyten: 7er Mix (je 10 mg l^{-1}) Fluorid (1), Chlorid (2), Nitrit (3), Bromid (4), Nitrat (5), Sulfat (6), Phosphat (7). Unten: Austauscher nach Acylierung (DV100311-A-FC); Fluorid (1), Chlorid (2), Nitrit (3), Bromid (4), Sulfat/Phosphat (6/7), Nitrat (5).

Tabelle 8.3: Chromatographische Parameter anorganischer Anionen auf einem Anionenaustauscher mit DEMA-Funktionalität vor und nach erfolgter Acylierung. Säulentemperatur: 318 K; Säulendimension: 100 x 4 mm; Eluent: 3,5 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml min⁻¹; Probenvolumen 20 µl. Die Daten resultieren aus der Charakterisierung der Säulen mit einem Anionen-7er-Mix (je 10 mg l⁻¹). Wiederholmessungen (n = 5).

| Austauscher vor Acylierung (DV100311-1A3) | F ⁻ | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
|---|----------------|-----------------|------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Retentionsfaktor k' | 1,22 | 3,40 | 5,17 | 8,75 | 11,50 | 20,67 | 27,09 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 0,36 | 1,00 | 1,52 | 2,57 | 3,38 | 6,07 | 7,96 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 25100 | 36700 | 27100 | 25000 | 19300 | 44300 | 30400 |
| Asymmetriefaktor T | 1,25 | 1,13 | 1,37 | 1,35 | 1,74 | 0,96 | 0,79 |
| Austauscher nach Acylierung (DV100311-A-FC) | F ⁻ | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Retentionsfaktor k' | 0,58 | 2,58 | 5,01 | 9,88 | 15,92 | 11,04 | 11,61 |
| Selektivitätsfaktor α (Cl ⁻) | 0,23 | 1,00 | 1,94 | 3,82 | 6,16 | 4,27 | 4,49 |
| Trennleistung TP m ⁻¹ | 18000 | 26500 | 12300 | 13000 | 4500 | 24800 | 17900 |
| Asymmetriefaktor T | 1,49 | 1,47 | 2,18 | 1,81 | 3,86 | 1,23 | 1,33 |

retardiert.

In Abbildung 8.4 sind die Selektivitätsfaktoren der untersuchten Anionen beider Austauscher in einer graphischen Darstellung gegenübergestellt. Vor Acylierung der stationären Phase zeigt die Trennsäule die für einen Anionenaustauscher mit DEMA-Funktionalität typische Retentionsreihenfolge. Die hydrophileren divalenten Anionen Sulfat und Phosphat erfahren die stärkste Retention und eluieren somit später als die weniger hydrophilen polarisierbaren Anionen Bromid und Sulfat. Nach Einführung der Carbonylfunktionen in die aromatischen Systeme nimmt die Wechselwirkung des Nitrations mit der Phase derartig stark zu, dass es als letzter Analyt aus der Trennsäule eluiert. Gleichzeitig vermindert sich die Interaktion der Anionen Sulfat und Phosphat. Dabei kommt es zu einer Koelution der divalenten Analytionen. Diese Selektivität ist in der Regel von Anionenaustauschern mit weniger stark polaren Funktionalitäten bekannt. Als Beispiel sei hier ein mit dem vergleichsweise unpolaren Monomer VB-TMA funktionalisierter Träger genannt. Durch die zusätzlich eingebrachte Carbonylfunktion wird jedoch die Hydrophilie der Phase gesteigert, sodass die verstärkte Wechselwirkung des Nitrats wiederholt auf einen nicht störungsfreien Ionenaustauschprozess zurückzuführen ist. Durch die *ortho*-Substitution am Aromaten befindet sich die Carbonylfunktion in der Nähe des positivierten Stickstoffes. Die Gegenwart des Carbonylsauerstoffes kann dort durch zusätzlich auftretende Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen der Carbonylfunktion und den Analytionen einen störungsfreien Ionenaustausch an der Ammoniumfunktion behindern. Aufgrund der ellipsenartigen Geometrie des Nitrations interagiert dieses mit der Acylgruppe besonders stark. Für die nur geringe Retentionsänderung des Bromids könnte seine kugelsymmetrische Geometrie verantwortlich sein,

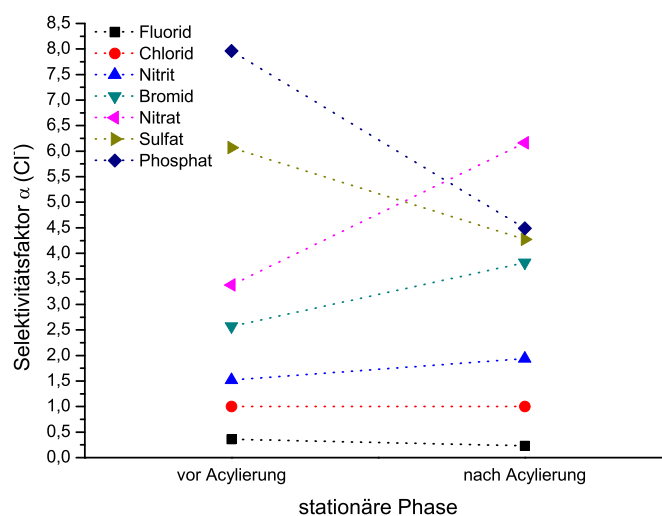


Abbildung 8.4: Auftragung der erhaltenen Selektivitätsfaktoren vor und nach *Friedel-Crafts-Acylierung* der mit VB-DEMA funktionalisierten stationären Phase. Die Faktoren sind jeweils auf Chlorid normiert.

die eine ausgeprägte Wechselwirkung mit der Carbonylfunktion nur bedingt ermöglicht. Diese Theorie kann ebenfalls zur Erklärung des massiven Tailingfaktors des Nitratsignals herangezogen werden. Der Asymmetriefaktor von 3,86 liegt deutlich über den üblicherweise für oberflächenfunktionalisierte Anionenaustauscher erhaltenen Symmetriewerten. Die erhaltenen Asymmetriefaktoren und Trennleistungen aller untersuchten Anionen sind in Abbildung 8.5 graphisch dargestellt.

Im Vergleich zur nicht acylierten stationären Phase zeigt nicht nur Nitrat einen extremen Tailingeffekt, sondern es werden für alle sieben Anionen auf der acylierten Variante jeweils höhere Asymmetriefaktoren beobachtet. Durch Einführung der Carbonylfunktion wurde ebenfalls die Trenneffizienz des Austauschers für alle untersuchten Anionen zum Teil enorm vermindert. Dabei zeigt das Nitration auch hier die stärkste Abhängigkeit.

Zusammengefasst zeigte die Modifizierung des Trägermaterials durch das Einbringen von Carbonylfunktionen via *Friedel-Crafts-Acylierung* nicht die erwünschte Wirkung. Die Tatsache, dass der unfunktionalisierte Träger nach erfolgter Acylierung in Wasser suspendierbar wurde, deutet darauf hin, dass die elektrophile Substitution maßgeblich zur Steigerung der Hydrophilie der Phase beigetragen hat. Allerdings zeigte der mit VB-DEMA funktionalisierte und nachträglich acylierte Anionenaustauscher keinerlei für eine stark hydrophile stationäre Phase typische Trenneigenschaften. Wie eingangs erwähnt, wäre aufgrund der eingeführten Sauerstoffatome eine gesteigerte Polarität und damit eine flächendeckende Hydratation des Austauschermaterials zu erwarten gewesen, was sich unter anderem durch höhere Signalsymmetrien äußern sollte. Des Weiteren sollte Fluorid auf einer stark hydrophilen

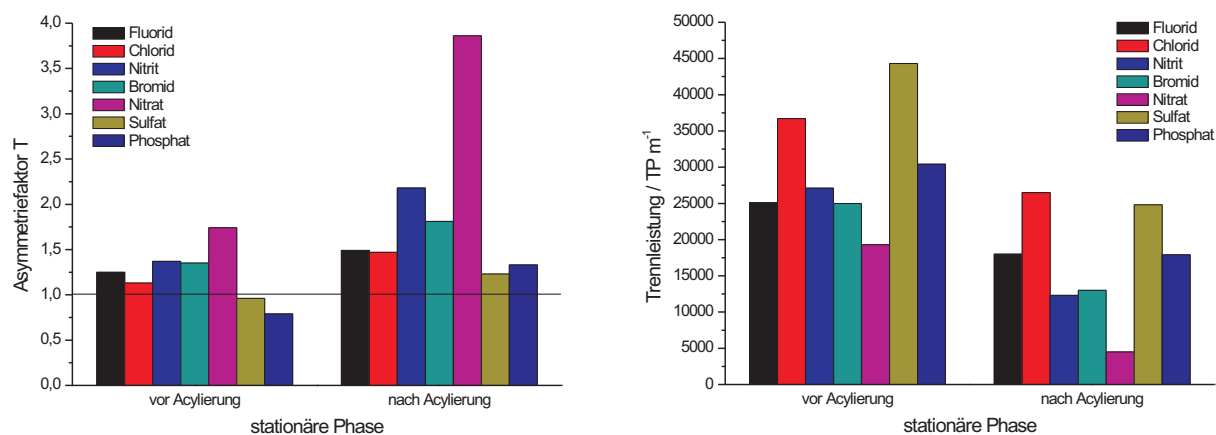


Abbildung 8.5: Auftragung der erhaltenen Asymmetriefaktoren und Trennleistungen vor und nach *Friedel-Crafts-Acylierung* der mit VB-DEMA funktionalisierten stationären Phase.

stationären Phase eine deutlich höhere Auflösung vom Totvolumensignal des chromatographischen Systems erfahren als auf einem hydrophoben Anionenaustauscher. Da sich das stark hydratisierte Fluoridion bevorzugt in der wässrigen Phase des Elutionsmittels aufhält, ist die Wechselwirkung mit der stationären Phase hier nur geringfügig ausgeprägt. Durch Einsatz eines hydrophileren Austauschermaterials kann dem entgegengewirkt werden. Wider Erwarten zeigt Fluorid in dieser Untersuchung einen inversen Effekt. Auf der nicht modifizierten und demnach weniger hydrophilen Phase ist die Separation des Anions vom Totvolumensignal besser als auf der acylierten Variante. Sowohl das Retentionsverhalten als auch das massive Signaltailing des Nitrations auf der nachträglich veränderten Phase lässt auf unerwünschte zusätzliche Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Analyt und stationärer Phase schließen.

Erste Aussagen über den primär ablaufenden Retentionsmechanismus können mit Hilfe von Untersuchungen des Temperatureinflusses auf das Retentionsverhalten von Ionen getätigt werden. Da Nitrat von allen untersuchten Analyten am stärksten auf die Modifizierung der stationären Phase anspricht, soll das Retentionsverhalten dieses Anions an beiden Austauschern mit temperaturabhängigen ionenchromatographischen Messungen analysiert werden. Auf der acylierten Phase setzt sich der zu Grunde liegende Prozess additiv aus einem Ionenaustauschmechanismus und sekundären Wechselwirkungen, vermutlich Dipol-Dipol-Interaktionen, zusammen. Bei erhöhter Säulentemperatur sollte sich der Anteil an sekundären Wechselwirkungen vermindern und damit die Retentionszeit des Nitrats deutlich verkürzt werden. Es ist davon auszugehen, dass am Retentionsmechanismus des Nitrats an der nicht acylierten Phase ebenfalls zusätzliche Adsorptionskräfte beteiligt sind, allerdings ist hier der Ionenaustausch noch dominierend. Aufgrund dessen ist zu erwarten, dass die Retention des Anions an der nicht modifizierten Phase durch Änderung der Temperatur nur marginal beeinflussbar ist. Die

Ermittlung der Temperaturabhängigkeit kann dabei mit Hilfe der *van't Hoff*-Beziehung erfolgen.

$$\frac{d \ln k'}{d(T^{-1})} = -\frac{\Delta H}{R} \quad (8.1)$$

Um eine deutliche Temperaturabhängigkeit der übrigen Anionen sicher auszuschließen, wurde das Retentionsverhalten aller sieben anorganischen Anionen auf beiden stationären Phasen in einem Temperaturbereich von 298 K bis 343 K betrachtet. Tabelle 8.4 zeigt eine Übersicht der resultierenden Retentionsfaktoren aller Anionen im untersuchten Temperaturbereich für die modifizierte und nicht modifizierte stationäre Phase.

Tabelle 8.4: Retentionsfaktoren der untersuchten anorganischen Anionen auf der acylierten bzw. nicht acylierten stationären Phase im Temperaturbereich zwischen 298 K und 343 K. Säulendimension: 100 x 4 mm; Eluent: 3,5 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml min⁻¹; Probenvolumen 20 µl. Die Daten zur nicht acylierten Phase resultieren aus der Charakterisierung der Säule mit einem Anionen-7er-Mix (je 10 mg l⁻¹). Die Daten der Anionen Fluorid, Chlorid und Nitrit für die acylierte Phase resultieren aus Messungen des Anionen-7er-Mixes (je 10 mg l⁻¹), während die Parameter für Nitrat, Sulfat und Phosphat aufgrund häufig auftretender Koelutionen aus Messungen der jeweiligen Einzelstandards (je 10 mg l⁻¹) ermittelt wurden. Wiederholmessungen (n = 5).

| DEMA-Austauscher nicht acyliert (DV100311-1A3) | | | | | | | |
|--|----------------|-----------------|------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Temperatur / K | F ⁻ | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| 298 | 1,00 | 3,31 | 5,29 | 9,66 | 12,93 | 19,69 | 26,25 |
| 318 | 1,22 | 3,40 | 5,17 | 8,75 | 11,50 | 20,67 | 27,09 |
| 338 | 1,10 | 3,13 | 4,73 | 7,96 | 10,56 | 21,62 | 25,48 |
| 343 | 1,06 | 3,08 | 4,64 | 7,87 | 10,34 | 22,07 | 24,38 |
| DEMA-Austauscher acyliert (DV100311-A-FC) | | | | | | | |
| Temperatur / K | F ⁻ | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| 298 | 0,43 | 2,36 | 4,78 | 9,71 | 16,52 | 9,60 | 9,64 |
| 318 | 0,58 | 2,58 | 5,01 | 9,88 | 15,92 | 11,04 | 11,61 |
| 338 | 0,39 | 1,89 | 3,48 | 6,57 | 10,04 | 9,19 | 8,08 |
| 343 | 0,31 | 1,69 | 3,24 | 6,05 | 9,72 | 7,45 | 5,97 |

Die Daten lassen erkennen, dass Nitrat auf der acylierten Phase eine starke Temperaturabhängigkeit zeigt. Die Wechselwirkung zwischen Nitrat und der modifizierten Phase nimmt bei steigender Säulentemperatur stetig ab, wobei sich die Retention durch die Erhöhung von 318 K auf 338 K sehr deutlich reduziert. Es zeigt sich, dass die Retention der übrigen Anionen nicht derartig stark beeinflusst wird. Diese Beobachtung stützt die Theorie der zwischen dem Nitration und der acylierten Phase zusätzlich auftretenden Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Durch Berücksichtigung der *van't Hoff*-Gleichung

(vgl. 8.1) wird die Temperaturabhängigkeit der Retention des Nitrats auf den unterschiedlichen Austauschern verdeutlicht. Der entsprechende *van't Hoff*-Plot ist in Abbildung 8.6 dargestellt und beinhaltet die Auftragung von $\ln k'$ gegen die reziproke Temperatur. Für das Retentionsverhalten auf der

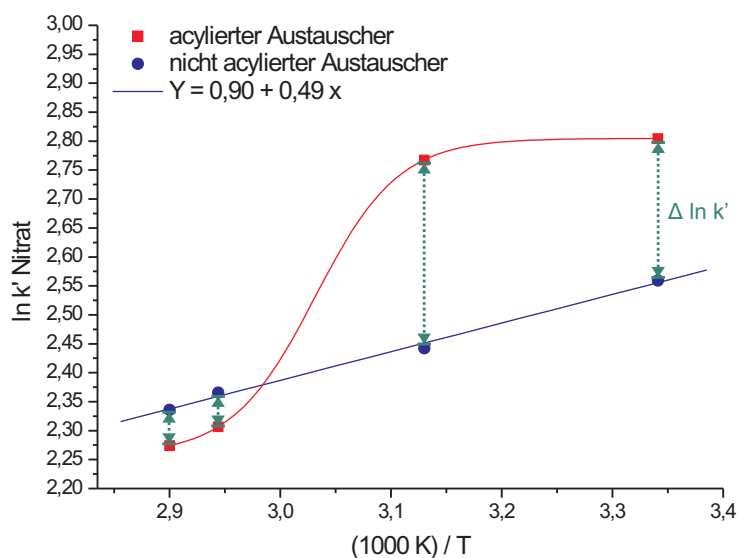


Abbildung 8.6: *Van't Hoff*-Plot des Anions Nitrat für die jeweils acylierte und nicht acylierte stationäre Phase. Säulendimension: 100 x 4 mm; Eluent: 3,5 mmol l⁻¹ Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml min⁻¹; Probenvolumen 20 μl;

nicht modifizierten DEMA-Säule wird eine lineare Temperaturabhängigkeit im untersuchten Temperaturbereich beobachtet. Die Retention nimmt hier bei steigender Temperatur leicht ab, wie es für einen störungsfreien Ionenaustauschmechanismus zu erwarten ist. Für die Retention an der modifizierten Phase ergibt sich keine lineare Abhängigkeit. Die erhaltenen Werte folgen vielmehr einer sigmoidalen Funktion. Basierte der zugrunde liegende Retentionsmechanismus des Nitrats auf der acylierten stationären Phase ebenfalls auf einem reinen Ionenaustauschprozess, sollte auch in diesem Fall eine vergleichbare lineare Temperaturabhängigkeit beobachtet werden. Die Trennsäulen weisen eine ähnliche Anionenaustauschkapazität auf, sodass für beide Austauscher analog verlaufende Geraden resultieren sollten.

Tatsächlich ergeben sich jedoch signifikante Unterschiede zwischen den stationären Phasen im untersuchten Temperaturbereich. Die Differenz des logarithmierten Retentionsfaktors $\Delta \ln k'$ ist bei der Standardtemperatur von 318 K am größten und zeigt, dass die sekundäre Wechselwirkung auf der acylierten Phase sehr ausgeprägt ist. Durch eine Temperaturerhöhung auf 338 K wird der Anteil der sekundären Interaktion massiv reduziert. Der Wert für $\Delta \ln k'$ wird negativ. Infolgedessen bestimmt in einem Temperaturbereich von 338 K bis 343 K der Ionenaustausch den Retentionsmechanismus,

sodass hier die resultierenden Retentionszeiten des Nitrats auf beiden Austauschern vergleichbar werden. Aus der linearen Abhängigkeit im Falle des nicht acylierten Anionenaustauschers mit DEMA Funktionalität lässt sich über den *van't Hoff*-Zusammenhang die Adsorptionenthalpie ΔH des Nitrats berechnen. Durch Einbeziehen der idealen Gaskonstante R und der Steigung der Geraden ergibt sich ein Wert von $-4,07 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die ermittelte exotherme Adsorptionenthalpie liegt damit in der gleichen Größenordnung wie die aus temperaturabhängigen Messungen der Trennsäule IonPac AS3 hervorgehende Sorptionsenthalpie für Nitrat [11].

Weiterführende Aussagen über zusätzlich auftretende sekundäre Wechselwirkungen können nur durch Anwendung des Retentionsmodells getroffen werden. Durch die ionenchromatographische Charakterisierung eines Austauschers mit unterschiedlich konzentrierten Elutionsmitteln und der entsprechenden doppellogarithmischen Auftragung des Retentionsfaktors gegen die Konzentration des Eluenten ergibt sich eine lineare Abhängigkeit. Aus der resultierenden Geraden lässt sich die effektive Ladung des jeweiligen Analytens ermitteln. Jede Abweichung vom linearen Verhalten sowie die Änderung der effektiven Ladung eines Anions ist ein Beweis für einen Retentionsmechanismus, der nicht von ionischen Wechselwirkungen dominiert wird.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Bei der Funktionalisierungsmethode mit der Bezeichnung „EVO“ handelt es sich um ein patentrechtlich geschütztes Verfahren, das in einer vorhergehenden Arbeit zur Herstellung moderner Anionenaustauschmaterialien entwickelt wurde [9, 10]. Seit 2007 sind die ersten Anionentrennsäulen, deren Herstellung auf diesem Verfahren basiert, kommerziell erhältlich. Sie werden primär für die Trennung anorganischer Anionen und organischer Säuren empfohlen. Im Zuge der vorliegenden Dissertation konnte gezeigt werden, dass diese Funktionalisierungsmethode auf einer radikalisch initiierten Pfropfpolymerisation mit stattfindendem Kettenwachstum beruht, bei der ein inertes PS/DVB-Copolymer mit ladungstragenden Styrolderivaten funktionalisiert wird. Diese Grafftunktionalisierung ist aufgrund der großen Strukturvielfalt an Styrolderivaten nicht allein auf die Herstellung von Anionenaustauschern für anorganische Ionen limitiert. Die Methode eignet sich ebenfalls für die Herstellung von Anionenaustauschern zum Einsatz in der Kohlenhydratanalytik sowie für die Generierung von Kationenaustauschern [8, 128, 129]. Auch auf dem Gebiet der hydrophilen Interaktionschromatographie wurden mit dem Funktionalisierungsverfahren nach EVO bereits Erfolge erzielt [61].

Im frühen Stadium der Verfahrensentwicklung wurden erste Annahmen zum Verlauf der Funktionalisierungsreaktion bzw. zum Reaktionsmechanismus postuliert, jedoch blieb der tatsächliche Ablauf des Mechanismus bis zur Anfertigung der vorliegenden Arbeit weitgehend unbekannt. Allerdings ist ein hinlängliches Verfahrensverständnis für die Weiterentwicklung der Methode unerlässlich. Nur mit den erforderlichen Kenntnissen über die Funktionalisierungsmethode ist eine spezifische Entwicklung und schließlich eine erfolgreiche Kommerzialisierung entsprechender Trennsäulen möglich. Aus diesen Gründen war es das Ziel dieser Arbeit, durch systematische Variation wesentlicher Funktionalisierungsparameter die Einflüsse auf die Pfropf-Methode sowie letztendlich auf die Trenneigenschaften der resultierenden Anionenaustauscher zu untersuchen. Darüber hinaus sollte basierend auf dem so ermittelten Funktionsprinzip der EVO-Methode eine Verfahrensoptimierung entwickelt werden, mit deren Hilfe die Trenneigenschaften von Ionenaustauschern weiter verbessert werden können. Dabei lag der Fokus primär auf der Reduktion von Signalasymmetrien der leicht polarisierbaren Anionen Bromid und Nitrat.

Bis zur Anfertigung dieser Arbeit galt für die Funktionalisierung nach EVO das Modell einer radikalischen Additionsreaktion ohne Kettenwachstumsmechanismen. Es wurde angenommen, dass es zwischen den in der Funktionalisierung eingesetzten ionischen funktionellen Gruppen aufgrund ihrer

gleichförmigen Ladungen zur elektrostatischen Abstoßung kommt und auf diese Weise ein Kettenwachstum dieser Monomere verhindert wird. Diese Theorie führte zu der Annahme einer bestehenden Monolage aus einzelnen Monomeren an der Oberfläche des inerten PS/DVB-Copolymers. Mit Hilfe von Untersuchungen zur Homopolymerisationskinetik verschiedener stickstoffbasierter Monomere konnte jedoch gezeigt werden, dass die ionischen Styrolderivate im fluiden Medium zur Homopolymerisation und damit zur Kettenbildung befähigt sind. Bestätigt wurden diese Experimente sowohl mit kernresonanzspektroskopischen als auch mit HPLC-Untersuchungen, wobei die Methode der HPLC die Ermittlung relevanter kinetischer Parameter, wie die Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten der unterschiedlichen Monomere, erlaubte. Anhand dieser Größen konnte verdeutlicht werden, dass die Homopolymerisationsgeschwindigkeit von der Polarität der funktionellen Gruppen abhängt. Aufgrund erhöhter Radikalstabilisierung wiesen vergleichsweise unpolare Styrolderivate eine geringere Tendenz zur Homopolymerisation auf. Mit dem Einsatz des unpolaren Monomers VB-TMA in der Graftfunktionalisierung, was wiederholt zu äußerst hochkapazitiven Anionenaustauschern führte, konnte gezeigt werden, dass dieses Verhalten auch in Gegenwart des Trägermaterials beobachtbar ist. Durch die verhältnismäßig geringe Homopolymerisationstendenz unpolarer Monomere findet die Polymerisation in diesem Fall in einem erhöhten Maße am PS/DVB-Träger statt. Styrolderivate mit einer gesteigerten Anzahl an OH-Gruppen und damit höherer Polarität zeigten eine stärkere Tendenz zur Homopolymerisation, was grundsätzlich zu geringeren Austauschkapazitäten der erhaltenen Materialien führt. Mit Hilfe dieser Untersuchungen konnte verdeutlicht werden, dass während der Funktionalisierung nach der EVO-Methode grundsätzlich zwei parallel ablaufende und miteinander konkurrierende Reaktionen stattfinden. Dabei handelt es sich zum einen um die Pfropfpolymerisation des Trägers mit den entsprechenden funktionellen Gruppen und zum anderen um die unerwünschte Homopolymerisation der Monomere.

Mit Untersuchungen zum Einfluss der Homopolymerisationsdauer von Monomeren konnte gezeigt werden, dass die Art der Bindung der funktionellen Gruppen am Träger durch gezielte Reaktionsführungen steuerbar ist. Aus der Zugabe des Trägermaterials nach definierten Zeitintervallen und anschließender ionenchromatographischer Charakterisierung der daraus hervorgehenden Anionenaustauscher resultierten exponentiell abnehmende Kapazitäten. Die in Lösung gebildeten Homopolymere, bestehend aus einer hinreichenden Anzahl an Monomereinheiten, wurden nicht kovalent am Träger gebunden, sondern fixierten sich durch hydrophobe Wechselwirkungen am inerten, unpolaren PS/DVB-Grundmaterial. Diese Version der Pfropfcopolymerisation ist auch unter dem Begriff *grafting-through* bekannt. Auf diese Weise wurden beschichtete Anionenaustauscher erhalten, die aufgrund ihrer hohen Ladungsdichte eine Abschirmung der Analytationen vom hydrophoben Grundmaterial bewirken und sich deshalb durch besonders hohe Signalsymmetrien für die gewählten Analyten auszeichnen.

Nach Untersuchungen zum Einfluss der Homopolymerisationsdauer wurde die Wirkung der relevan-

ten Funktionalisierungskomponenten Trägermaterial, Initiator, Lösungsmittel sowie Monomer durch systematische Variationen ermittelt.

Durch das Ersetzen des PS/DVB-Trägers durch ein gering quervernetztes PS/DVB-Copolymer wurde die Notwendigkeit einer für eine erfolgreiche Funktionalisierung hinreichenden Anzahl freier Doppelbindungen am PS/DVB-Träger aufgezeigt. Die versuchte Funktionalisierung des Trägers, der im Vergleich zum üblicherweise verwendeten Trägermaterial eine deutlich geringere Anzahl an freien Doppelbindungen aufwies, führte zu keiner messbaren Anionenaustauschkapazität.

Die Grafftunktionalisierung nach der EVO-Methode wird üblicherweise durch den wasserlöslichen Initiator Kaliumperoxodisulfat initiiert. Um den Einfluss verschiedener Initiatoren zu untersuchen, wurde dieser im Rahmen eines Screeningverfahrens durch alternative hydrophile und hydrophobe Radikalstarter substituiert. Dabei wurde beobachtet, dass prinzipiell alle der ausgewählten Initiatoren für den Einsatz in der Funktionalisierung herangezogen werden können. Die ionenchromatographische Charakterisierung der so generierten Anionenaustauscher, die sowohl im Hinblick auf die verwendeten Radikalstarter als auch auf die Betriebstemperatur der Trennsäulen erfolgte, ergab, dass sich besonders hydrophobe Initiatoren für eine erfolgreiche Funktionalisierung eignen. Die stationären Phasen, deren Funktionalisierung durch hydrophobe Radikalstarter initiiert wurden, zeichneten sich durch vergleichsweise hohe Trenneffizienzen für die untersuchten Anionen aus.

Durch eine anschließende Variation der Initiatormenge wurde gezeigt, dass die Anionenaustauschkapazität auf diese Weise bedingt steuerbar ist. Die entsprechenden Experimente wurden zum einen mit Wasserstoffperoxid und zum anderen mit dem Azoradikalstarter 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) durchgeführt, wobei beide Versuchsreihen zu identischen Resultaten führten. Nach Erreichen der maximalen Austauschkapazität bewirkte eine weitere Erhöhung der Initiatorkonzentration, bedingt durch eine zunehmende Rekombinationsrate, eine Abnahme der Kapazitätswerte. Die Variation der Menge an eingesetztem Monomer bei der Initiierung von Wasserstoffperoxid zeigte einen sehr ähnlichen Verlauf. Damit wurde deutlich, dass sich auch auf diesem Weg die Kapazität innerhalb bestimmter Grenzen einstellen lässt.

Aufgrund der unterschiedlichen wasserlöslichen Eigenschaften der verwendeten Initiatoren sowie des Trägermaterials und der Monomere kommt dem Lösungsmittel eine zentrale Bedeutung zu. Der PS/DVB-Träger stellt ein inertes, stark hydrophobes Netzwerk dar, das durch die EVO-Methode mit ausgesprochen hydrophilen Styrolderivaten unter Verwendung des ebenfalls wasserlöslichen Radikalstarters KPS funktionalisiert wird. Diese Diskrepanz erfordert ein Lösungsmittelgemisch, in dem einerseits der Träger suspendierbar ist und andererseits das Monomer und der Initiator löslich sind. Ein Gemisch aus Wasser und Ethanol (4:1) erfüllt dies. Bei der Entwicklung der EVO-Methode wurde postuliert, dass für eine erfolgreiche Funktionalisierung eine große Polaritätsdifferenz zwischen der flüssigen und der Trägerphase von Vorteil sei, was durch den hohen Anteil an Wasser bewirkt wird. Dadurch soll es zur Ausbildung einer starken Phasengrenze kommen, in der sich die tensidar-

tigen Monomere aufkonzentrieren und sich mit ihrem hydrophoben Styrolrest in Richtung des ebenfalls hydrophoben Trägers orientieren. Diese Ausrichtung der funktionellen Gruppen soll zu einer starken Belegung des Trägermaterials führen. Durch Vergleich von Anionenaustauschern, die unter Verwendung des Lösungsmittelgemisches Wasser/Ethanol (4:1) synthetisiert wurden, mit Varianten, die im inversen Lösungsmittelgemisch Wasser/Ethanol (1:4) generiert wurden, konnte diese Hypothese bestätigt werden. Die Versuchsreihen wurden mit unterschiedlich hydrophilen Radikalstartern durchgeführt. Im Gegensatz zum inversen Lösungsmittelgemisch wurden mit dem Standardgemisch für jeden verwendeten Initiator höhere Anionenaustauschkapazitäten erzielt, da in diesem Fall die Polaritätsdifferenz und damit die sich ausbildende Phasengrenze deutlich stärker ist als im inversen Gemisch. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass auch die Löslichkeit des Initiators und der Ort der Initiierung einen Einfluss auf die Austauschkapazität besitzen.

Neben Untersuchungen zum Mechanismus der Pfropf-Methode stellte die Synthese und Charakterisierung neuer Anionentrennsäulen mit bestimmten Selektivitäten einen weiteren Bestandteil der Dissertation dar. Da im Gegensatz zur Kationenchromatographie die Struktur der Austauschergruppe eines Anionenaustauschers einen maßgeblich selektivitätsbestimmenden Faktor darstellt, wurde der Einfluss strukturell unterschiedlicher Styrolerivate auf die Qualität der Funktionalisierung und auf die Trenneigenschaften der so generierten Anionenaustauscher ermittelt. Die eingesetzten quartären Ammoniumfunktionen auf Stickstoffbasis wiesen jeweils eine unterschiedliche Anzahl an OH-Gruppen auf und zeichneten sich damit in erster Linie durch eine voneinander abweichende Polarität aus. Es wurde gezeigt, dass jedes der eingesetzten Styrolerivate das Trennverhalten anorganischer Anionen in anderer Weise beeinflusst. Die verhältnismäßig unpolare funktionelle Gruppe VB-TMA ist im Vergleich zu den eingesetzten höher polaren Austauschergruppen weniger stark hydratisiert. Daraus ergibt sich eine gesteigerte Wechselwirkung mit den ebenfalls gering hydratisierten, polarisierbaren Anionen, was sich in verlängerten Retentionszeiten für diese Analyten widerspiegelt. Der Einsatz einer Anionentrennsäule mit VB-TMA-Funktionalität ist jedoch nicht nur auf die Separation anorganischer Analytionen limitiert. Durch Anpassen der Funktionalisierungsparameter gelang die Herstellung von mittel- und niederkapazitiven Varianten des TMA-Austauschers, die bereits erfolgreich in der Elementspeziesanalytik zur Spezifizierung von Chrom und Arsen sowie zur Bestimmung von Aminopolycarbonsäuren, die als Komplexbildner fungieren, herangezogen wurden [6, 7, 105].

Im Zuge von Untersuchungen zur Pfropf-Methode unter gänzlich hydrophoben Reaktionsbedingungen wurde ein VB-TMA-Austauscher generiert, der eine Anionenaustauschkapazität von 385 μequiv aufwies. Eine erfolgreiche Trennung der Kohlenhydrate Sorbitol, Glukose, Fruktose und Saccarose zeigte, dass diese hochkapazitive Anionentrennsäule problemlos in der Zuckanalytik Anwendung finden kann. Die erfolgten Untersuchungen zum Monomer VB-TMA verdeutlichten somit die universelle Anwendung von Austauschern mit TMA-Funktionalität. Aufgrund der kommerziellen Verfügbarkeit dieses Styrolerivates kann auf eine der Grafftunktionalisierung vorgeschaltete Monomersyn-

these gänzlich verzichtet werden, sodass sich der synthetische Aufwand und damit die zur Herstellung dieses Säulentyps anfallenden Kosten minimieren.

Das mittelpolare Styrolderivat VB-DEMA ist gegenwärtig nicht kommerzialisiert, sodass die Herstellung eines Austauschers mit DEMA-Funktionalität stets die Synthese des Monomers inkludiert. Eine derartige Trennsäule wird allerdings bereits auf dem Markt angeboten, sodass im Rahmen dieser Arbeit Trennsäulen mit DEMA-Funktionalität zwar eigens hergestellt und charakterisiert wurden, diese jedoch primär als Referenzsäulen Anwendung fanden.

Mit der Synthese der stark polaren Gruppe VB-TEA und anschließender Graftfunktionalisierung von PS/DVB-Harzen mit diesem Monomer sollte ein Austauscher entwickelt werden, der sich in seiner Selektivität bezüglich anorganischer Anionen von Trennsäulen mit TMA- oder DEMA-Funktionalität unterscheidet. Da dieses Styrolderivat weder kommerziell verfügbar noch durch eine einfache nukleophile Substitution generierbar ist, wie sie zur Herstellung der übrigen stickstoffbasierten Monomere herangezogen wird, war in diesem Fall die Entwicklung einer entsprechenden Monomersynthese erforderlich. Der Umweg über eine *Finkelstein*-Reaktion und eine sich anschließende nukleophile Substitution ermöglichte die Isolierung des Monomers VB-TEA als Iodidsalz. Die kristalline Form des durch die Synthese erhaltenen Monomers erlaubte eine anschließende Kristallstrukturanalyse. Aufgrund der starken Redoxaktivität des üblicherweise verwendeten Initiators Kaliumperoxodisulfat, wurde dieser durch die Azoradikalstarter AIBN und 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) ersetzt, um eine erfolgreiche Funktionalisierung von PS/DVB-Copolymeren mit der Austauscherfunktion VB-TEA zu ermöglichen. Bei der Charakterisierung dieser Austauscher zeigte sich, dass sich durch die hohe Polarität der Austauschergruppe VB-TEA eine spezielle Selektivität bezüglich Phosphat ergibt. Durch die erhöhte Hydratisierung von VB-TEA im Vergleich zu den übrigen, weniger polaren funktionellen Gruppen kommt es zu einer verstärkten Wechselwirkung mit dem hydrophilen Anion und einer Zunahme an Retention, wobei die Selektivitäten in Bezug auf die monovalenten und leicht polarisierbaren Anionen mit der des Monomers VB-DEMA vergleichbar sind. Da der Fokus auf die Syntheseentwicklung des Monomers sowie auf die Anpassung der Funktionalisierungsparameter gelegt wurde, erfolgte die anschließende Charakterisierung der TEA-Trennsäulen ausschließlich durch die Separation ausgewählter anorganischer Anionen. Damit konnte gezeigt werden, dass eine Säule mit TEA-Funktionalität problemlos als Alternative zu DEMA-funktionalisierten Anionenaustauschern dienen kann. Aufgrund des hinreichenden Potentials des Austauschers wären jedoch weitere Applikationen im Bereich der Anionenchromatographie denkbar.

Durch den Einsatz des Styrolderivates VB-L-ALA gelang die EVO-Funktionalisierung eines PS/DVB-Trägers mit einer chiralen Austauschergruppe. Das Monomer wurde von *F. Büsch* in Form eines Iodidsalzes isoliert und zur Verwendung in der Graftfunktionalisierung zur Verfügung gestellt. Auch in diesem Fall musste auf den Einsatz von Azoradikalstartern zur Initiierung der radikalischen Polymerisation zurückgegriffen werden. Mit der Charakterisierung des daraus resultierenden Austau-

schers durch Trennung der üblichen anorganischen Anionen konnte zwar eine erfolgreiche Funktionalisierungsreaktion bestätigt werden, jedoch konnte keine Separation von ausgewählten Enantiomerenpaaren erzielt werden. Durch die Verwendung von Austauscherguppen mit sterisch anspruchsvollen Einheiten kann die konformative Adaption der Analyten an die chirale stationäre Phase und so die enantioselektive Trennung gefördert werden. Eine Stabilisierung des sich bildenden Komplexes aus Enantiomer und chiraler Phase erfolgt durch zusätzliche nicht ionische Wechselwirkungen, wie z. B. Wasserstoffbrückenbindungen, sodass eine erhöhte Anzahl an OH-Gruppen ebenfalls zu einer Enantiomerentrennung beitragen könnte.

Aufgrund der hohen Homopolymerisationsrate der Monomere, bedingt durch den unkontrollierten Reaktionsablauf, ist das Standardverfahren der EVO-Methode mit verhältnismäßig geringen Pfpf-ausbeuten verbunden. Des Weiteren zeigen leicht polarisierbare Anionen bei der Trennung an einem EVO-Austauscher oftmals Tailingeffekte, die auf Adsorptionswechselwirkungen mit dem hydrophoben Grundmaterial zurückzuführen sind. Basierend auf den im Zuge der vorliegenden Dissertation gewonnenen Erkenntnissen über den Reaktionsmechanismus der EVO-Grafftunktionalisierung wurde eine Verfahrensoptimierung entwickelt, mit welcher eine Steigerung der Umsatzrate von 60% erzielt werden konnte. Ferner konnte durch das optimierte Verfahren eine Verminderung des Tailingfaktors von Nitrat erreicht werden. Realisiert wurde dies durch eine kontrollierte Zudosierung des Initiators sowie durch Reduktion des Lösungsmittelvolumens. Diese Technik erlaubt die gezielte Polymerisation von Monomeren am Trägermaterial, während die unerwünschte, monomerverbrauchende Homopolymerisation zurückgedrängt wird. Es resultiert eine dichtere Belegung des PS/DVB-Copolymers mit Austauscherfunktionen als durch die standardisierte Reaktionsführung. Da die Verfahrensoptimierung die Ausbeute der Funktionalisierungsreaktion deutlich erhöht und hier nur noch geringe Mengen an Lösungsmittel erforderlich sind, konnte auf diese Weise eine erhebliche Kostenersparnis für die Grafftunktionalisierung erzielt werden.

Die Adsorptionswechselwirkungen zwischen dem leicht polarisierbaren Anion Nitrat und der stationären Phase konnten mit Hilfe der Verfahrensoptimierung deutlich reduziert werden, was sich durch ein vermindertes Signaltailing in den erhaltenen Chromatogrammen zeigte. Allerdings konnten diese Interaktionen nicht gänzlich verhindert werden. Um die Signalsymmetrie des Anions noch weiter zu erhöhen, wurde eine Modifikation des hydrophoben PS/DVB-Copolymers durchgeführt. Mit Hilfe einer *Friedel-Crafts*-Acylierung wurden Carbonylfunktionen in die stationäre Phase eingebracht, die durch die darin enthaltenen Sauerstoffatome eine Steigerung der Hydrophilie des hydrophoben Grundmaterials herbeiführen sollte. Es zeigte sich jedoch, dass durch die Acylierung des unfunktionalisierten PS/DVB-Trägers die zur Grafftunktionalisierung nach EVO erforderlichen freien Doppelbindungen umgesetzt werden und damit eine anschließende Funktionalisierung nicht mehr gewährleistet werden kann. Durch die Acylierung von bereits funktionalisiertem Polymer wurde ein Anionenaustauscher erhalten, der zwar eine Trennung der ausgewählten anorganischen Anionen ermöglichte,

jedoch eine besondere Selektivität in Bezug auf Nitrat zeigte. Die hier verwendete mittelpolare Austauschergruppe VB-DEMA zeigt in der Regel stärkere Wechselwirkungen mit den divalenten Anionen Sulfat und Phosphat. Bei der modifizierten Variante mit identischen Austauschfunktionen und ionischer Kapazität wurde jedoch die stärkste Interaktion mit Nitrat beobachtet, die vermutlich durch zusätzlich auftretende Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zustande kam. Durch die Einführung der Carbonylfunktion in *ortho*-Position am Aromaten der Austauschergruppe wird ein störungsfreier Ionenaustausch verhindert. Die ellipsenartige Geometrie des Nitrats spricht am stärksten auf diese zusätzlichen Wechselwirkungen an. Durch Untersuchungen des Temperatureinflusses auf die Retention der Anionen, bei der eine deutliche Abnahme der Retention des Nitrations mit steigender Betriebstemperatur beobachtet wurde, konnte diese Theorie fundiert werden.

Die Funktionalisierung nach der EVO-Methode inkludiert grundsätzlich die konkurrierenden Mechanismen Homopolymerisation und Pfropfcopolymerisation von Styrolderivaten am Träger. Eine maßgebliche Steigerung der Verfahrenseffizienz ist ausschließlich durch Parameter möglich, die einen gerichteten Einfluss auf eine der beiden Teilreaktionen besitzen. So zeichnete sich bereits im Zuge des Radikalstarterscreenings ab, dass sich aufgrund des verwendeten hydrophoben PS/DVB-Trägers besonders wasserunlösliche Initiatoren zum Einsatz in der Graftfunktionalisierung nach EVO eignen. Die Graftpolymerisation läuft so bevorzugt als *grafting-from*-Technik ab, da die initiierenden Radikale in unmittelbarer Nähe des Trägermaterials erzeugt werden und so die Addition am Träger gefördert wird. Durch weiterführende Arbeiten auf diesem Gebiet, die auf Untersuchungen mit den Oxoradikalstartern BPO und Decanoylperoxyd basierten, konnten positive Effekte auf das Trennverhalten der Anionenaustauscher bestätigt werden [122].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit kamen bereits hydrophobe Azoradikalstarter zum Einsatz, jedoch wären weiterführende Untersuchungen, die zur Klärung des Polymerisationsverhaltens redoxinaktiver hydrophober Initiatoren während der Graftfunktionalisierung beitragen, empfehlenswert.

Mit der Technik des kontrollierten Zudosierens des Initiators konnte die Pfropfcopolymerisation am Träger ebenfalls begünstigt werden. Da diese Verfahrensoptimierung lediglich mit KPS, AIBN und 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) durchgeführt wurde, bietet sich die Möglichkeit, diese Technik auf weitere geeignete und bevorzugt wasserunlösliche Initiatoren anzuwenden.

Die EVO-Funktionalisierung beruht auf einer konventionellen freien radikalischen Polymerisation zwischen ladungstragenden Styrolderivaten und einem Netzwerk aus PS/DVB-Copolymeren. Es ist bekannt, dass diese Art von Polymerisation eine kontinuierliche Initiierung voraussetzt, die jedoch zwangsläufig mit irreversiblen Übertragungs- und Abbruchreaktionen einhergeht. Damit wird zum einen die Bildung unreaktiver Polymere und zum anderen eine breite Molekulargewichtsverteilung gefördert. Die aufgepfropften Ketten aus ionischen Einheiten weisen deshalb zwangsläufig ungleiche Längen auf. Um dies zu vermeiden, bietet sich die Graftfunktionalisierung durch die lebende oder

kontrollierte radikalische Polymerisation an. In dieser Methode sind die Vorteile der lebenden Polymerisation mit der radikalischen Polymerisation kombiniert. Die Kontrolle des gesamten Polymerisationsverlaufes erlaubt die Generierung von Polymeren mit definierter Molekulargewichtsverteilung und Architektur. Die Methode der ATRP (engl. *Atom Transfer Radical Polymerisation*) gehört zu dieser Klasse von Polymerisationen. Hier werden mit Halogenatomen versehene „schlafende“ Ketten reversibel in Metallkomplexe überführt, woraus anschließend kurzlebige wachsende Radikale generiert werden und die entstandene aktive Spezies wiederholt zu einer „schlafenden“ Kette umgesetzt wird [130]. Dies hat zur Folge, dass im Falle eines Überschusses an sich bildenden Radikalen diese durch die aktive Spezies abgefangen werden und bei einem Überschuss an „schlafenden“ Ketten ein Teil dieser zerfällt und damit eine konstante Radikalkonzentration bewirkt wird. Neben der Anwendung auf Methacrylate ist die ATRP von Styrol unter Verwendung einer Vielzahl an katalytischen Systemen literaturbekannt [131]. Den Grundstein zur Anwendung von ATRP auf die Graftfunktionalisierung nach EVO legte A. Teiz im Zuge ihrer Diplomarbeit [99]. Unter Verwendung des Monomers VB-TMA wurden erste Erfolge erzielt, die durch alternative Monomere und Initiatorsysteme zukünftig erweitert werden könnten.

Auch die RAFT-Methode (engl. *Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer*), die gegen Ende der 90er Jahre von E. Rizzardo *et al.* publiziert wurde, gehört in die Kategorie der kontrollierten radikalischen Polymerisation [132]. Die RAFT-Polymerisation wird in der Regel durch geringe Mengen eines Radikalstarters initiiert. Nach dem Zerfall des Initiators ist dieser in der Lage, mit Monomeren sowie mit einer im Überschuss zugegebenen Menge eines Kettenüberträgers (CTA) zu reagieren. Als CTA kommen meist Dithiocarbamate zum Einsatz [133]. Aus dem Gleichgewicht zwischen der Reaktion des Initiatorradikals mit dem Kettenüberträger und der Kettenwachstumsreaktion ergibt sich auch hier eine „schlafende“ Spezies, aus der freie Radikale resultieren, die erneut mit Monomeren oder Kettenüberträgern umgesetzt werden können. Die Wahrscheinlichkeit, dass das Monomer mit einer wachsenden Kette oder mit einer „schlafenden“ Kette reagiert, ist identisch. Dies ermöglicht einen kontrollierten Polymerisationsverlauf zur Generierung von Polymeren mit definierter Molekulargewichtsverteilung.

Aufgrund der Tatsache, dass die Pfropf-Methode für die Funktionalisierung von PS/DVB-Trägermaterialien unter Verwendung des wasserlöslichen Initiators Kaliumperoxodisulfat entwickelt wurde und die Resultate der vorliegenden Arbeit u. a. zum Verständnis des Reaktionsmechanismus beitragen sollten, basierten alle Untersuchungen auf diesem System. Die grundlegende Technik der freien radikalischen Polymerisation wurde durch Einsatz alternativer Radikalstarter beibehalten. Dabei zeigte sich, dass die Initiierung nicht zwingend auf die Verwendung von Kaliumperoxodisulfat limitiert sein muss. Es ist bekannt, dass der Einsatz dieses Radikalstarters in Graftpolymerisationen mit Nachteilen verbunden ist. So zeigten Fang *et al.* bei Untersuchungen zur Pfropfpolymerisation von Acrylsäure auf Polyvinylalkohol, dass durch den Einsatz von KPS die unerwünschte Ho-

mopolymerisation in erhöhtem Maße abläuft [134], was die Effizienz der Polymerisation bedeutend beeinträchtigte. Die Ergebnisse dieser Dissertation sind mit den Erkenntnissen von *Fang* konform. Aus diesen Gründen wäre der Weg über alternative Initiierungsmethoden von Vorteil. Eine interessante Verfahren wäre die Radikalerzeugung durch direkte Oxidation des Polymers mittels Übergangsmetallionen. Durch den Einsatz von beispielsweise Vanadium-, Chrom-, oder Cer-Ionen wird die Erzeugung von Radikalen direkt am Trägermaterial ermöglicht. So läuft die Graftpolymerisation gezielt nach der *grafting-from*-Technik ab, die im Vergleich zu *grafting-onto*- und *grafting-through*-Polymerisationen mit geringen Homopolymerisationsraten verbunden ist. Ce^{4+} -Ionen sind bekannt dafür, dass sie Komplexe mit OH-Funktionen am Polymer bilden und unter einer 1-Elektronen-Transfer-Reaktion dort freie Radikale erzeugen [71]. Die Vorteile sind eine hohe Pfropfausbeute mit nur geringen Anteilen an homopolymeren Nebenprodukten. Die Technik erfordert die Verwendung von OH-funktionalisierten und damit hydrophilen Trägermaterialien. Durch Funktionalisierung von PS/DVB-Trägern mit OH-Funktionen oder durch Verwendung alternativer OH-funktionalisierter Grundmaterialien und anschließender Graftfunktionalisierung mit Hilfe einer Metallionen induzierten Pfropfcopolymerisation, könnten effiziente Ionenaustauscher generiert werden, die aufgrund ihrer stark hydrophilen Oberfläche wenig Möglichkeiten zu adsorptiven Wechselwirkungen mit Analytione bieten, wodurch starke Signalasymmetrien vermieden werden können.

Eine weitere Alternative wäre eine photochemisch induzierte Graftpolymerisation, die entweder alleine durch Einstrahlung von UV-Licht oder in Verbindung mit einem Photosensibilisator gestartet werden kann. Bei der Technik ohne den Zusatz von Sensibilisatoren erfolgt die Erzeugung freier Radikale direkt am Grundpolymer, welches dann mit Monomerradikalen zum Graftpolymer umgesetzt wird. Durch den Einsatz von Sensibilisatoren generieren diese nach UV-Bestrahlung die nötigen Radikale und sind dann in der Lage, Wasserstoffatome vom Grundpolymer zu abstrahieren. So werden auch in diesem Fall freie Radikale am Träger erzeugt, die zur Graftpolymerisation befähigt sind [97, 135].

10 Experimenteller Teil

10.1 Gerätespezifikationen

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Geräte sind in Tabelle 10.1 aufgeführt.

10.2 Eingesetzte Chemikalien

In Tabelle 10.2 sind Hersteller und Reinheit der zur Synthese von Ionenaustauschermaterialien eingesetzten Chemikalien aufgelistet. Die zur Herstellung von Eluenten und Ionenchromatographiestandards eingesetzten Chemikalien und Lösungsmittel sind in Tabelle 10.3 aufgeführt. Das verwendete Reinstwasser wurde in einem System der Fa. Millipore aufbereitet. Die Anionenchromatographiestandards wurden aus Stammlösungen hergestellt, die das jeweilige Natriumsalz in einer Konzentration von 1000 mg l^{-1} enthielten. Die Stammlösungen sowie die gewünschten Verdünnungen (häufig 10 mg l^{-1}) wurden unter Verwendung von Reinstwasser hergestellt. In der Anionenchromatographie wurden sowohl Einzelstandards der Natriumsalze als auch ein Mix aus den Natriumsalzen von Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat, Sulfat und Dihydrogenphosphat eingesetzt.

Tabelle 10.1: Verwendete Geräte zur Charakterisierung und Fertigung von Ionenchromatographie-säulen.

| Gerät | Typ | Hersteller |
|---|--|----------------------|
| Ionenchromatographie (modulares System) | | |
| Hauptkomponente | 733 IC Separation Center | Metrohm |
| Säulenthermostat | Prototyp | Metrohm |
| Pumpe | 709 IC Pump | Metrohm |
| Suppressor | 753 Suppressor Module, packed-bed Suppressor | Metrohm |
| Detektor | 732 IC Detector | Metrohm |
| Probensamler | 766 IC Sample Processor | Metrohm |
| Ionenchromatographie-Software | IC-NET 2.3 | Metrohm |
| Ionenchromatographie Zuckeranalytik | | |
| Hauptkomponente | 817 Bioscan | Metrohm |
| Pumpe | 709 IC Pump | Metrohm |
| Probensamler | 766 IC Sample Processor | Metrohm |
| Ionenchromatographie-Software | IC-NET 2.3 | Metrohm |
| HPLC Anlage 1 | | |
| Säulenthermostat | Agilent 1100 Series | Agilent Technologies |
| Pumpe | Bin Pump Agilent 1100 Series | Agilent Technologies |
| Detektor | UV-Vis Agilent 1100 Series | Agilent Technologies |
| Probensamler | Agilent 1100 Series | Agilent Technologies |
| HPLC Anlage 2 | | |
| Säulenthermostat | T6300-Column Thermostat | Merck Hitachi |
| Gradientenpumpe | L-6200A intelligent Pump | Merck Hitachi |
| Detektor | L-4250 UV-Vis Detector | Merck Hitachi |
| Größenausschlusschromatographie | | |
| Injektionsventil | Besta Motorventil | Besta-Technik |
| Pumpe | L-600 Pump | Merck Hitachi |
| Detektor | Knauer Variable Wavelength Monitor | Knauer |
| Spektralphotometer | DMR 10 | Zeiss |
| pH Meter | 744 pH Meter | Metrohm |
| Titrimo | 751 GPD Titrimo | Metrohm |
| HPLC-Pumpe zur Kapazitätsbestimmung | HPLC-Pump 64 | Knauer |
| Pumpe zum Packen von Trennsäulen | Air Driven Fluid Pump | Haskel |
| Spritzenpumpe | Aladdin-1000 | W. P. Instruments |

Tabelle 10.2: Zur Synthese von Ionenaustauschermaterialien eingesetzte Chemikalien.

| Chemikalie | Reinheit | Hersteller |
|---|---------------------|----------------|
| Aceton | rein, dest. | Diverse |
| Acetonitril | rein, dest. | Diverse |
| Aluminiumchlorid | > 98% | Merck |
| Ammoniak konz. | p.a. | Fa. Baker B.V. |
| 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) | purum, > 98% | Fluka |
| 2,2'-Azobisbuttersäuredinitril | 98% | Acros Organics |
| <i>tert</i> -Butylhydroperoxid (70% in Wasser) | purum | Fluka |
| Chloressigsäurechlorid | 98% | Acros Organics |
| Chloroform | rein, dest. | Diverse |
| 3-Chlorpropionsäurechlorid | zur Synthese, > 97% | Merck |
| Deuteriumoxid | 99,9% | Deutero |
| Dibenzoylperoxid | purum, > 97% | Fluka |
| Dichlormethan | rein, dest., abs. | Diverse |
| Didecanoylperoxid | p.a. | Akzo Nobel |
| Diethylether | rein, dest. | Diverse |
| <i>N,N</i> -Dimethylethanolamin | zur Synthese | Merck |
| <i>N,N</i> -Dimethylethylamin | zur Synthese | Merck |
| Ethanol | rein, dest. | Diverse |
| Kaliumperoxodisulfat | p.a. | Merck |
| Magnesiumsulfat wasserfrei | > 98% | Merck |
| Methanol | rein, dest. | Diverse |
| <i>N</i> -Methyldiethanolamin | zur Synthese | Fluka |
| Natriumhydroxid | p.a. | Merck |
| Natriumiodid wasserfrei | > 99% | Acros Organics |
| Reinstwasser | | Millipore |
| Salzsäure (37%) | p.a. | Riedel-de-Haën |
| Stickstoff | | Messer |
| S-X12 Bio Beds (Gel Permeation Gel) | | Bio-Rad |
| Tetrahydrofuran | p.a, 99,9% | Riedel-de-Haën |
| Triethanolamin | zur Synthese > 99% | Merck |
| 4-Vinylbenzylchlorid | > 90%, stab. | Fluka |
| <i>N</i> -Vinylbenzyl- <i>N,N,N</i> -trimethylammoniumchlorid | purum, \geq 98% | Sigma Aldrich |
| Wasserstoffperoxid (30%) | p.a. | KMF |

Tabelle 10.3: Verwendete Chemikalien zur Herstellung von Eluenten und Ionenchromatographie-standards.

| Chemikalie | Reinheit | Hersteller |
|---|--------------------|----------------|
| Aceton | p.a. | Acros Organics |
| DL-Äpfelsäure | reinst, 99,5% | Riedel-de-Haën |
| L-(-)-Äpfelsäure | purum, 99% | Fluka |
| Benzyltrimethylammoniumchlorid | purum, $\geq 98\%$ | Fluka |
| Dinatriumhydrogenphosphat·12 H ₂ O | p.a., > 99% | Diverse |
| Methanol | Gradient Grade | VWR Prolabo |
| Natriumbromid | purum, p.a., > 99% | Fluka |
| Natriumcarbonat | p.a., > 99,5% | Grüssing |
| Natriumchlorid | p.a. | Riedel-de-Haën |
| Natriumfluorid | p.a. | Riedel-de-Haën |
| Natriumhydrogencarbonat | p.a. | Riedel-de-Haën |
| Natriumdihydrogenphosphat·H ₂ O | p.a. | Merck |
| Natriumnitrat | p.a., > 99,5% | Grüssing |
| Natriumnitrit | p.a. | Serva |
| Natriumsulfat | p.a., > 99% | Merck |
| <i>ortho</i> -Phosphorsäure (85%) | p.a. | Riedel-de-Haën |
| Trifluoressigsäure | p.a. | Solvay |
| D-(-)-Weinsäure | p.a., 99,5% | ABCR |
| L(+)-Weinsäure | p.a., 99,5% | Riedel-de-Haën |

10.3 Methoden zur Strukturaufklärung funktioneller Gruppen

Kernresonanzspektroskopie

Alle ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf einem AVANCE 300 der Firma *Bruker* aufgenommen. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur in Deuteriumoxid (99,9%, Firma *Deutero*) durchgeführt und die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm relativ zu Trimethylsilan als internen Standard ($\delta = 0$ ppm) angegeben.

Massenspektrometrie

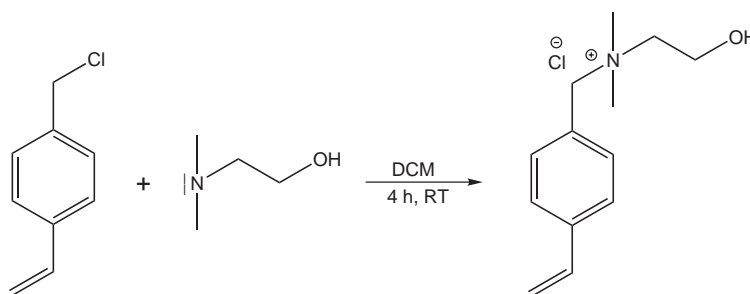
Die Massenspektren wurden als Elektronenspray-Ionisationsspektren (ESI-MS) an einem Finnigan LTQ FT Massenspektrometer der Firma *Thermo Fischer Scientific* aufgenommen. Die detektierten Massen sind als m/z-Verhältnis angegeben.

10.4 Synthese der funktionellen Gruppen

Ausbeutebestimmung

Die jeweils erhaltenen Ausbeuten wurden gravimetrisch bestimmt und auf die Einwaage der Edukte bezogen. Die Angabe der Ausbeute erfolgt in Gew.-%.

10.4.1 Synthese von N-Vinylbenzyl-N,N,N-dimethylethanolammoniumchlorid



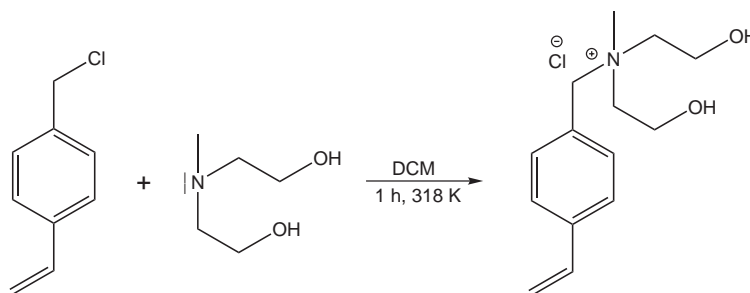
In einem 100 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler wurden 10,0 ml (70,96 mmol) 4-Vinylbenzylchlorid in 30 ml Dichlormethan (dest.) vorgelegt und unter Schutzgasatmosphäre 10 Minuten gerührt.

Anschließend wurden 7,0 ml (69,58 mmol; 1,0 eq) *N,N*-Dimethylethanolamin über einen Zeitraum von 5 Minuten langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Der weiße Feststoff wurde abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Aus dem Filtrat wurde durch Zugabe von 50 ml Diethylether (dest.) weiterer Feststoff ausgefällt. Nach Filtration und anschließendem Trocknen im Hochvakuum wurden 14,48 g (59,89 mmol; 84%) Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, D_2O): $\delta = 7,56\text{-}7,43$ (*dd*, 4 H, $J = 8,1$ und $32,7$ Hz, 4 x CH_{ar}); $6,8\text{-}6,7$ (*dd*, 1 H, $J = 11,1$ und $17,7$ Hz, =CH); $5,86$ (*d*, 1 H, $J = 17,7$ Hz, =CH); $5,33$ (*d*, 1 H, $J = 11,1$ Hz, =CH); $4,03$ (*s*, 2 H, CH_2); $3,42$ (*t*, 2 H, $J = 5,1$ Hz, CH_2); $3,01$ (*s*, 6 H, 2 x CH_3).

10.4.2 Synthese von

N-Vinylbenzyl-*N,N,N*-diethanolmethylammoniumchlorid

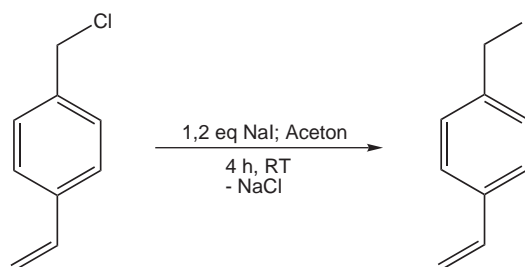


In einem 100 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler wurden 10,0 ml (70,96 mmol) 4-Vinylbenzylchlorid in 50 ml Dichlormethan (dest.) vorgelegt und unter Schutzgasatmosphäre 10 Minuten gerührt. Es wurden 20,0 ml (174,54 mmol; 2,5 eq) *N*-Methyldiethanolamin über einen Zeitraum von 10 Minuten langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 1,5 h bei Raumtemperatur und anschließend 1 h bei 318 K gerührt. Nach Zugabe von 120 ml Aceton und 60 ml Diethylether (dest.) bildete sich ein weißer Feststoff, der nach Filtration mit Aceton (dest.) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde. Es wurden 15,77 g (58 mmol; 82%) Produkt in Form eines weißen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, D_2O): $\delta = 7,54\text{-}7,42$ (*dd*, 4 H, $J = 8,4$ und $27,9$ Hz, 4 x CH_{ar}); $6,79\text{-}6,7$ (*dd*, 1 H, $J = 10,8$ und $17,7$ Hz, =CH); $5,86$ (*d*, 1 H, $J = 17,7$ Hz, =CH); $5,32$ (*d*, 1 H, $J = 11,1$ Hz, =CH); $4,56$ (*s*, 2 H, CH_2); $4,03\text{-}4,01$ (*m*, 4 H, 2 x CH_2); $3,58\text{-}3,39$ (*m*, 4 H, 2 x CH_2); $3,0$ (*s*, 3 H, CH_3).

10.4.3 Synthese von 4-Vinylbenzylidiodid

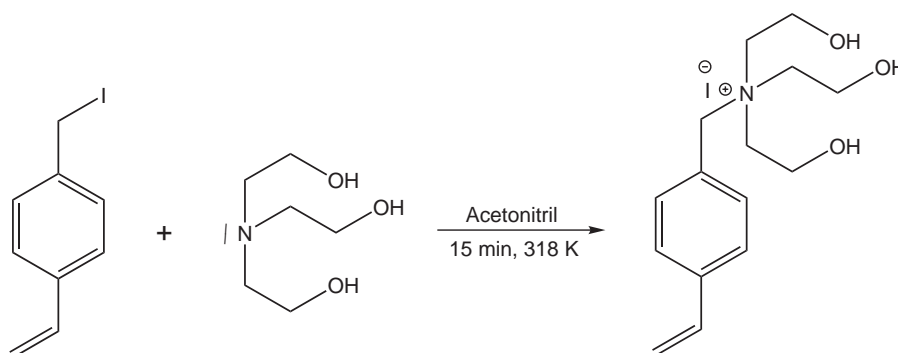
In einem Stickstoffkolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 53,0 g (353 mmol; 1,2 eq) Natriumiodid in 400 ml Aceton (abs.) gelöst und 49,5 mL (299 mmol; 1,0 eq) 4-Vinylbenzylchlorid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt und die erhaltene gelbe Sus-



pension filtriert. Der Feststoff wurde mehrmals mit Aceton (dest.) gewaschen und das Lösungsmittel des Filtrates *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde in 200 ml Diethylether (dest.) aufgenommen und viermal mit je 35 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden dreimal mit je 40 mL Diethylether (dest.) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen anschließend dreimal mit halbgesättigter wässriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gewaschen. Die erhaltene gelbe Lösung wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der ölige Rückstand wurde mit 200 mL Hexan (dest.) versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gelagert. Das Produkt kristallisierte als gelber Feststoff. Dieser wurde abfiltriert, mit Hexan (dest.) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 30,3 g (124 mmol, 42%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, D_2O): $\delta = 7,54\text{-}7,42$ (dd, 4 H, $J = 8,4$ und $27,9$ Hz, 4 x CH_{ar}); $6,79\text{-}6,7$ (dd, 1 H, $J = 10,8$ und $17,7$ Hz, =CH); $5,86$ (d, 1 H, $J = 17,7$ Hz, =CH); $5,32$ (d, 1 H, $J = 11,1$ Hz, =CH); $4,62$ (s, 2 H, CH_2).

10.4.4 Synthese von N-Vinylbenzyl-N,N,N-triethanolammoniumiodid



In einem 250 ml Dreihalskolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 20,0 g (82 mmol) 4-Vinylbenzyl-iodid in 50 ml Acetonitril (abs.) gelöst und anschließend 11,0 g (74 mmol; 0,89 eq) Triethanolamin gelöst in 50 ml Acetonitril zugegeben. Die gelbe Lösung wurde für 15 min mit Hilfe eines Wasserbades auf 318 K erwärmt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Der dabei auskristallisierende Feststoff wurde abfiltriert, mit Ethanol (dest.) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 24,2 g (62 mmol; 84 %) Produkt als weißer, kristalliner Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, D₂O): $\delta = 7,59-7,50$ (*dd*, 4 H, $J = 8,4$ und $27,9$ Hz, 4 x CH_{ar}); $6,82$ (*dd*, 1 H, $J = 10,8$ und $17,7$ Hz, =CH); $5,94$ (*d*, 1 H, $J = 17,7$ Hz, =CH); $5,42$ (*d*, 1 H, $J = 11,1$ Hz, =CH); $4,62$ (*s*, 2 H, CH₂); $4,13$ (*s*, 6 H, CH₂); $3,57$ (*t*, 6 H, CH₂).

¹³C-NMR (75 MHz, D₂O): $\delta = 139,8$ (CH); $135,7$ (CH_{ar}); $133,5$ (CH_{ar}); $126,9$ (CH_{ar}); $126,1$ (CH_{ar}); $116,5$ (CH₂); $64,9$ (CH₂); $60,7$ (CH₂); $55,2$ (CH₂).

MS (ESI): m/z gefunden: 266,1358; berechnet: 266,1358.

10.5 Radikalische Homopolymerisation ionischer Monomere in der homogenen Phase

10.5.1 Durch Kaliumperoxodisulfat initiierte Homopolymerisation

In einem temperierbaren Glasreaktor wurden 90 ml Reinstwasser auf die gewünschte Synthesetemperatur erwärmt. Das Monomer (2,47 mmol) wurde in 5 ml Reinstwasser gelöst und unter Schutzgasatmosphäre in den Reaktor gegeben. Anschließend wurden 2,72 mmol festes Kaliumperoxodisulfat über einen Glasrichter zugegeben und mit 5 ml Reinstwasser nachgespült. Die Reaktionslösung wurde mehrere Stunden bei der jeweils benötigten Temperatur gerührt.

10.5.2 Durch 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) initiierte Homopolymerisation

In einem temperierbaren Glasreaktor wurden 75 ml Reinstwasser und 20 ml Ethanol auf die gewünschte Synthesetemperatur erwärmt. Das Monomer (2,47 mmol) wurde in 5 ml Reinstwasser gelöst und unter Schutzgasatmosphäre in den Reaktor gegeben. Anschließend wurden 2,72 mmol 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) über einen Glasrichter zugegeben. Die Reaktionslösung wurde mehrere Stunden bei der gewünschten Temperatur gerührt.

10.5.3 Probenvorbereitung zur Charakterisierung kationischer Homopolymere

Die Homopolymerisationen der einzelnen Monomere wurden gemäß der oben genannten Vorschriften durchgeführt. Vor dem Startpunkt der Polymerisation, also vor Zugabe des Initiators, und während des gesamten Reaktionsverlaufes wurden nach definierten Zeitintervallen Proben entnommen, die jeweils ein Probenvolumen von 523 μl enthielten. Diese wurden zum Abbruch der Reaktion mit gekühltem Reinstwasser auf ein Volumen von 10 ml aufgefüllt. Die einzelnen Probengefäße wurden fest verschlossen und bis zur Charakterisierung mittels UV/Vis-Spektroskopie, HPLC und SEC bei 277 K gelagert.

10.6 Funktionalisierung von Trägermaterialien mit Kaliumperoxodisulfat als Initiator

10.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Funktionalisierung von PS/DVB-Copolymeren mit Kaliumperoxodisulfat als Initiator

Eine Suspension aus 3,0 g unfunktionalisiertem PS/DVB-Copolymer in 20 ml Ethanol wurde mit 75 ml Reinstwasser in einen temperierbaren Glasreaktor gegeben und unter Schutzgasatmosphäre 20 Minuten bei 343 K gerührt. Das ionische Monomer (2,47 mmol) wurde in 5 ml Reinstwasser gelöst und zur Suspension gegeben. Nach 10 Minuten wurde die Polymerisation durch Zugabe von 734 mg (2,72 mmol; 1,1 eq) Kaliumperoxodisulfat gestartet. Die Suspension wurde 4 h bei 343 K gerührt, anschließend in ein Becherglas überführt und die Reaktion durch Zugabe von 400 ml Reinstwasser gequenchet. Das funktionalisierte Material wurde abfiltriert und nacheinander mit Reinstwasser und wässriger Na₂CO₃-Lösung (7,5 mmol l⁻¹) gewaschen.

10.6.2 Funktionalisierung von PS/DVB-Copolymer mit 4-Vinyl-benzolsulfonsäure Natriumsalz

Herstellung eines Sulfonsäureaustauschers geringer Kapazität

In 20 ml Ethanol wurden 3,0 g unfunktionalisiertes PS/DVB-Copolymer suspendiert und zusammen mit 60 ml Reinstwasser in einen temperierbaren Glasreaktor gegeben. Die Suspension wurde unter Schutzgasatmosphäre auf 343 K erwärmt. Nach 20 Minuten wurde eine Lösung aus 206 mg (1 mmol) 4-Vinylbenzol-sulfonsäure Natriumsalz in 10 ml Reinstwasser zur Suspension in den Reaktor gegeben und weitere 10 Minuten bei 343 K gerührt. Die Polymerisation wurde durch Zugabe von 270 mg (1 mmol; 1 eq) Kaliumperoxodisulfat gestartet und das Reaktionsgemisch 1 h bei 343 K gerührt. Anschließend wurde das Gemisch in ein Becherglas überführt und die Reaktion durch Zugabe von 400 ml Reinstwasser gequenchet. Das funktionalisierte Material wurde abfiltriert und mit Reinstwasser gewaschen.

10.6.3 Funktionalisierung von PS/DVB-Copolymer mit kationischen Polymeren aus VB-DEMA

In einem temperierbaren Glasreaktor wurden 50 ml Reinstwasser auf 343 K erwärmt und anschließend eine Lösung aus 671 mg (2,47 mmol) des Monomers N-Vinylbenzyl-N,N,N,-

diethanolmethylammoniumchlorid (VB-DEMA) in 5 ml Reinstwasser zugegeben. Durch Zugabe von 734 mg (2,72 mmol; 1,1 eq) Kaliumperoxodisulfat wurde die Homopolymerisation gestartet. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden bei 343 K unter Schutzgasatmosphäre gerührt bevor 3,0 g des unfunktionalisierten oder sulfonierten PS/DVB-Copolymers in 20 ml Reinstwasser suspendiert und mit weiteren 25 ml Reinstwasser in den Reaktor gegeben wurden. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 4 Stunden bei 343 K gerührt. Die Suspension wurde in ein Becherglas überführt und die Reaktion durch Zugabe von 400 ml Reinstwasser gequenchet. Das funktionalisierte Material wurde abfiltriert und anschließend mit Reinstwasser und Na_2CO_3 -Lösung ($7,5 \text{ mmol l}^{-1}$) gewaschen.

Auf diese Weise wurden Anionentrennsäulen unterschiedlicher Austauschkapazität hergestellt, die sich sowohl in der Art des zugegebenen Trägermaterials als auch in der Dauer der Homopolymerisation, welche in der oben genannten Synthesevorschrift auf 4 h festgelegt wurde, unterscheiden.

10.6.4 Funktionalisierung von gering quervernetztem PS/DVB-Copolymer

In 20 ml Ethanol wurden 5,0 g unfunktionalisiertes SX-12-Gel suspendiert und zusammen mit 75 ml Reinstwasser in einen temperierbaren Glasreaktor gegeben. Die Suspension wurde unter Schutzgasatmosphäre auf 343 K erwärmt. Nach 20 Minuten wurde eine Lösung aus 614 mg (2,9 mmol) N-Vinylbenzyl-N,N,N-trimethylammoniumchlorid in 5 ml Reinstwasser zur Suspension gegeben und weitere 10 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Polymerisation durch Zugabe von 784 mg (2,9 mmol; 1 eq) Kaliumperoxodisulfat gestartet und das Reaktionsgemisch 4 h bei 343 K gerührt. Zum Abbruch der Reaktion wurde die Suspension in ein Becherglas überführt und mit 400 ml Reinstwasser versetzt. Das Polymer wurde abfiltriert und mit Reinstwasser gewaschen.

10.7 Funktionalisierung von Trägermaterialien mit Wasserstoffperoxid als Initiator

Entgasen von Wasserstoffperoxid

Das jeweils eingesetzte Wasserstoffperoxid wurde vor jeder Funktionalisierung frisch entgast um überschüssigen Sauerstoff aus der Lösung zu entfernen. Dazu wurde die zu entgasende Menge an Wasserstoffperoxid (30%ige wässrige Lösung) in einen mit einem Septum verschlossenen Rundkolben gegeben und über eine Kanüle, die durch das Septum in die Lösung hineinragte für 20 min mit Stickstoff gespült. Eine zweite Kanüle diente dabei zum Druckausgleich.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Funktionalisierung von PS/DVB-Copolymeren mit Wasserstoffperoxid als Initiator

Eine Suspension aus 2,5 g unfunktionalisiertem PS/DVB-Copolymer in 20 ml Ethanol wurde mit 75 ml Reinstwasser in einen temperierbaren Glasreaktor gegeben und unter Schutzgasatmosphäre 20 Minuten bei 343 K gerührt. Es wurden 397 mg (1,46 mmol) N-Vinylbenzyl-N,N,N,-diethanolmethylammoniumchlorid gelöst in 5 ml Reinstwasser zugegeben und weitere 10 Minuten bei 343 K gerührt. Die Polymerisation wurde durch Zugabe von 4,0 ml (35,7 mmol; 24,5 eq) entgastem Wasserstoffperoxid (30% in Wasser) gestartet und das Reaktionsgemisch 4 h bei 343 K gerührt. Die Suspension wurde in ein Becherglas überführt und die Reaktion durch Zugabe von 400 ml Reinstwasser abgebrochen. Das funktionalisierte Material wurde abfiltriert und nacheinander mit Reinstwasser und Na₂CO₃-Lösung (7,5 mmol l⁻¹) gewaschen.

10.8 Funktionalisierung von Trägermaterialien mit Azo-bis-(isobutyronitril) als Initiator

Funktionalisierung im hydrophilen Medium

Eine Suspension aus 2,5 g unfunktionalisiertem PS/DVB-Copolymer in 20 ml Ethanol wurde mit 75 ml Reinstwasser in einen temperierbaren Glasreaktor gegeben und unter Schutzgasatmosphäre 20 Minuten bei 343 K gerührt. Das ionische Monomer (1,46 mmol) wurde in 5 ml Reinstwasser gelöst und zur Suspension gegeben. Nach 10 Minuten wurde die Polymerisation durch Zugabe von 240 mg (1,46 mmol; 1 eq) AIBN gestartet. Die Suspension wurde 4 h bei 343 K gerührt, anschließend in ein Becherglas überführt und die Reaktion durch Zugabe von 400 ml Reinstwasser gequencht. Das funktionalisierte Material wurde abfiltriert und nacheinander mit Reinstwasser und Na₂CO₃-Lösung (7,5 mmol l⁻¹) gewaschen.

Funktionalisierung im hydrophoben Medium

Eine Suspension aus 7,5 g unfunktionalisiertem PS/DVB-Copolymer in 95 ml Ethanol wurden in einen temperierbaren Glasreaktor gegeben, während 17,7 mmol Monomer und 150 mg (0,91 mmol; 0,05 eq) AIBN in 5 ml Ethanol gelöst wurden. Die Monomer/Initiator-Lösung wurde zur Suspension gegeben und das Gemisch unter Schutzgasatmosphäre 16 h bei 353 K gerührt. Anschließend wurde die Suspension in ein Becherglas überführt und die Polymerisation durch Zugabe von 400 ml Reinstwasser gequencht. Das funktionalisierte Material wurde abfiltriert und nacheinander mit Reinstwasser und Na₂CO₃-Lösung (7,5 mmol l⁻¹) gewaschen.

10.9 Funktionalisierung von Trägermaterialien mit 4,4-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) als Initiator

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Funktionalisierung von PS/DVB-Copolymeren mit 4,4-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) als Initiator

Eine Suspension aus 2,5 g unfunktionalisiertem PS/DVB-Copolymer in 20 ml Ethanol wurde mit 75 ml Reinstwasser in einen temperierbaren Glasreaktor gegeben und unter Schutzgasatmosphäre 20 Minuten bei 343 K gerührt. Das ionische Monomer (1,46 mmol) wurde in 5 ml Reinstwasser gelöst und zur Suspension gegeben. Nach 10 Minuten wurde die Polymerisation durch Zugabe von 847 mg (3 mmol; 2 eq) 4,4-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) gestartet. Die Suspension wurde 4 h bei 343 K gerührt, anschließend in ein Becherglas überführt und die Reaktion durch Zugabe von 400 ml Reinstwasser gequenchet. Das funktionalisierte Material wurde abfiltriert und nacheinander mit Reinstwasser und Na_2CO_3 -Lösung ($7,5 \text{ mmol l}^{-1}$) gewaschen.

10.10 Funktionalisierung von PS/DVB-Copolymer durch die modifizierte Pfropf-Methode

10.10.1 Kaliumperoxodisulfat als Initiator

Funktionalisierung durch Zudosieren des Monomers

Eine Suspension aus 3,0 g unfunktionalisiertem PS/DVB-Copolymer in 20 ml Ethanol wurde mit 70 ml Reinstwasser in einen temperierbaren Glasreaktor gegeben und unter Schutzgasatmosphäre 20 Minuten bei 343 K gerührt. Die Zugabe der erforderlichen Menge Kaliumperoxodisulfat erfolgte in fester Form über einen Glastrichter. Reste des Initiators wurden mit 5 ml Reinstwasser von der Wandung des Trichters gespült. Nach vollständiger Zugabe des Initiators wurde die Suspension 10 Minuten bei 343 K gerührt. Die entsprechende Menge des Monomers wurde in Reinstwasser gelöst und das benötigte Volumen der Monomerlösung über eine Spritzenpumpe zur Suspension dosiert. Während der Dosierzeit wurde das Reaktionsgemisch bei einer Temperatur von 343 K gerührt. Anschließend wurde die Suspension in ein Becherglas überführt und die Reaktion durch Zugabe von 400 ml Reinstwasser gequenchet. Das funktionalisierte Material wurde abfiltriert und nacheinander mit Reinstwasser und Na_2CO_3 -Lösung ($7,5 \text{ mmol l}^{-1}$) gewaschen.

Funktionalisierung durch Zudosieren des Initiators

Eine Suspension aus 3,0 g unfunktionalisiertem PS/DVB-Copolymer in 20 ml Ethanol wurde mit 60 ml Reinstwasser in einen temperierbaren Glasreaktor gegeben und unter Schutzgasatmosphäre 20 Minuten bei 343 K gerührt. Die entsprechende Menge Monomer wurde in 5 ml Reinstwasser gelöst, zur Suspension gegeben und 10 Minuten gerührt. Die benötigte Menge Kaliumperoxodisulfat wurde in Reinstwasser gelöst und das gewünschte Volumen der Initiatorlösung über eine Spritzenpumpe zur Suspension dosiert. Während der Dosierzeit wurde das Reaktionsgemisch bei der erforderlichen Reaktionstemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension in ein Becherglas überführt und die Reaktion durch Zugabe von 400 ml Reinstwasser gequenchet. Das funktionalisierte Material wurde abfiltriert und nacheinander mit Reinstwasser und Na_2CO_3 -Lösung ($7,5 \text{ mmol l}^{-1}$) gewaschen.

10.10.2 Azoinitiatoren

Funktionalisierung durch Zudosieren des Initiators

Eine Suspension aus 2,5 g unfunktionalisiertem PS/DVB-Copolymer in 10 ml Ethanol und 10 ml Wasser wurde mit 30 ml Wasser in einen temperierbaren Glasreaktor gegeben und unter Schutzgasatmosphäre 20 Minuten bei 343 K gerührt. Anschließend wurden 574 mg ($1,46 \text{ mmol}$) VB-TEA-I in 10 ml Wasser suspendiert, zum Reaktionsgemisch in den Reaktor gegeben und 10 Minuten gerührt. Die erforderliche Menge an Azoinitiator wurde in Aceton oder Ethanol gelöst und das gewünschte Volumen der Lösung mittels Spritzenpumpe zur Suspension getropft. Während der Dosierzeit wurde das Reaktionsgemisch bei der erforderlichen Reaktionstemperatur gerührt. Zum Abbruch der Reaktion wurde die Suspension in ein Becherglas überführt und die Reaktion durch Zugabe von 400 ml Reinstwasser gequenchet. Das funktionalisierte Material wurde abfiltriert und nacheinander mit Reinstwasser und Na_2CO_3 -Lösung ($7,5 \text{ mmol l}^{-1}$) gewaschen.

10.11 Modifizierung des Trägermaterials

10.11.1 Friedel-Crafts-Acylierung des Trägermaterials

Friedel-Crafts-Acylierung von unfunktionalisiertem PS/DVB-Copolymer

In einem ausgeheizten Dreihalskolben wurden 5,0 g des trockenen, unfunktionalisierten PS/DVB-Copolymers unter Schutzgasatmosphäre in 60 ml Dichlormethan (abs.) suspendiert. Es erfolgte die Zugabe von 5,0 ml (53 mmol) 3-Chlorpropionsäurechlorid und die Suspension wurde 15 Minuten

bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 273 K gekühlt, portionsweise 9,2 g (69 mmol; 1,3 eq) AlCl_3 zugegeben und 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde unter Eiskühlung durch langsame Zugabe von 150 ml THF abgebrochen und das Polymer abfiltriert. Das Material wurde jeweils 1 h mit 150 ml folgender Lösungen gewaschen: THF/Wasser 1:1, 2 N HCl (bei 353 K), Wasser, Methanol. Nach Filtration wurde das acylierte Polymer bei 333 K getrocknet und nach der Synthesevorschrift in Abschnitt 10.9 auf Seite 273 funktionalisiert.

Friedel-Crafts-Acylierung von funktionalisiertem PS/DVB-Copolymer

In einem ausgeheizten Dreihalskolben wurden 2,0 g des trockenen, funktionalisierten PS/DVB-Copolymers unter Schutzgasatmosphäre in 25 ml Dichlormethan (abs.) suspendiert. Es erfolgte die Zugabe von 1,7 ml (21 mmol) Chloressigsäurechlorid und die Suspension wurde 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 273 K gekühlt, portionsweise 3,6 g (27 mmol; 1,3 eq) AlCl_3 zugegeben und 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde unter Eiskühlung durch langsame Zugabe von 100 ml THF abgebrochen und das Polymer abfiltriert. Das Material wurde jeweils 1 h mit jeweils 80 ml der folgenden Lösungen gewaschen: THF/Wasser 1:1, 2 N HCl (bei 353 K), Wasser, Methanol. Nach Filtration wurde das Polymer in Na_2CO_3 -Lösung ($3,5 \text{ mmol l}^{-1}$) suspendiert und aus dem acylierten Material eine Trennsäule hergestellt.

10.12 Sieben von Polymermaterialien und Fertigung von Trennsäulen

10.12.1 Sieben von PS/DVB-Copolymerpartikeln

Um größere Agglomerate aus zusammengelagerten Polymerpartikeln abzutrennen, wurden die einzelnen PS/DVB-Chargen vor der Funktionalisierung gesiebt. Dazu wurden 20,0 g des Polymers in 500 ml Ethanol suspendiert und 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde die Polymersuspension mit Hilfe eines Gummiwischers durch ein Metallsieb mit einer Maschenweite von $70 \mu\text{m}$ und danach portionsweise durch ein Nylonsieb ($20 \mu\text{m}$) gestrichen. Nach Filtration wurde das Polymer mindestens 3 Tage bei 333 K getrocknet bevor eine Funktionalisierung erfolgte.

Verwendete Polymerchargen

Tabelle 10.4 zeigt eine Übersicht der im Rahmen dieser Dissertation funktionalisierten PS/DVB-Chargen. In Abschnitt 10.12.6 auf Seite 280 sind die einzelnen Polymerchargen den daraus gefertigten

Trennsäulen tabellarisch zugeordnet. Das PS/DVB-Copolymer mit der Bezeichnung SX-12 Bio Beds wurde von der Firma Bio-Rad (Hercules, USA), alle übrigen Grundpolymere wurden von der Firma Metrohm (Herisau, Schweiz) bezogen.

Tabelle 10.4: Übersicht der verwendeten Polymerchargen mit Angabe des Quervernetzungsgrades.

| Polymercharge | Quervernetzungsgrad (DVB) / % |
|--|-------------------------------|
| P070709Zwk | 55 |
| P061101Askr | 55 |
| P070702Cik | 55 |
| P061211Zik | 55 |
| P081007A7sta | 55 |
| P070522Zwk | 55 |
| SX-12 Bio Beds | 12 |
| PS/DVB-SO ₃ Mix E04/01-S (sulfoniertes PS/DVB) | n.a. |

Um einen Eindruck von der Beschaffenheit derartiger PS/DVB-Partikel zu vermitteln sind in Abbildung 10.1 rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Charge P081007A7sta, aus der die größte Anzahl an Trennsäulen hergestellt wurde, gezeigt. Die Aufnahmen sind nach dem Sieben der Polymercharge von *K. Schabram* angefertigt worden.

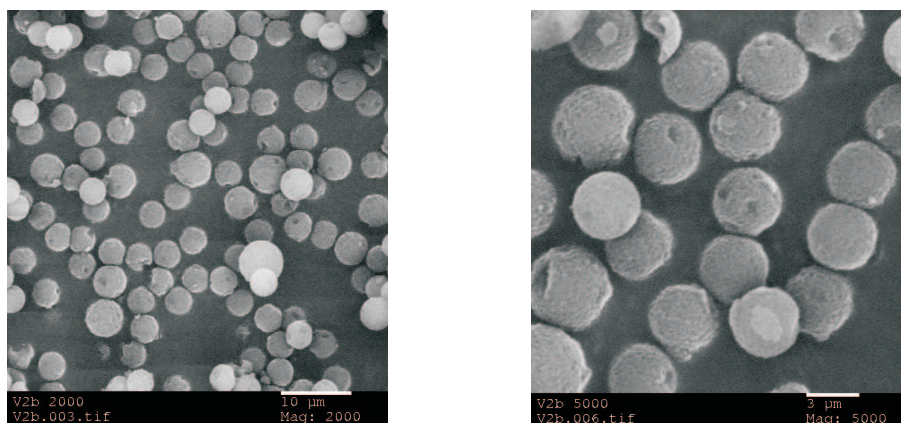


Abbildung 10.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der PS/DVB-Charge P081007A7sta. Links: Vergrößerung 1:2000. Rechts: Vergrößerung: 1:5000.

10.12.2 Packen von Trennsäulen

Bei Partikeln mit einem Durchmesser unter $20\ \mu\text{m}$ besteht die Gefahr der Zusammenlagerung aufgrund elektrostatischer Aufladung. Aus diesem Grund können die in der Ionenchromatographie eingesetzten Trägermaterialien nicht trocken gepackt werden. Alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten Trennsäulen wurden mit der Down-Fill-Technik gepackt. Dazu wurden für eine Säule ($100 \times 4\ \text{mm}$) $1,5\ \text{g}$ des funktionalisierten Trägermaterials in Na_2CO_3 -Eluent ($3,5\ \text{mmol l}^{-1}$) suspendiert und $5\ \text{min}$ im Ultraschallbad behandelt. Die in Abbildung 10.2 gezeigte Packapparatur wurde zusammengesetzt und zunächst mit $100\ \text{ml}$ Packflüssigkeit (Na_2CO_3 -Eluent ($3,5\ \text{mmol l}^{-1}$)) gespült. Die Apparatur bestand aus der eigentlichen PEEK-Trennsäule (Polyetheretherketon), welche über zwei Adapterstücke aus Edelstahl mit innen liegender Teflondichtung mit der Vor- bzw. Nachsäule (PEEK) verschraubt wurde. Die Verwendung einer Vor- und Nachsäule erhöht dabei die Wahrscheinlichkeit einer homogenen Säulenpackung. In das untere Ende der Nachsäule wurde eine Edelstahlfritte, ein Teflondichtring und ein PEEK-Konus eingebracht und durch eine Druckschraube verschlossen. An dieser wurde eine Auslasskapillare angebracht. Die Vorsäule wurde über ein Adapterstück mit dem Slurrygefäß aus Edelstahl verbunden, das über eine Edelstahlkapillare an der Packpumpe angeschlossen wurde. Die Auslasskapillare wurde durch einen Stopfen ausgetauscht und das Slurrygefäß mit Hilfe einer Spritze entleert, bevor es bis zum oberen Rand mit dem suspendierten Trägermaterial gefüllt und verschlossen wurde. Der Stopfen wurde durch die Auslasskapillare ersetzt und über einen Druckregler ein Packdruck von $500\ \text{bar}$ eingestellt. Nachdem mindestens das dreifache des Slurrygefäßvolumens durch die Säule gelaufen war, wurde der Druck reduziert und die Säule nach $30\ \text{Minuten}$ aus der Vorrichtung geschraubt. Das überschüssige Trägermaterial wurde an beiden Enden der Trennsäule abgetragen und die Säule jeweils mit einer Teflonfritte, einem Teflondichtring, einem PEEK-Konus, sowie einer Endkappe mit Verschlussstopfen an beiden Seiten verschlossen.

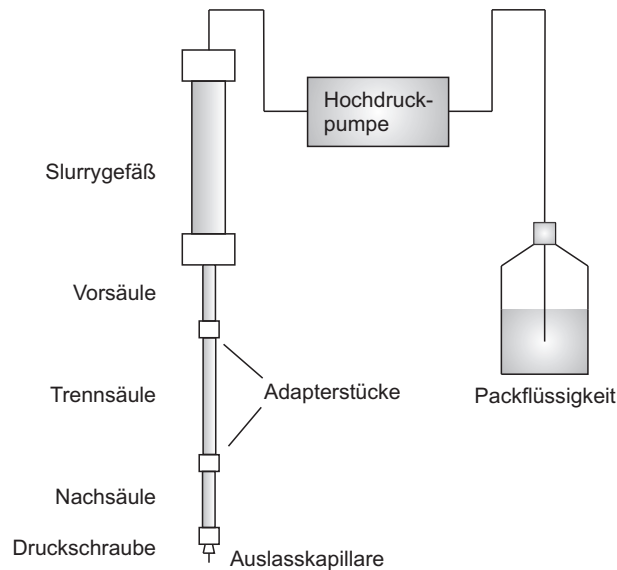


Abbildung 10.2: Schematische Darstellung der verwendeten Packapparatur.

10.12.3 Ablauf einer Säulencharakterisierung und Informationen zur Auswertung der Daten

Vor der eigentlichen Charakterisierung wurden die gepackten Anionentrennsäulen bei einer Temperatur von 318 K mit einer wässrigen Na_2CO_3 -Lösung ($3,5 \text{ mmol l}^{-1}$ bzw. $7,5 \text{ mmol l}^{-1}$) in einem Ionenchromatographiesystem bei einer Flussrate von 1 ml min^{-1} eingespült. Dabei betrug die Einspülzeit mindestens 120 Minuten. Anschließend erfolgte die Charakterisierung der Trennsäulen durch mehrmaliges Injizieren eines Gemisches aus sieben Anionen, welches gemäß der Vorschrift in Abschnitt 10.2 auf Seite 261 hergestellt wurde. Ferner wurden die jeweiligen Einzelstandards mehrfach injiziert. Die Ermittlung der chromatographischen Kenngrößen erfolgte aus den Mittelwerten der Mehrfachmessungen. In den Abschnitten, in der die Charakterisierungen der Trennsäulen im Einzelnen erläutert sind, ist die Anzahl der Messungen, die zur Bildung des Mittelwertes herangezogen wurden, genannt.

Die Auswertung der Messungen wurde mit Hilfe der Ionenchromatographie-Software IC-NET 2.3 von der Firma Metrohm (Herisau, Schweiz) vorgenommen. Die chromatographischen Kenngrößen Asymmetriefaktor T und theoretische Bodenzahl N wurden von der Software nach manueller Integration der einzelnen Signale berechnet. Die Berechnung der Asymmetriefaktoren erfolgte dabei nach Gleichung 2.4, während die theoretischen Bodenzahlen nach folgender Formel ermittelt wurden:

$$N = 2\pi \cdot \left(t_R \cdot \frac{H}{A}\right)^2 \quad (10.1)$$

mit H = Signalthöhe und A = Signalfläche

Alle übrigen Kenngrößen wurden manuell berechnet. Das Volumen von Schlauchverbindungen sowie

des Suppressors wurden nicht in die Berechnungen einbezogen.

10.12.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zum Spülen von Trennsäulen mit einem Aceton/Wasser-Gemisch

Alle Trennsäulen, die im Zuge der vorliegenden Arbeit mit einem Aceton/Wasser-Gemisch gespült wurden, sind gemäß der folgenden Prozedur mit dem Lösungsmittel behandelt worden:

Bei Raumtemperatur wurden 300 ml eines Aceton/Wasser Gemisches 10/90 (v/v) mit Hilfe einer HPLC-Pumpe über die Trennsäule (Dimension: 100 x 4 mm) gefördert. Der gesamte Spülvorgang wurde bei einer Flussrate von $0,3 \text{ ml min}^{-1}$ durchgeführt. Nach Beendigung des Vorgangs wurde die Trennsäule ionenchromatographisch charakterisiert. Dabei wurde die Flussrate des Na_2CO_3 -Eluenten innerhalb eines Zeitraumes von einer Stunde schrittweise von $0,3 \text{ ml min}^{-1}$ auf $1,0 \text{ ml min}^{-1}$ erhöht.

10.12.5 Kapazitätsbestimmung durch das Verdrängungsverfahren

Die Austauschkapazitäten der Anionentrennsäulen wurden mit Hilfe des Verdrängungsverfahrens und anschließender potentiometrischer Titration ermittelt. Dazu wurden zunächst die zugänglichen Austauschergruppen mit Chloridionen belegt, indem 30 ml einer wässrigen 0,1 M KCl-Lösung mit Hilfe einer HPLC-Pumpe über die Trennsäule gefördert wurden. Anschließend wurden alle überschüssigen Chloridionen mit 60 ml Reinstwasser aus der Säule gespült und in einem weiteren Schritt die Chloridionen an den vorhandenen Austauscherplätzen durch Nitrationen verdrängt. Dazu wurden 60 ml einer wässrigen 0,2 M NaNO_3 -Lösung durch die Säule gefördert. Der Gehalt an Chloridionen wurde mit Hilfe potentiometrischer Titration über eine Ag-Elektrode sowie eine Ag/AgCl-Referenzelektrode bestimmt. Vor Beginn der Titration wurde das Eluat mit HNO_3 (30%ig) angesäuert und anschließend mit einer wässrigen 0,05 M AgNO_3 -Lösung titriert. Jede Kapazitätsbestimmung wurde dreifach durchgeführt und der Mittelwert bestimmt.

10.12.6 Übersicht der hergestellten Trennsäulen

Tabelle 10.5: Teil 1 der Übersicht der hergestellten Trennsäulen mit DEMA-Funktionalität und weitere Informationen zur Funktionalisierung.

| Bezeichnung _{Säule} | Polymercharge | Initiator | Lösungsmittel | nähere Informationen |
|--------------------------------------|--|-------------------------------|------------------------------------|--|
| DV080414-1A | P070709Zwk | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Referenzsäule in Kapitel 6.2.1 |
| DV080513-1A | P070709Zwk | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Zugabe Träger nach 2 min, Kapitel 6.2.1 |
| DV080505-1A | P070709Zwk | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Zugabe Träger nach 5 min, Kapitel 6.2.1 |
| DV080505-2B | P070709Zwk | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Zugabe Träger nach 10 min, Kapitel 6.2.1 |
| DV080421-1A | P070709Zwk | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Zugabe Träger nach 20 min, Kapitel 6.2.1 |
| DV080421-2B | P070709Zwk | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Zugabe Träger nach 30 min, Kapitel 6.2.1 |
| DV080415-1A | P070709Zwk | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Zugabe Träger nach 60 min, Kapitel 6.2.1 |
| DV080415-2B | P070709Zwk | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Zugabe Träger nach 180 min, Kapitel 6.2.1 |
| DV080414-2B | P070709Zwk | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Zugabe Träger nach 240 min, Kapitel 6.2.1 |
| EVO-SX12 | SX-12 | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel 6.2.2 |
| DV091013-1A | PS/DVB-SO ₃ Mix E04/01-S | KPS | 100 ml H ₂ O | Kapitel 10.6.3 |
| DV091113-1A | P081007A7sta | KPS | 100 ml H ₂ O | Kapitel 10.6.3 |
| 2006-A-KPS | P061101Askr | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel 6.2.3 |
| 2806-A-TBHP | P061101Askr | TBHP | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel 6.2.3 |
| 0507-A-H ₂ O ₂ | P061101Askr | H ₂ O ₂ | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel 6.2.3 |
| 2106-A-BPO | P061101Askr | BPO | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel 6.2.3 |
| 2206-A-DDO | P061101Askr | DDO | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel 6.2.3 |
| 2606-A-Valeri | P061101Askr | Valeri | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel 6.2.3 |
| 2506-A-AIBN | P061101Askr | AIBN | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel 6.2.3 |

Tabelle 10.6: Teil 2 der Übersicht der hergestellten Trennsäulen mit DEMA-Funktionalität und weitere Informationen zur Funktionalisierung.

| Bezeichnung _{Säule} | Polymercharge | Initiator | Lösungsmittel | nähere Informationen |
|--------------------------------------|---------------|-------------------------------|------------------------------------|----------------------|
| 2006-B-KPS | P061101Askr | KPS | 20 ml H ₂ O; 80 ml EtOH | Kapitel6.2.4 |
| 2806-B-TBHP | P061101Askr | TBHP | 20 ml H ₂ O; 80 ml EtOH | Kapitel6.2.4 |
| 2006-B-H ₂ O ₂ | P061101Askr | H ₂ O ₂ | 20 ml H ₂ O; 80 ml EtOH | Kapitel6.2.4 |
| 2106-B-BPO | P061101Askr | BPO | 20 ml H ₂ O; 80 ml EtOH | Kapitel6.2.4 |
| 2206-B-DDO | P061101Askr | DDO | 20 ml H ₂ O; 80 ml EtOH | Kapitel6.2.4 |
| 2606-B-Valeri | P061101Askr | Valeri | 20 ml H ₂ O; 80 ml EtOH | Kapitel6.2.4 |
| 2506-B-AIBN | P061101Askr | AIBN | 20 ml H ₂ O; 80 ml EtOH | Kapitel6.2.4 |
| DV080605-2A | P061101Askr | H ₂ O ₂ | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel6.2.3 |
| DV080605-1A | P061101Askr | H ₂ O ₂ | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel6.2.3 |
| DV080603-1A | P061101Askr | H ₂ O ₂ | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel6.2.3 |
| DV080609-2A | P061101Askr | H ₂ O ₂ | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel6.2.3 |
| DV080609-2A | P061101Askr | H ₂ O ₂ | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel6.2.3 |
| DV080610-2A | P061101Askr | H ₂ O ₂ | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel6.2.3 |
| DV080611-2A | P061101Askr | H ₂ O ₂ | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel6.2.3 |
| DV080227-2B | P070702Cik | H ₂ O ₂ | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel6.2.3 |
| DV080227-1A | P070702Cik | H ₂ O ₂ | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel6.2.3 |
| DV071129-2B | P070702Cik | H ₂ O ₂ | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel6.2.3 |
| DV071122-2B | P070702Cik | H ₂ O ₂ | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel6.2.3 |
| DV071122-1A | P070702Cik | H ₂ O ₂ | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel6.2.3 |
| DV071129-1A | P070702Cik | H ₂ O ₂ | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel6.2.3 |
| DV071130-1A | P070702Cik | H ₂ O ₂ | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel6.2.3 |
| DV080703-1A | P070702Cik | Valeri | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel6.2.3 |
| DV080630-1A | P070702Cik | Valeri | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel6.2.3 |
| DV080620-1A | P070702Cik | Valeri | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel6.2.3 |
| DV080704-1A | P070702Cik | Valeri | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel6.2.3 |
| DV080613-1A | P070702Cik | Valeri | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel6.2.3 |
| DV080707-1A | P070702Cik | Valeri | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel6.2.3 |
| DV080623-1A | P070702Cik | Valeri | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel6.2.3 |
| DV080612-1A | P070702Cik | Valeri | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel6.2.3 |
| DV080611-1A | P070702Cik | Valeri | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel6.2.3 |

Tabelle 10.7: Teil 3 der Übersicht der hergestellten Trennsäulen mit DEMA-Funktionalität und weitere Informationen zur Funktionalisierung.

| Bezeichnung _{Säule} | Polymercharge | Initiator | Lösungsmittel | nähere Informationen |
|----------------------------------|---------------|-------------------------------|------------------------------------|----------------------|
| Modi-Referenz | P081007A7sta | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel7.4.3 |
| Modi-1 | P081007A7sta | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel7.4.3 |
| Modi-1c | P081007A7sta | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel7.4.3 |
| Modi-1b | P081007A7sta | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel7.4.3 |
| Modi-1a | P081007A7sta | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel7.4.3 |
| Modi-4 | P081007A7sta | KPS | 40 ml H ₂ O; 10 ml EtOH | Kapitel7.4.3 |
| Modi-2 | P081007A7sta | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel7.4.3 |
| Modi-2d | P081007A7sta | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel7.4.3 |
| Modi-2g | P081007A7sta | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel7.4.3 |
| Modi-2f | P081007A7sta | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel7.4.3 |
| Modi-2e | P081007A7sta | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel7.4.3 |
| Modi-2a | P081007A7sta | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel7.4.3 |
| Modi-2b | P081007A7sta | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel7.4.3 |
| Modi-3 | P081007A7sta | KPS | 40 ml H ₂ O; 10 ml EtOH | Kapitel7.4.3 |
| Modi-5 | P081007A7sta | KPS | 40 ml H ₂ O; 10 ml EtOH | Kapitel7.4.3 |
| Modi-7 | P081007A7sta | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel7.4.3 |
| Modi-6 | P081007A7sta | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel7.4.3 |
| DV100311-1A3 | P081007A7sta | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel8.1 |
| DV100311-A-FC | P081007A7sta | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel8.1 |
| JRK06a | P081007A7sta | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel7.1 |
| KPS-15 (Metrosep A Supp 15) | n. a. | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel7.4.2 |
| KPS-16 | P070709Zwk | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel7.4.2 |
| H ₂ O ₂ -1 | P081007A7sta | H ₂ O ₂ | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel7.4.2 |
| Valeri-1 | P081007A7sta | H ₂ O ₂ | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel7.4.2 |

Tabelle 10.8: Übersicht der hergestellten Trennsäulen mit TMA-Funktionalität und weitere Informationen zur Funktionalisierung.

| Bezeichnung _{Säule} | Polymercharge | Initiator | Lösungsmittel | nähere Informationen |
|------------------------------|---------------|-----------|------------------------------------|----------------------|
| DV070206-KPS | P061211Zik | KPS | 100 ml EtOH | Kapitel 10.8 |
| DV070205-AIBN | P061211Zik | AIBN | 100 ml EtOH | Kapitel 10.8 |
| DV090515-1A1 | P081007A7sta | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel 7.1 |
| DV100301-1A2 | P081007A7sta | KPS | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel 7.4.1 |

Tabelle 10.9: Übersicht der hergestellten Trennsäulen mit TEA-Funktionalität und weitere Informationen zur Funktionalisierung.

| Bezeichnung _{Säule} | Polymercharge | Initiator | Lösungsmittel | nähere Informationen |
|------------------------------|---------------|-----------|---|-------------------------|
| DV090424-1A2 | P081007A7sta | Valeri | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel 7.3.2 und 7.4.4 |
| DV090908-1A1 | P081007A7sta | AIBN | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel 7.3.2 und 7.4.4 |
| DV091215-1A1 | P081007A7sta | Valeri | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel 7.4.1 |
| DV091016-1A1 | P081007A7sta | Valeri | 50 ml H ₂ O; 40 ml EtOH | Kapitel 7.4.4 |
| DV091113-1A1 | P081007A7sta | Valeri | 50 ml H ₂ O; 10 ml EtOH, 7 ml Aceton | Kapitel 7.4.4 |
| DV091211-1A1 | P081007A7sta | AIBN | 50 ml H ₂ O; 10 ml EtOH, 7 ml Aceton | Kapitel 7.4.4 |

Tabelle 10.10: Übersicht der hergestellten Trennsäulen mit L-ALA-Funktionalität und weitere Informationen zur Funktionalisierung.

| Bezeichnung _{Säule} | Polymercharge | Initiator | Lösungsmittel | nähere Informationen |
|------------------------------|---------------|-----------|------------------------------------|----------------------|
| DV070912-1A2 | P070522Zwk | Valeri | 80 ml H ₂ O; 20 ml EtOH | Kapitel 7.2 |

11 Anhang

11.0.7 Kristallographische Daten von VB-TEA-I

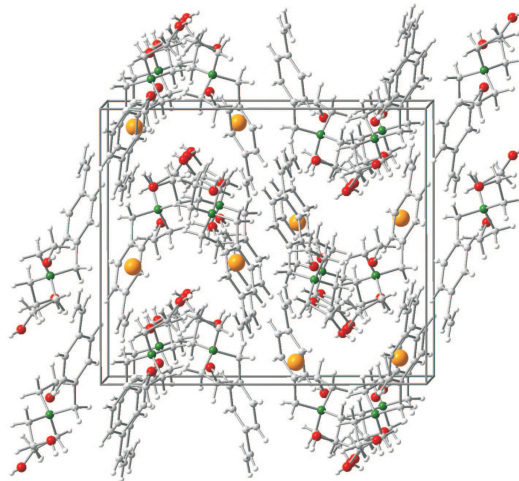


Abbildung 11.1: Elementarzelle von VB-TEA-I mit angrenzenden Bereichen in Projektion ca. aus [100] gesehen (b vertikal).

Table 1. Crystal and experimental data for the structure determination of VB-TEA-I.

| | |
|-----------------------------------|--|
| Identification code | VB-TEA-I |
| Empirical formula | C ₁₅ H ₂₄ INO ₃ |
| Formula weight | 393.25 |
| Temperature | 193(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system | orthorhombic |
| Space group | <i>Pbca</i> |
| Unit cell dimensions | a = 13.6468(9) Å b = 14.3054(10) Å c = 16.9306(16) Å |
| Volume | 3305.2(4) Å ³ |
| Z | 8 |
| Density (calculated) | 1.581 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 1.945 mm ⁻¹ |
| F(000) | 1584 |
| Crystal size | 0.50 x 0.45 x 0.45 mm ³ |
| Theta range for data collection | 2.39 to 28.06°. |
| Index ranges | -16<=h<=17, -17<=k<=18, -22<=l<=22 |
| Reflections collected | 25541 |
| Independent reflections | 3988 [R(int) = 0.0394] |
| Completeness to theta = 28.06° | 99.5 % |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 0.595 and 0.494 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 3988 / 0 / 193 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.057 |
| Final R indices [I>2sigma(I)] | R1 = 0.0227, wR2 = 0.0514 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0329, wR2 = 0.0531 |
| Largest diff. peak and hole | 0.639 and -0.545 e.Å ⁻³ |

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for VB-TEA-I. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

| | x | y | z | $U(\text{eq})$ |
|-------|---------|---------|---------|----------------|
| I(1) | 3715(1) | 4235(1) | 5965(1) | 28(1) |
| N(1) | 3051(1) | 6146(1) | 8386(1) | 19(1) |
| C(11) | 2462(1) | 5329(1) | 8056(1) | 25(1) |
| C(12) | 1580(2) | 5021(1) | 8536(1) | 31(1) |
| O(1) | 766(1) | 5597(1) | 8344(1) | 42(1) |
| C(21) | 2393(1) | 6974(1) | 8581(1) | 23(1) |
| C(22) | 1878(1) | 7433(1) | 7889(1) | 27(1) |
| O(2) | 2514(1) | 8072(1) | 7505(1) | 37(1) |
| C(31) | 3809(1) | 6395(1) | 7758(1) | 23(1) |
| C(32) | 4451(1) | 7235(1) | 7915(1) | 30(1) |
| O(3) | 5192(1) | 7026(1) | 8480(1) | 32(1) |
| C(41) | 3551(1) | 5872(1) | 9171(1) | 20(1) |
| C(42) | 4070(1) | 4938(1) | 9181(1) | 22(1) |
| C(43) | 3652(1) | 4197(1) | 9598(1) | 26(1) |
| C(44) | 4134(1) | 3347(1) | 9680(1) | 27(1) |
| C(45) | 5055(1) | 3208(1) | 9340(1) | 25(1) |
| C(46) | 5476(2) | 3948(1) | 8919(1) | 27(1) |
| C(47) | 4998(1) | 4804(1) | 8849(1) | 26(1) |
| C(48) | 5552(2) | 2298(1) | 9450(1) | 31(1) |
| C(49) | 6487(2) | 2124(2) | 9327(1) | 39(1) |

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for VB-TEA-I.

| | | | |
|------------------|------------|------------------|------------|
| N(1)-C(21) | 1.523(2) | C(32)-H(32B) | 0.9900 |
| N(1)-C(11) | 1.524(2) | C(32)-H(32A) | 0.9900 |
| N(1)-C(31) | 1.526(2) | O(3)-H(3) | 0.78(3) |
| N(1)-C(41) | 1.545(2) | C(41)-C(42) | 1.512(2) |
| C(11)-C(12) | 1.517(3) | C(41)-H(41A) | 0.9900 |
| C(11)-H(11A) | 0.9900 | C(41)-H(41B) | 0.9900 |
| C(11)-H(11B) | 0.9900 | C(42)-C(43) | 1.395(3) |
| C(12)-O(1) | 1.422(3) | C(42)-C(47) | 1.399(3) |
| C(12)-H(12A) | 0.9900 | C(43)-C(44) | 1.389(3) |
| C(12)-H(12B) | 0.9900 | C(43)-H(43) | 0.9500 |
| O(1)-H(1) | 0.74(3) | C(44)-C(45) | 1.397(3) |
| C(21)-C(22) | 1.515(2) | C(44)-H(44) | 0.9500 |
| C(21)-H(21A) | 0.9900 | C(45)-C(46) | 1.399(3) |
| C(21)-H(21B) | 0.9900 | C(45)-C(48) | 1.479(3) |
| C(22)-O(2) | 1.418(2) | C(46)-C(47) | 1.393(3) |
| C(22)-H(22A) | 0.9900 | C(46)-H(46) | 0.9500 |
| C(22)-H(22B) | 0.9900 | C(47)-H(47) | 0.9500 |
| O(2)-H(2) | 0.72(3) | C(48)-C(49) | 1.316(3) |
| C(31)-C(32) | 1.511(3) | C(48)-H(48) | 0.9500 |
| C(31)-H(31A) | 0.9900 | C(49)-H(49A) | 0.9500 |
| C(31)-H(31B) | 0.9900 | C(49)-H(49B) | 0.9500 |
| C(32)-O(3) | 1.423(2) | | |
| C(21)-N(1)-C(11) | 111.40(13) | C(21)-N(1)-C(41) | 105.76(12) |
| C(21)-N(1)-C(31) | 111.67(13) | C(11)-N(1)-C(41) | 110.70(13) |
| C(11)-N(1)-C(31) | 106.34(13) | C(31)-N(1)-C(41) | 111.05(13) |

| | | | |
|---------------------|------------|---------------------|------------|
| C(12)-C(11)-N(1) | 116.40(15) | O(3)-C(32)-H(32A) | 109.4 |
| C(12)-C(11)-H(11A) | 108.2 | C(31)-C(32)-H(32A) | 109.4 |
| N(1)-C(11)-H(11A) | 108.2 | H(32B)-C(32)-H(32A) | 108.0 |
| C(12)-C(11)-H(11B) | 108.2 | C(32)-O(3)-H(3) | 109(2) |
| N(1)-C(11)-H(11B) | 108.2 | C(42)-C(41)-N(1) | 116.16(14) |
| H(11A)-C(11)-H(11B) | 107.3 | C(42)-C(41)-H(41A) | 108.2 |
| O(1)-C(12)-C(11) | 109.23(16) | N(1)-C(41)-H(41A) | 108.2 |
| O(1)-C(12)-H(12A) | 109.8 | C(42)-C(41)-H(41B) | 108.2 |
| C(11)-C(12)-H(12A) | 109.8 | N(1)-C(41)-H(41B) | 108.2 |
| O(1)-C(12)-H(12B) | 109.8 | H(41A)-C(41)-H(41B) | 107.4 |
| C(11)-C(12)-H(12B) | 109.8 | C(43)-C(42)-C(47) | 117.97(17) |
| H(12A)-C(12)-H(12B) | 108.3 | C(43)-C(42)-C(41) | 119.13(16) |
| C(12)-O(1)-H(1) | 106(2) | C(47)-C(42)-C(41) | 122.64(16) |
| C(22)-C(21)-N(1) | 116.28(14) | C(44)-C(43)-C(42) | 121.50(17) |
| C(22)-C(21)-H(21A) | 108.2 | C(44)-C(43)-H(43) | 119.3 |
| N(1)-C(21)-H(21A) | 108.2 | C(42)-C(43)-H(43) | 119.3 |
| C(22)-C(21)-H(21B) | 108.2 | C(43)-C(44)-C(45) | 120.64(17) |
| N(1)-C(21)-H(21B) | 108.2 | C(43)-C(44)-H(44) | 119.7 |
| H(21A)-C(21)-H(21B) | 107.4 | C(45)-C(44)-H(44) | 119.7 |
| O(2)-C(22)-C(21) | 110.51(15) | C(44)-C(45)-C(46) | 118.08(17) |
| O(2)-C(22)-H(22A) | 109.5 | C(44)-C(45)-C(48) | 119.07(17) |
| C(21)-C(22)-H(22A) | 109.5 | C(46)-C(45)-C(48) | 122.84(18) |
| O(2)-C(22)-H(22B) | 109.5 | C(47)-C(46)-C(45) | 121.12(18) |
| C(21)-C(22)-H(22B) | 109.5 | C(47)-C(46)-H(46) | 119.4 |
| H(22A)-C(22)-H(22B) | 108.1 | C(45)-C(46)-H(46) | 119.4 |
| C(22)-O(2)-H(2) | 105(2) | C(46)-C(47)-C(42) | 120.67(17) |
| C(32)-C(31)-N(1) | 117.14(15) | C(46)-C(47)-H(47) | 119.7 |
| C(32)-C(31)-H(31A) | 108.0 | C(42)-C(47)-H(47) | 119.7 |
| N(1)-C(31)-H(31A) | 108.0 | C(49)-C(48)-C(45) | 126.2(2) |
| C(32)-C(31)-H(31B) | 108.0 | C(49)-C(48)-H(48) | 116.9 |
| N(1)-C(31)-H(31B) | 108.0 | C(45)-C(48)-H(48) | 116.9 |
| H(31A)-C(31)-H(31B) | 107.3 | C(48)-C(49)-H(49A) | 120.0 |
| O(3)-C(32)-C(31) | 111.33(15) | C(48)-C(49)-H(49B) | 120.0 |
| O(3)-C(32)-H(32B) | 109.4 | H(49A)-C(49)-H(49B) | 120.0 |
| C(31)-C(32)-H(32B) | 109.4 | | |

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for VB-TEA-I. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{23} | U^{13} | U^{12} |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| I(1) | 28(1) | 25(1) | 32(1) | 1(1) | 1(1) | -2(1) |
| N(1) | 16(1) | 22(1) | 18(1) | -2(1) | 0(1) | -1(1) |
| C(11) | 24(1) | 25(1) | 27(1) | -6(1) | -3(1) | -3(1) |
| C(12) | 26(1) | 28(1) | 40(1) | 3(1) | -3(1) | -6(1) |
| O(1) | 18(1) | 51(1) | 58(1) | 18(1) | 1(1) | -5(1) |
| C(21) | 20(1) | 23(1) | 24(1) | -4(1) | 2(1) | 2(1) |
| C(22) | 22(1) | 30(1) | 29(1) | 1(1) | -2(1) | 4(1) |
| O(2) | 33(1) | 36(1) | 42(1) | 15(1) | -9(1) | 2(1) |
| C(31) | 19(1) | 31(1) | 19(1) | 2(1) | 2(1) | 2(1) |
| C(32) | 20(1) | 33(1) | 38(1) | 12(1) | -1(1) | -3(1) |
| O(3) | 29(1) | 32(1) | 34(1) | 4(1) | -8(1) | -9(1) |
| C(41) | 20(1) | 24(1) | 16(1) | -1(1) | 0(1) | 1(1) |
| C(42) | 22(1) | 22(1) | 22(1) | 1(1) | -4(1) | -1(1) |

| | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C(43) | 25(1) | 30(1) | 24(1) | 3(1) | 1(1) | -4(1) |
| C(44) | 30(1) | 26(1) | 24(1) | 5(1) | -5(1) | -8(1) |
| C(45) | 30(1) | 22(1) | 23(1) | -2(1) | -9(1) | 0(1) |
| C(46) | 24(1) | 28(1) | 29(1) | 1(1) | 0(1) | 2(1) |
| C(47) | 24(1) | 24(1) | 29(1) | 5(1) | 1(1) | 0(1) |
| C(48) | 38(1) | 23(1) | 31(1) | 1(1) | -9(1) | -2(1) |
| C(49) | 45(1) | 27(1) | 45(1) | 0(1) | -6(1) | 6(1) |

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for VB-TEA-I.

| | x | y | z | U(eq) |
|--------|----------|----------|----------|-------|
| H(11A) | 2233 | 5500 | 7520 | 30 |
| H(11B) | 2908 | 4787 | 7999 | 30 |
| H(12A) | 1424 | 4360 | 8418 | 37 |
| H(12B) | 1728 | 5074 | 9107 | 37 |
| H(1) | 340(20) | 5386(18) | 8541(15) | 42(8) |
| H(21A) | 1888 | 6762 | 8960 | 27 |
| H(21B) | 2794 | 7454 | 8850 | 27 |
| H(22A) | 1665 | 6947 | 7509 | 32 |
| H(22B) | 1288 | 7767 | 8079 | 32 |
| H(2) | 2220(20) | 8280(18) | 7193(15) | 43(8) |
| H(31A) | 4240 | 5846 | 7681 | 28 |
| H(31B) | 3458 | 6502 | 7254 | 28 |
| H(32B) | 4762 | 7438 | 7415 | 36 |
| H(32A) | 4042 | 7756 | 8112 | 36 |
| H(3) | 5430(20) | 7490(20) | 8619(17) | 58(9) |
| H(41A) | 4034 | 6363 | 9306 | 24 |
| H(41B) | 3048 | 5869 | 9591 | 24 |
| H(43) | 3024 | 4275 | 9830 | 31 |
| H(44) | 3835 | 2856 | 9971 | 32 |
| H(46) | 6098 | 3865 | 8677 | 33 |
| H(47) | 5306 | 5303 | 8574 | 31 |
| H(48) | 5160 | 1791 | 9627 | 37 |
| H(49A) | 6909 | 2609 | 9151 | 46 |
| H(49B) | 6739 | 1514 | 9416 | 46 |

Literaturverzeichnis

- [1] F. Helfferich, *Ion Exchange*, Dover Publications, Inc. New York, **1995**.
- [2] B. A. Adams, E. L. Holmes, *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, **1935**, 54, T1–T6.
- [3] H. Small, T. S. Stevens, W. C. Baumann, *Anal. Chem.*, **1975**, 47, 1801–1809.
- [4] D. T. Gjerde, J. S. Fritz, G. Schmuckler, *J. Chromatogr. A*, **1979**, 186, 509–519.
- [5] O. Happel, *Elementspeziesanalytik anionischer Aluminium-Carbonsäure-Komplexe mittels Ionenchromatographie*, Dissertation, Universität Marburg, **2007**.
- [6] J. Knöll, *Einsatz der IC-ICP-MS-Kopplung mit Reaktionszelle zur Elementspeziesanalyse des Chroms*, Diplomarbeit, Universität Marburg, **2006**.
- [7] Jürgen Knöll, *Ultraspurenbestimmung von Aminopolycarbonsäure-Komplexbildnern mittels inverser on-line-Kopplung IC-ICP-MS*, Dissertation, Universität Marburg, noch nicht veröffentlicht.
- [8] A. Rieß, *Entwicklung stationärer Phasen für die Kationenchromatographie zur Analyse von mono- und divalenter Kationen*, Dissertation, Universität Marburg, **2009**.
- [9] M. Raskop, *Neue stationäre Phasen zum Einsatz in der Ionenchromatographie*, Dissertation, Dezember, **2005**.
- [10] Metrohm AG, *EP 1842592 A1*, **2007**.
- [11] J. Weiss, *Ionenchromatographie*, VCH Verlagsgesellschaft - Weinheim, **2001**.
- [12] M. S. Tswett, *Trav. Soc. Nat. Vet.*, **1903**, 14, 1903.
- [13] A. J. P. Martin, R. L. M. Synge, *Biochem. J.*, **1941**, 35, 1358–1368.
- [14] H. Engelhardt, L. Rohrschneider, *Deutsche chromatographische Grundbegriffe zur IUPAC-Nomenklatur*, **1998**.
- [15] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik Grundlagen, Geräte, Anwendungen*, 4. Auflage, **1996**.
- [16] K. Cammann, *Instrumentelle Analytische Chemie*, Spektrum Verlag, **2001**.

- [17] J. J. van Deemter, F. J. Zuiderweg, A. J. Klingenberg, *Eng. Sci.*, **1956**, 5, 271–289.
- [18] S. G. Weber, *Anal. Chem.*, **1984**, 56, 2104–2109.
- [19] P. R. Haddad, P. E. Jackson, *Ion Chromatography: Principles and Applications* Elsevier Verlag, Amsterdam, **1990**.
- [20] C. Eith, M. Kolb, A. Seubert, *Praktikum der Ionenchromatographie, Eine Einführung, Monographie* Metrohm AG, **2001**.
- [21] P. R. Haddad, M. Y. Croft, *Chromatographia*, **1986**, 21, 648–650.
- [22] S. Afrashtefra, F. F. Cantwell, *Anal. Chem.*, **1982**, 54, 2422–2427.
- [23] H. J. Möckel, T. Freyholdt, J. Weiss, I. Molnar I. (Hrsg.), *The HPLC of divalent sulfur* **1982**.
- [24] C. Eon, *Anal. Chem.*, **1975**, 47, 1871–1873.
- [25] C. Eon, G. Guiochon, *J. Colloid. Interface Sci.*, **1973**, 45, 521–528.
- [26] Dionex Corporation, *IonPac AS15 Anion-Exchange Column Data Sheet*, **2000**.
- [27] Dionex Corporation, *IonPac AS12A / AS4A-SC Anion-Exchange Column Data Sheet*, **1999**.
- [28] D. P. Lee, *J. Chromatogr. Sci.*, **1984**, 22, 327.
- [29] K. M. Roberts, D. T. Gjerde, J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **1981**, 53, 1691–1695.
- [30] Dionex Corporation, *IonPac AS14 Anion-Exchange Column Data Sheet*, **2001**.
- [31] J. Weiss, S. Reinhard, C. Pohl, *J. Chromatogr. A*, **1995**, 706, 81–92.
- [32] P. Kolla, J. Köhler, G. Schomburg, *Chromatographia*, **1987**, 23, 465–472.
- [33] Dionex Corporation, *IonPac AS14A Anion-Exchange Column Data Sheet*, **2002**.
- [34] Dionex Corporation, *US 7291395 B2*, **2007**.
- [35] Dionex Corporation, *IonPac AS19 Anion-Exchange Column Data Sheet*, **2010**.
- [36] Dionex Corporation, *IonPac AS20 Anion-Exchange Column Data Sheet*, **2005**.
- [37] Dionex Corporation, *IonPac AS21 Anion-Exchange Column Data Sheet*, **2005**.
- [38] Dionex Corporation, *IonPac AS24 Anion-Exchange Column*, **2008**.
- [39] Dionex Corporation, *IonPac AS22 Data Sheet*, **2010**.
- [40] Dionex Corporation, *IonPac AS23 Data Sheet*, **2006**.
- [41] Dionex Corporation, *IonPac AS7 Anion-Exchange Column Data Sheet*, **2006**.
- [42] Dionex Corporation, *IonPac AS9-SC and AS9-HC Anion-Exchange Columns Data Sheet*, **2001**.

- [43] Dionex Corporation, *IonPac AS16 Anion-Exchange Column Data Sheet*, **2007**.
- [44] Dionex Corporation, *IonPac AS17-C Anion-Exchange Column Data Sheet*, **2007**.
- [45] Dionex Corporation, *IonPac AS18 Anion-Exchange Column Data Sheet*, **2010**.
- [46] K. Miyabe, G. Guiochon, *J. Sep. Sci.*, **2004**, 27, 853.
- [47] K. Cabrera, D. Lubda, H.-M. Eggenweiler, H. Minakuchi, K. Nakanishi, *J. High Resol. Chromatogr.*, **2000**, 23-1, 93.
- [48] Dionex Corporation, *US 7473367 B2*, **2009**.
- [49] Dionex Corporation, *IonSwift Max-100 Anion-Exchange Column Data Sheet*, **2010**.
- [50] A. J. Alpert, *J. Chromatogr. A*, **1990**, 499, 177–196.
- [51] P. Hemström, K. Irgum, *J. Sep. Sci.*, **2006**, 29, 1784–1821.
- [52] SeQuant, *A Practical Guide to HILIC*, **2006**.
- [53] K. Dorfner, *Ionenaustauscher*, de Gruyter Verlag Berlin, dritte Auflage, **1970**.
- [54] Vanessa Theis, *Synthese und Charakterisierung von chiralen stationären Phasen für die Ionenaustauschchromatographie*, Diplomarbeit, Universität Marburg, **2006**.
- [55] F. Lottspeich, H. Zorbas (Hrsg.), *Bioanalytik* Spektrum Verlag, **1998**.
- [56] R. E. Barron, J. S. Fritz, *J. Chromatogr. A*, **1984**, 284, 13–25.
- [57] R. E. Barron, J. S. Fritz, *J. Chromatogr. A*, **1984**, 316, 201–210.
- [58] C. A. Pohl, J. R. Stillian, P. E. Jackson, *J. Chromatogr. A*, **1997**, 789, 29–41.
- [59] R. W. Slingsby, C. A. Pohl, *J. Chromatogr. A*, **1988**, 458, 241–253.
- [60] K. Schabram, A. Seubert, *Vergleich verschiedener Herstellungsverfahren für sulfonierte Kationenaustauscher*, Poster zur CIA, **2007**.
- [61] L. Sonnenschein, *Synthese und Charakterisierung neuer zwitterionischer stationärer Phasen für die Zwitterionenchromatographie und die ZIC-HILIC*, Dissertation, Universität Marburg, **2010**.
- [62] R. Hauptmann, G. Schwachula, *Z. Chem.*, **1968**, 8, 277.
- [63] J. Fritz; D. Gjerde; C. Pohlandt, *Ion-Chromatography*, Dr. Alfred Huethig Verlag, Heidelberg, **1982**.
- [64] A. Klingenberg, *Herstellung und Charakterisierung neuartiger Ionenaustauscher zum Einsatz in der Kationenchromatographie*, Dissertation, Universität Hannover, **1993**.

- [65] S. Holland, *Untersuchungen zur Herstellung von agglomerierten Anionenaustauschern auf Styrol- und Methacrylat-Basis*, Dissertation, Universität Marburg, **2005**.
- [66] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie* Wiley-VCH, **2005**.
- [67] B. Vollmert, *Grundriss der Makromolekularen Chemie* E. Vollmert Verlag Karlsruhe, **1988**.
- [68] J. Ugelstad, L. Söderberg, A. Berge, J. Bergström, *Nature*, **1983**, 303, 95–96.
- [69] J. Ugelstad, *Makromol. Chem.*, **1978**, 179, 815–817.
- [70] J. Ugelstad, *EP0010986 A1*, **1980**.
- [71] D. Parmanick, S. K. Sarkar, *Coll. Polym. Sci.*, **1976**, 254, 989–993.
- [72] P. Gödecke; Persönliche Mitteilung.
- [73] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft - Weinheim, **1996**.
- [74] Autorenkollektiv, *Organikum*, 17. Auflage, VEB, Deutscher Verlag der Wissenschaften, **1988**.
- [75] J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymere*, Vieweg Verlag, **1991**.
- [76] E. A. Grulke D. Bloch J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 4th Edition, John Wiley, New York, **1999**.
- [77] B. Zeeh M. Hesse, H. Meier, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6. Auflage, Georg Thieme Verlag, **2002**.
- [78] Polymer Standard Service GmbH, *PSS GPC/SEC Anwendertreffen*, **2008**.
- [79] Macherey und Nagel GmbH, *Gelpermeationschromatographie*, **2003**.
- [80] M. Steenackers, *Micro- and Nanostructured Polymer Grafts*, Dissertation, Technische Universität München, **2007**.
- [81] P. G. De Gennes, *J. Phys. (Paris)*, **1976**, 37, No. 12, 1445–1452.
- [82] L. M. Warth, J. S. Fritz, J. O. Naples, *J. Chromatogr.*, **1989**, 462, 165–176.
- [83] Z. Iskandarani, D. J. Pietrzyk, *Anal. Chem.*, **1982**, 54, 2427–2431.
- [84] P. Gödecke; Persönliche Mitteilung.
- [85] M. N. Das, *Anal. Chem.*, **1954**, 26, 1086–1087.
- [86] D. Jensen, *Grundlagen der Ionenchromatographie*, Dionex GmbH, **2000**.
- [87] J. Weiss, D. Jensen, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2003**, 375, 81–98.
- [88] T. S. Stevens, M. A. Langhorst, *Anal. Chem.*, **1982**, 54, 950–953.

- [89] S. Tiansheng, Y. Zhangli, H. Xishang, M. Qingcheng, H. Jinghui, D. Liru, *Huaxue Tongbao*, **1985**, 9, 12–13.
- [90] E. R. Littmann, C. S. Marvel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1930**, 52, 287–294.
- [91] A. Rembaum, W. Baumgartner, A. Einsenberg, *Polymer Letters* 6, **1968**, Seiten 159–171.
- [92] Andreas Grimm, *Entwicklung Stationärer Phasen für die Ionenchromatographie zur Trennung von Kohlenhydraten*, Dissertation, Universität Marburg, **2006**.
- [93] I. M. Kolthoff, I. K. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 3055–3059.
- [94] D. E. Pennington, A. Haim, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 3700–3704.
- [95] R. O. C. Norman, P. M. Storey, P. R. West, *J. Chem. Soc.*, **1970**, (B), 1087–1094.
- [96] P. D. Bartlett, K. Nozaki, *J. Polym. Sci.*, **1948**, 3, 216–222.
- [97] A. Bhattacharya, B. N. Misra, *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, 29, 767–814.
- [98] M. Szwarc, *J. Polym. Sci. Part A*, **1998**, 36, 1X–XV.
- [99] A. Teiz, *Einsatz der ATRP mit Ionomeren für die Herstellung von Anionenaustauschern*, Diplomarbeit, Universität Marburg, **2010**.
- [100] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* de Gruyter Verlag Berlin, 101. Auflage, **1995**.
- [101] Thieme Römpp Online Datenbank Abrufdatum: 05.08.2010.
- [102] Mallinckrodt Baker Inc., *EP1313781 B1*, **2001**.
- [103] M. Raskop; Mündliche Mitteilung.
- [104] V. Theis, J. Knöll, A. Seubert, *Neuartige Anionentrennsäule für die Elementspeziesanalyse von Chrom und Arsen*, Poster zur CIA, **2009**.
- [105] D. Nette, *Bestimmung von Aminopolycarbonsäure Verbindungen nach Komplexbildung und Trennung mittels IC-ICP-MS*, Diplomarbeit, Universität Marburg, **2009**.
- [106] D. Nette; Persönliche Mitteilung.
- [107] S. R. Buxton, S. M. Roberts, *Einführung in die Organische Stereochemie*, Vieweg Verlag, **1999**.
- [108] G. Cancelliere, I. D' Acquarica, F. Gasparri, M. Maggini, D. Misiti, C. Villani, *J. Sep. Sci.*, **2006**, 29, 770–781.
- [109] W. H. Pirkle, J. M. Finn, J. L. Schreiner, B. C. Hamper, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 3964–3966.

- [110] W. H. Pirkle, C. J. Welch, B. Lamm, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 3854–3860.
- [111] P. Franco, M. Lämmerhofer, P. M. Klaus, W. Lindner, *J. Chromatogr. A*, **2000**, *869*, 111–127.
- [112] C. Czerwenka, M. Lämmerhofer, W. Lindner, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2003**, *30*, 1789–1800.
- [113] Agilent Technologies R. E. Majors, *New Chromatography Columns and Accessoires at the 2003 Pittsburgh Conference, Part I*, **2003**.
- [114] M. Lämmerhofer, W. Lindner, *J. Chromatogr. A*, **1996**, *741*, 33–48.
- [115] E. H. Easson, E. Stedman, *Biochem. J.*, **1933**, *27*, 1257–1266.
- [116] T. D. Booth, J. W. Wainer, *J. Chromatogr. A*, **1996**, *737*, 157–169.
- [117] T. Gründling, *Mechanistische Untersuchungen zur Funktionalisierung von stationären Phasen auf Basis von EVB/DVB durch Grafting funktioneller Monomere*, Diplomarbeit, Universität Marburg, **2006**.
- [118] D. P. Lee, *J. Chromatogr. Sci.*, **1984**, *22*, 327.
- [119] P. Hatsis, C. A. Lucy, *J. Chromatogr. A*, **2001**, *920*, 3–11.
- [120] R. Dybczynski, K. Kulisa, *Chromatographia*, **2003**, *57*, 475–485.
- [121] M. Bierschenk, *Temperatureffekte in der Ionenchromatographie*, Diplomarbeit, Universität Marburg, **2007**.
- [122] A. Beermann, *Mechanistische Untersuchungen zur radikalischen Polymerisation von Ionomen an hochquervernetztem PS/DVB*, Diplomarbeit, Universität Marburg, **2010**.
- [123] F. Döscher, J. Klein, F. Pohl, H. Widdecke, *Macromol. Chem.*, **1983**, *184*, 1585–1596.
- [124] A. Klingenberg, *Herstellung und Charakterisierung neuartiger Ionenaustauscher zum Einsatz in der Kationenchromatographie*, Dissertation, Universität Hannover, **1993**.
- [125] J. K. Groves, *Chemical Society Reviews*, **1972**, *1*, 73–97.
- [126] B. B. Snider, A. C. Jackson, *J. Org. Chem.*, **1982**, *47*, 5393–5395.
- [127] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. Auflage, Spektrum Verlag, **2004**.
- [128] K. Schabram, *Vergleich verschiedener Herstellungsverfahren für sulfonierte Kationenaustauscher*, Diplomarbeit, Universität Marburg, **2007**.
- [129] P. Gödecke; Persönliche Mitteilung.
- [130] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 2921–2990.
- [131] K. Matyjaszewski, T. E. Patten, J. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 674–680.

- [132] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T.P.T. Le, R.T.A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Tang, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5559–5562.
- [133] R. T. A. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, Y. K. Chong, G. Moad, S. H. Thang, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 6977–6980.
- [134] T. Fang, L. Ji, J. Yu, L. Wang, S. Xu, *Polym. Bull.*, **1992**, *29*, 71–78.
- [135] H.-G. Heine, H.-J. Rosenkranz, H. Rudolph, *Angew. Chem.*, **1972**, *21*, 1032–1036.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Vanessa Theis
Adresse: Stirnrütistrasse 56, CH-6048 Horw, Schweiz
Geburtsdatum: 06.01.1980
Geburtsort: Wetzlar
Familienstand: ledig

Schulausbildung

1986 – 1990 Johann-Heinrich-Alsted-Schule Mittenaar, Grundschule
1990 – 1999 Johanneum-Gymnasium Herborn, Abitur

Studium

1999 – 2006 Diplomstudiengang Chemie, Philipps-Universität Marburg
Diplomarbeit, Analytische Chemie, Arbeitsgruppe
Prof. Dr. A. Seubert

Berufspraxis

2007 – 2010 Wissenschaftliche Mitarbeiterin, Philipps-Universität Marburg,
FB Chemie, Arbeitsgruppe Prof. Dr. A. Seubert
2010 – heute Assistentin des Leiters Qualitätskontrolle, Fa. Merck & Cie, Altdorf,
Schweiz

Promotion

2007 – 2011 „Herstellung und Charakterisierung pfropfpolymerisierter An-
ionenaustauscher für die Ionenaustauschchromatographie“,
Philipps-Universität Marburg, FB Chemie, Arbeitsgruppe
Prof. Dr. A. Seubert

Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Dissertation

**Herstellung und Charakterisierung
pfropfpolymerisierter Anionenaustauscher für die
Ionenaustauschchromatographie**

selbständig, ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe. Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen sonstigen Prüfungszwecken gedient.

Ort, Datum

Vanessa Theis