

Untersuchungen zur Herstellung von agglomerierten Anionenaustauschern auf Styrol- und Methacrylat-Basis

Dissertation

zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Sven Holland

aus
Homberg (Ohm)

Marburg/Lahn 2005

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation am 19.04.2005
angenommen.

Erstgutachter:	Prof. Dr. Andreas Seubert
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Wolfgang Ensinger
Tag der mündlichen Prüfung am:	09.05.2005

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Oktober 2001 bis März 2005 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Philipps-Universität Marburg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Andreas Seubert angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Andreas Seubert danke ich für die Überlassung des Themas und seine Unterstützung beim Zustandekommen dieser Arbeit.

Für die Übernahme des Korreferates danke ich Herrn Prof. Dr. Wolfgang Ensinger.

Der Firma Metrohm danke ich für eine interessante und herausfordernde Kooperation sowie für die finanzielle und materielle Unterstützung.

Bei der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Norbert Hampp bedanke ich mich für die Messzeit am Photonenkorrelationsspektrometer, insbesondere Herrn Dr. Frank Noll für die Anleitung am Gerät.

Dem Arbeitskreis Schaper, insbesondere Herrn Michael Hellwig möchte ich für die Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop danken und Herrn Klaus Lennick für die durchgeführten Elementaranalysen in der Routineanalytikabteilung unter Leitung von Herrn Dr. Josef Knecht.

Des Weiteren gilt mein Dank Herrn Michael Raskop und Herrn Jochen Lüttich, die im Rahmen von Vertiefungsprojekten zu dieser Arbeit beigetragen haben. Frau Sandra Schütze danke ich für die Bereitstellung des PS-DVB-Copolymers.

Herrn Thomas Eickhorst und Herrn Michael Raskop danke ich für die Korrekturen.

Bei allen Arbeitskreismitgliedern bedanke ich mich für das angenehme Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit.

Kurzzusammenfassung

Sven Holland

Untersuchungen zur Herstellung von agglomerierten Anionenaustauschern auf Styrol- und Methacrylat-Basis

Stichworte: stationäre Phasen, Latex, Methacrylat, Anionenchromatographie

Trägerpartikel wurden durch die Funktionalisierung hochquervernetzter PS-DVB-Harze mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Die Sulfonierungsreaktion erwies sich als gut reproduzierbar.

Die Emulsionspolymerisation von Latexpartikeln des Styrol-Typs wurde anhand des VBC-DVB-Monomersystems untersucht, in dem kritische Verfahrensparameter systematisch variiert wurden. Zur Charakterisierung der Produkte fanden die Photonenkorrelationsspektroskopie sowie die Rasterelektronenmikroskopie Anwendung. Nach der Übertragung des Polymerisationsverfahrens gelang es, Latexpartikel aus GMA-EGDMA, THFMA-EGDMA und HPMa-Monomersystemen zu synthetisieren und als funktionelle Latexpartikel in agglomerierten Anionenaustauschern einzusetzen.

Als Ursache für Reproduzierbarkeitsprobleme von VBC-DVB-Latexsäulen wurde die Bildung von Agglomeraten während der Funktionalisierung des Latex identifiziert. Dies war auch der Grund für den hohen Staudruck von Methacrylat-Säulen, der in einem Langzeittest zu frühzeitigen Trennleistungsverlusten führte.

Die Charakterisierung der hergestellten Trennsäulen-Typen zeigte, dass der alleinige Ersatz des Styrol-ähnlichen VBC-DVB-Latex durch Methacrylat-Latices mit einer signifikanten Verbesserung der Peaksymmetrie für polarisierbare Anionen wie Bromid und Nitrat einhergeht. Des Weiteren wurde mit THFMA-EGDMA-Latexsäulen eine Auflösung des Fluorids vom Injektionspeak erreicht und nahezu identische Trennleistungen für alle acht untersuchten anorganischen Anionen erhalten. Die chemische Struktur der funktionellen Gruppe auf dem Latex hatte Auswirkungen auf die Selektivität für leicht polarisierbare und mehrfach geladenen Anionen, deren Ursache unterschiedliche Ladungsdichten und Hydratisierungen darstellen. An VBC-DVB-Trennsäulen wurde darüber hinaus eine Zunahme des Peaktailings mit der Polarität des quartären Ammonium-Ions beobachtet.

Abstract

Sven Holland

Synthesis of latex-agglomerated anion exchangers built from styrene- and methacrylate-derivatives

Keywords: stationary phase, latex, methacrylate, anion chromatography

The support particles were obtained by functionalizing a highly crosslinked PS-DVB-resin with sulfuric acid. The reaction proved to be reproducible.

The emulsion polymerization of styrene-type latex-particles was examined using the VBC-DVB monomer system. Critical process parameters were varied systematically. The products were characterized by photon correlation spectroscopy and scanning electron microscopy. The synthesis of latex particles was transferred successfully to GMA-EGDMA, THFMA-EGDMA and HPMA monomer systems obtaining functional particles for latex-agglomerated anion exchangers.

Coagulation during functionalization of latex particles presented a difficulty in reproduction of VBC-DVB-latex-columns. This was also the cause of high backpressure in methacrylate latex columns leading to early performance loss in long term tests.

The characterization of the different column-types showed that substitution of the styrene-type VBC-DVB-latex with methacrylate-latex significantly improves the peaksymmetry of polarizable anions such as Bromide and Nitrate. Additionally the resolution of the Fluoride peak and injection peak was achieved and identical efficiency for eight inorganic anions was observed. The chemical structure of the latex functional group influenced the selectivity of polarizable and multivalent anions. These effects are due to different charge densities and hydrations. In addition to that, on VBC-DVB-columns an increased peak tailing was observed with the polarity of the quaternary ammonium-ion.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Grundlagen der Chromatographie	4
2.1	Kenngößen eines Chromatogramms	4
2.1.1	Retention	5
2.1.2	Selektivitätskoeffizient	6
2.1.3	Auflösungsvermögen	7
2.1.4	Peaksymmetrie	7
2.2	Chromatographische Trennleistung	8
2.2.1	Die klassische Theorie	8
2.2.2	Die kinetische Theorie	9
2.3	Ionenchromatographie	11
2.3.1	Apparativer Aufbau	11
2.3.2	Detektionsverfahren in der Ionenchromatographie	12
2.3.3	Trennmechanismen	15
2.3.4	Retentionsmodell für die Ionenaustauschchromatographie	18
3	Stationäre Phasen für die Ionenchromatographie	21
3.1	Oberflächenfunktionalisierte Polymerharze	21
3.2	Agglomerierte Ionenaustauscher	22
3.3	Kapazität von Ionenaustauschern	24
4	Herstellung von agglomerierten Ionenaustauschern	26
4.1	Prinzipieller Aufbau	26
4.2	Porosität von Trägermaterial und Latex	28
4.3	Eingesetzte Monomere	29
4.3.1	Monomere auf Styrol-Basis	29
4.3.2	Monomere auf Methacrylat-Basis	29
5	Latex-Herstellungsverfahren	31
5.1	Emulsionspolymerisation	31
5.1.1	Qualitative Beschreibung nach Harkins	32
5.1.2	Theorie nach Smith und Ewart	34
5.2	Miniemulsionspolymerisation	36
5.3	Mikroemulsionspolymerisation	36
5.4	Copolymerisation	37
6	Herstellungsverfahren für organische Polymerharze	40
6.1	Suspensionspolymerisation	40
6.2	Zwei-Schritt-Quellverfahren nach Ugelstad	40
7	Funktionalisierungsreaktionen am Trägermaterial und an Latexpartikeln	42
7.1	Sulfonierungsreaktion an PS-DVB-Copolymeren	42
7.2	Aminierung von VBC-DVB-Latex	43
7.3	Aminierung von Methacrylat-Latices	43
7.4	Funktionelle Gruppen	45
8	Methoden zur Größenbestimmung von Polymerpartikeln	46
8.1	Einzelpartikelmessverfahren	47

8.1.1	Abbildende Methoden	47
8.1.2	Coulter-Counter-Verfahren	50
8.1.3	Streulicht Partikelzähler	51
8.2	Partikelkollektivmessverfahren.....	51
8.2.1	Laserbeugung	51
8.2.2	Extinktionsmessverfahren	52
8.2.3	Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS).....	52
8.2.4	Siebanalyse.....	56
8.2.5	Sedimentationsanalyse	57
8.2.6	Akustospektrometrie.....	57
8.3	Chromatographische Verfahren	58
8.3.1	Größenausschlusschromatographie (Size Exclusion Chromatography - SEC).....	58
8.3.2	Feld-Fluss-Fraktionierung	58
9	Untersuchungen zur Funktionalisierung des Trägermaterials.....	60
9.1	Eingesetzte Grundmaterialien	60
9.2	Untersuchungen zur Sulfonierung von PS-DVB Trägermaterialien	61
9.3	Konditionierung von sulfoniertem PS-DVB Copolymer	68
9.3.1	Behandlung mit Ultraschall.....	68
9.3.2	Sieben	69
10	Untersuchungen zur Herstellung von VBC-DVB-Latex und
	dessen Anwendung in agglomerierten Anionenaustauschern.....	74
10.1	Synthese von VBC-DVB-Latex in verschiedenen Reaktionsgefäßen	74
10.2	Einfluss des Rührens	81
10.3	Einfluss von Reaktionskomponenten auf die Latexgröße	84
10.3.1	Variation der Emulgatormenge	84
10.3.2	Variation des Salzgehaltes	85
10.3.3	Einfluss des Initiators.....	86
10.3.4	Verwendung von unstabilisierten, stabilisierten und extrahierten Monomeren.....	88
10.4	Aufarbeitung von VBC-DVB-Latex.....	90
10.4.1	Zentrifugation.....	91
10.4.2	Ausfällen in einem organischen Lösungsmittel	91
10.4.3	Dialyse	92
10.4.4	Ionenaustausch	94
10.5	Funktionalisierung von VBC-DVB-Latex	95
10.5.1	Austauschkapazität des aminierten VBC-DVB-Latex	96
10.5.2	Konditionierung des aminierten Latex – Entfernung von Agglomeraten	97
10.5.3	Einfluss des Amins auf die Selektivität von VBC-DVB-Latexsäulen	102
10.6	Kapazitätsanpassung von VBC-DVB-Latexsäulen.....	106
10.7	Anwendung des Retentionsmodells an VBC-DVB-Latexsäulen.....	112
10.8	Reproduzierbarkeit des Säulenherstellungsverfahrens	115
10.8.1	Kombination von Latex- und Grundmaterialchargen	115
10.8.2	Einfluss der Mischreihenfolge	117
10.8.3	Sieben der stationären Phase.....	120

11	Untersuchungen zur Herstellung von Methacrylat-Latex und dessen Anwendung in agglomerierten Anionenaustauschern	122
11.1	Synthese und Charakterisierung von GMA-EGDMA-Latex	123
11.1.1	Variation der Initiatormenge	123
11.1.2	Variation der Emulgatorkonzentration	124
11.1.3	Variation des Quervernetzungsgrades	125
11.1.4	Variation des Phasenverhältnisses	126
11.2	Funktionalisierung von GMA-EGDMA-Latex	127
11.2.1	Einfluss des Amins auf die Selektivität von GMA-EGDMA-Latexsäulen	128
11.3	Synthese und Charakterisierung von THFMA-EGDMA-Latex	132
11.3.1	Einfluss der Initiatormenge	132
11.3.2	Reproduzierbarkeit der THFMA-EGDMA-Latexsynthese	134
11.3.3	Einfluss des Amins auf die Selektivität von THFMA-EGDMA-Latexsäulen	135
11.4	Synthese und Charakterisierung von HPMA-EGDMA-Latex	136
11.4.1	GMA-EGDMA-analoger Syntheseversuch	136
11.4.2	HPMA-Latexsynthese mit Hilfssubstanz und wasserunlöslichem Initiator	139
12	Vergleich unterschiedlicher Latexsäulentypen	141
12.1	Latexgrößenvergleich mittels REM und PCS	141
12.1.1	VBC-DVB Latex	142
12.1.2	Trägermaterial und agglomerierter Ionenaustauscher	143
12.1.3	GMA-EGDMA-Latex	144
12.1.4	THFMA-EGDMA-Latex	145
12.1.5	HPMA-Latex	146
12.2	Trenncharakteristika	147
12.2.1	Trennleistung	149
12.2.2	Peaksymmetrie	150
12.2.3	Selektivität	153
12.2.4	Auflösungsvermögen	154
12.2.5	Langzeitstabilität	155
13	Einsatz eines kommerziellen organischen Polykations zur Herstellung eines agglomerierten Anionenaustauschers	161
14	Einsatzgebiete ausgewählter IC-Säulen	164
14.1	Schnelle Trennung von Chlorid, Nitrat und Sulfat	164
14.2	Quantitative Analyse von 7 anorganischen Anionen	165
14.3	Bestimmung von Fluorid	166
14.4	Bestimmung von Bromat in chloridhaltiger Matrix	167
14.5	Bestimmung von Citrat an einer Polyquat®-Säule (PQ-Säule)	168
14.6	Bestimmung von Perchlorat an einer PQ-Säule	169
14.7	Elementspeziestrennung von Bromid, Bromat, Iodid und Iodat durch Kopplung mit ICP-MS	170
14.8	Trennung von Zuckern	172
15	Experimenteller Teil	173
15.1	Verwendete Chemikalien und Reagenzien	173
15.2	Anionenstandards und Eluenten	174

15.3	Emulsionspolymerisation von Styrol- und Methacrylat-Derivaten	174
15.3.1	VBC-DVB-Latexsynthese.....	174
15.3.2	GMA-EGDMA-Latexsynthese	175
15.3.3	THFMA-EGDMA-Latexsynthese.....	175
15.3.4	HPMA Latexsynthese	175
15.4	Funktionalisierungsreaktionen.....	175
15.4.1	Sulfonierung von PS-DVB Polymer	175
15.4.2	Nukleophile Substitution einer Hydroxygruppe durch Brom an HPMA-Latex.....	176
15.4.3	Tetrahydrofurfurylringöffnung mit Bromwasserstoffsäure.....	176
15.4.4	Aminierung von VBC-DVB-Latex, GMA-EGDMA-Latex und	
	halogeniertem MA-Latex	176
15.5	Packen von Trennsäulen für die Ionenchromatographie.....	177
15.6	Kapazitätsbestimmung	178
15.6.1	Verdrängungsverfahren im Säulenkörper	178
15.6.2	Batch-Verfahren.....	178
15.7	Eingesetzte Geräte	179
16	Zusammenfassung und Ausblick	180
17	Abkürzungsverzeichnis	185
18	Literaturverzeichnis	187

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Ionenchromatographie ist derzeit eines der wichtigsten Analyseverfahren zur Bestimmung ionischer Spezies in wässriger Lösung. Verschiedene Trennmechanismen erlauben qualitative und quantitative Aussagen über eine Vielzahl von Analyten. Das Spektrum erstreckt sich hierbei von den klassischen anorganischen Ionen über organische Ionen bis hin zu Zuckern^[1] und Metallkomplexen^[2]. Entsprechend vielfältig sind die Fragestellungen, die bearbeitet werden können: Neben Gehaltsbestimmungen im Routinebereich ist es möglich, Komplexumwandlungsprozesse zu beobachten oder Analysen in schwierigen Matrices durchzuführen^[3].

Seit der Einführung der Ionenchromatographie im Jahre 1975 ist die Bestimmung von anorganischen Anionen in wässrigen Proben die am weitesten verbreitete Anwendung^[4]. Obwohl die IC weitaus mehr leisten kann, ist diese Analyse auch heute noch von besonderem Interesse. Der Chlorid- und Bromidgehalt in Grundwasser lässt beispielsweise Rückschlüsse auf den Ursprung des Wassers zu. Stickstoff-, Phosphor- und Schwefelverbindungen spielen wichtige Rollen in Prozessen der Natur. Die Bestimmung ist für Untersuchungen in der Umwelt von Bedeutung, beispielsweise in Verbindung mit dem Einsatz von Düngemitteln und zur Kontrolle von Abwasser. Die Halogenide und Oxohalogenide des Broms und Iods sind derzeit von besonderer Bedeutung. Die Trinkwasserdesinfektion mit Ozon führt zur vermehrten Bildung von Bromat, welches im Verdacht steht, kanzerogen zu sein. Iod ist essentiell für viele Organismen und liefert Erkenntnisse über meeresbiologische Vorgänge. In Trinkwasser verursacht es einen metallischen Geschmack^[5].

Die Trennsäule bildet das Kernstück eines jeden Chromatographiesystems, da hier die Trennung einer Probe in ihre Komponenten erfolgt. Die Trennleistung und Selektivität der Säule entscheidet, ob eine bestimmte Fragestellung bearbeitet werden kann. Aus diesem Grund besteht ein grundsätzliches Interesse an der Entwicklung neuer Säulenmaterialien. Man erhofft auf diese Weise neue Aufgabenstellungen zu erschließen oder die bestehenden effizienter zu gestalten^[6].

Stationäre Phasen für die Ionenaustauschchromatographie sind aus Silica-Gel oder aus organischen Polymerharzen aufgebaut. Sie bestehen aus sphärischen Teilchen mit Partikeldurchmessern in der Größenordnung von 5-10 μm , die auf ihrer Oberfläche funktionelle Gruppen tragen.

Organische Polymerharze können aus Styrol und dessen Derivaten oder Methacrylaten hergestellt werden. Weitere Substanzklassen bilden beispielsweise die Vinylalkohole oder Vinylacetate^[7].

Die funktionellen Gruppen des Ionenaustauschers sind entweder direkt auf dem Harz fixiert (oberflächenfunktionalisiert) oder sie sitzen auf kleinen Latexpartikeln, welche auf ein Trägermaterial gebunden werden (agglomeriert).

Oberflächenfunktionalisierte Materialien können mit hohen Austauschkapazitäten hergestellt werden, wodurch schwierige Probenmatrices und hohe Analytkonzentrationen bearbeitet werden können.

Agglomerierte Ionenaustauscher zeichnen sich durch ihre hohe Trennleistung aus^[8]. Bedingt durch ihren Aufbau sind die Diffusionswege zwischen stationärer und mobiler Phase kürzer als bei oberflächenfunktionalisierten Materialien. Da sich die funktionellen Gruppen auf den im Vergleich zum Trägermaterial sehr kleinen Latexpartikeln befinden, besitzt die stationäre Phase eine sehr hohe lokale Austauschkapazität, beziehungsweise Ladungsdichte. Die Gesamtaustauschkapazität ist meist niedriger als bei oberflächenfunktionalisierten Materialien.

Ein typischer Vertreter der agglomerierten Ionenaustauscher für die Anionenchromatographie stellen sulfonierte PS-DVB-Trägermaterialien dar, die mit aminierten Latexpartikeln belegt werden. Die Fixierung erfolgt durch elektrostatische Bindung der quartären Ammoniumgruppen des Latex an die Sulfonatgruppen auf der Oberfläche des Trägermaterials.

Durch Emulsionspolymerisation ist es möglich, Latex-Synthesen mit einer Vielzahl von Monomertypen durchzuführen, wodurch Latices mit unterschiedlicher chemischer Natur hergestellt werden können. Für die Funktionalisierungsreaktion ist ein breites Spektrum von Aminen verfügbar, die sich in ihren Kettenlängen und in ihrer Polarität unterscheiden.

Ziel dieser Arbeit ist es, Wege zu erarbeiten, die zu neuen und leistungsstarken Säulen für die Trennung von anorganischen Anionen führen.

Ausgangspunkt stellt ein hochquervernetztes PS-DVB-Copolymer mit einem mittleren Partikeldurchmesser von ca. 4 μm dar. Durch Sulfonierung soll aus diesem Material ein chemisch und mechanisch stabiler Kationenaustauscher mit hoher Kapazität hergestellt werden. Das sulfonierte Material dient als Plattform, um funktionalisierte Latices oder andere polykationische Verbindungen zu fixieren.

Als Einstieg in die Herstellung von Latex und dessen Funktionalisierung soll zunächst eine etablierte Synthesevorschrift für VBC-DVB-Latex reproduziert werden. Eine geeignete Analytik zur Charakterisierung der Teilchen in Hinblick auf Größe und Größenverteilung sowie Funktionalisierungsgrad ist hierfür zu erarbeiten. Mit diesem Instrument sollen ausgewählte Syntheseparameter systematisch untersucht werden, um Bezüge zu bestehenden Theorien herzustellen.

Nach dem Fixieren des funktionalisierten Latex auf dem Trägermaterial, ist die Leistungsfähigkeit der agglomerierten Austauscher durch Packen von Trennsäulen zu untersuchen. Hierbei ergibt sich die Gelegenheit, Zusammenhänge zwischen dem Aufbau der

funktionellen Gruppe und den Trenneigenschaften der Säulen zu ermitteln, indem unterschiedliche Amine zur Funktionalisierung eingesetzt werden.

Nach der Festlegung eines standardisierten Verfahrens ist die Wiederholbarkeit des gesamten Säulenherstellungsprozesses zu prüfen.

An stationären Phasen vom Styroltyp beobachtet man verbreitet für polarisierbare Anionen wie Bromid und Nitrat ein ausgeprägtes Peak tailing. Als Ursache für diesen Effekt werden sekundären Wechselwirkungen der Analyten mit dem delokalisierten π -Elektronensystem der Aromaten vermutet. Durch den Einsatz von aromatenfreien Polymerharzen verspricht man sich ein effizienteres Trennverhalten gegenüber polarisierbaren Anionen.

Basierend auf den gewonnen Erkenntnissen des Styrol-Latexsäulentyps, sollen Latices auf Methacrylat-Basis zum Einsatz kommen. Dazu müssen geeignete Latexsynthesen für präfunktionelle Methacrylat-Monomere und passende Funktionalisierungsreaktionen erarbeitet werden. Interessant in diesem Zusammenhang ist die Beobachtung, ob sich durch alleinige Anpassung des Latex eine Verbesserung der Signalsymmetrie erzielen lässt, oder ob das Grundmaterial einen größeren Einfluss auf die Peakform ausübt.

Da sich eine große Zahl von kommerziellen Methacrylaten als präfunktionelle Monomere prinzipiell eignet, sollte es möglich sein neue agglomerierte Ionenaustauscher herzustellen. Die Trenneigenschaften der neuen Materialien sind zu bestimmen und mit denen des Styrol-Säulentyps zu vergleichen. Da Methacrylate bekanntermaßen chemisch instabiler sind als Styrol-Derivate, soll die Langzeitstabilität der stationären Phasen beobachtet werden.

Des Weiteren sind Einsatzmöglichkeiten für ausgewählte Säulentypen zu erarbeiten.

2 Grundlagen der Chromatographie

Chromatographie ist ein physikalisch-chemisches Verfahren zur Stofftrennung. Die Entdeckung geht auf den Wissenschaftler Tswett zurück, der im Jahre 1906 in einem mit Calciumcarbonat gefüllten Glasrohr das Chlorophyll von anderen Pflanzenbestandteilen trennen konnte^[9]. Das Prinzip beruht darauf, dass Analyten wiederholt zwischen einer sich bewegenden, mobilen Phase und einer ruhenden, stationären Phase verteilt werden^[10]. Während die mobile Phase, in der sich die Probe in gelöster Form befindet, die stationäre Phase passiert, werden einige Komponenten schwach, andere wiederum stark von der stationären Phase zurückgehalten. Die Zeit, die ein Analyt auf der Phase verbringt, ermöglicht die Aussage um welche Substanz es sich handelt, wenn zuvor die Retentionszeit für die Reinsubstanz bestimmt wurde. Die Signalintensität ist proportional zur Stoffmenge und ermöglicht durch Anwendung eines Kalibrationsverfahrens eine quantitative Bestimmung. Neben Analysezwecken hat die Chromatographie in der präparativen Chemie einen hohen Stellenwert bei der Reinigung und Trennung von Syntheseprodukten.

Abhängig vom Aggregatzustand der eingesetzten Phasen wird zwischen folgenden chromatographischen Techniken unterschieden:

GLC	<u>G</u> as- <u>L</u> iquid- <u>C</u> hromatography	Gas-Flüssig-Chromatographie
GSC	<u>G</u> as- <u>S</u> olid- <u>C</u> hromatography	Gas-Fest-Chromatographie
LLC	<u>L</u> iquid- <u>L</u> iquid- <u>C</u> hromatography	Flüssig-Flüssig-Chromatographie
LSC	<u>L</u> iquid- <u>S</u> olid- <u>C</u> hromatography	Flüssig-Fest-Chromatographie

Eine weitere Einteilung erfolgt nach den verantwortlichen physikalischen Vorgängen in Verteilungs- und Adsorptionschromatographie sowie gemäß der Ausführungsart in Säulen- und Planarchromatographie.

Effiziente LSC-Trennungen entwickelten sich nachdem man erkannte, dass mit Hilfe von Packungsmaterialien mit kleinerem Partikeldurchmesser die Trennleistung gesteigert werden kann. Stationäre Phasen für die HPLC (High Performance Liquid Chromatography) aus sphärischen Partikeln mit Durchmessern von 3 bis 10 μm sind nur unter Anwendung von hohem Druck (bis zu 50 MPa) für die mobile Phase passierbar, was entsprechende apparative Anforderungen an das chromatographische System knüpft.

2.1 Kenngrößen eines Chromatogramms

Während des chromatographischen Prozesses wird ein Analyt A wiederholt zwischen der mobilen und der stationären Phase verteilt. Die Gleichgewichtskonstante, die für den Übergang des Analyten zwischen beiden Phasen formuliert werden kann, wird als Verteilungskoeffizient D bezeichnet. Der Verteilungskoeffizient stellt das Verhältnis aus den Konzentrationen des Analyten in der stationären $[A]_s$ und in der mobilen $[A]_m$ Phase dar.

Gleichung 2-1

$$D = \frac{[A]_s}{[A]_m}$$

Demnach werden Stoffe mit niedrigen Verteilungskoeffizienten D schwächer zurückgehalten (retardiert) als Substanzen mit hohen Verteilungskoeffizienten.

2.1.1 Retention

Ein Chromatogramm stellt die zeitabhängige Auftragung des Trennprozesses dar. Unter Retention versteht man hierbei die wahrnehmbare Verzögerung der Substanzen, die durch Wechselwirkung mit der stationären Phase später eluieren als das Lösungsmittel.

Die Zeit, die ein Analyt benötigt, um von der Probenaufgabe über die chromatographische Trennstrecke bis zur Detektion zu gelangen, bezeichnet man als Bruttoretentionszeit t_R . Sie stellt die Bezugsgröße für qualitative Analysen dar und setzt sich zusammen aus der Elutionszeit der mobilen Phase t_0 (Totzeit) und der Aufenthaltsdauer des Analyten in der stationären Phase (Nettoretentionszeit t'_R).

Gleichung 2-2

$$t_R = t_0 + t'_R$$

Die Retentionszeit eines Analyten ist abhängig von den gegenwärtigen chromatographischen Bedingungen. Der Kapazitätsfaktor k' wird verwendet, um den Vergleich der Retentionszeit in unterschiedlichen chromatographischen Systemen zu ermöglichen. Diese dimensionslose Größe wird aus dem Quotient der Nettoretentionszeit und der Totzeit gebildet.

Gleichung 2-3

$$k' = \frac{t'_R}{t_0}$$

Die Totzeit t_0 der chromatographischen Trennung wird durch ein charakteristisches Signal kurz nach dem Beginn des chromatographischen Laufes markiert, welches abhängig vom verwendeten Detektionsverfahren in positive oder negative Richtung von der Basislinie aus zeigt. Die Lage dieses Signals kennzeichnet die Zeit, welche die mobile Phase auf dem Weg von Probenaufgabe zum Detektor benötigt. In der Ionenchromatographie werden wässrige Elektrolytlösungen als mobile Phasen verwendet. Die Probe liegt ebenso als wässrige Lösung vor. Für diesen Fall erhält man negative Totzeitsignale, da das Wasser aus der Probe mit dem Eluenten das System durchströmt und bei Ankunft am Detektor dies als Verringerung der Leitfähigkeit registriert wird.

Diffusionsprozesse während des Trennvorgangs führen dazu, dass die chromatographischen Banden mit steigender Retentionszeit breiter werden.

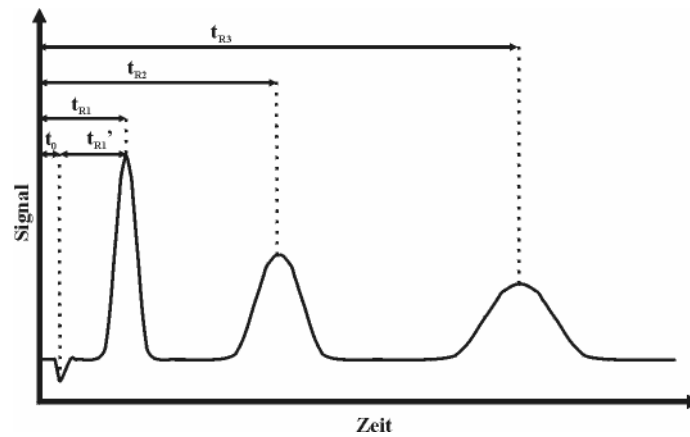


Abbildung 2-1: Exemplarisches Ionenchromatogramm einer Probe bestehend aus drei Komponenten

Die Form eines chromatographischen Peaks kann in erster Näherung als Gauß-Kurve dargestellt werden. Daraus lassen sich charakteristische Kenngrößen ableiten, die zur Beurteilung der chromatographischen Trennleistung herangezogen werden können^[11].

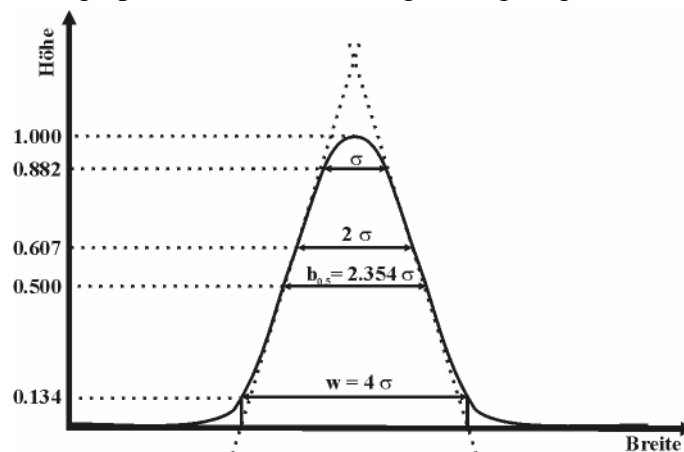


Abbildung 2-2: Gaußverteilung mit ihren charakteristischen Kenngrößen

Die Peakbreite bei halber Höhe des Signals wird als Halbwertsbreite $b_{0,5}$ bezeichnet. Diese stellt das 2.354 fache der Standardabweichung σ der Gaußverteilung dar.

Der gebildete Abschnitt aus den Schnittpunkten der beiden Wendetangenten mit der Abszisse entspricht der vierfachen Standardabweichung σ und wird als Peakbasisbreite w bezeichnet.

2.1.2 Selektivitätskoeffizient

Zur Quantifizierung der relativen Signallage in einem Chromatogramm eignet sich der dimensionslose Selektivitätskoeffizient. Er ist definiert als das Verhältnis der Verteilungskoeffizienten D_A und D_B zweier Substanzen und stellt somit die Retention eines Analyten, in Bezug auf einen schwächer retardierten Analyten, dar.

Gleichung 2-4

$$\alpha = \frac{D_B}{D_A} = \frac{k'_B}{k'_A}$$

Da der Verteilungskoeffizient mit der Retention der Analyten gekoppelt ist, kann man diese Größe über die Kapazitätsfaktoren bestimmen. Definitionsgemäß steht die stärker retardierte Substanz immer im Zähler, sodass α immer größer 1 sein muss.

2.1.3 Auflösungsvermögen

Wie gut zwei benachbarte Signale eines Chromatogramms voneinander getrennt sind, kann man mit der Auflösung R zum Ausdruck bringen. Dieser Parameter ist direkt aus dem Chromatogramm mit Hilfe der folgenden Gleichung bestimmbar:

$$\text{Gleichung 2-5} \quad R = \frac{2 \cdot \Delta t_R}{w_1 + w_2}$$

Bei einer Auflösung von $R \geq 1$ spricht man von Basislinientrennung der benachbarten Peaks. Im Gegensatz zum Selektivitätskoeffizienten ist in der Auflösung auch eine Aussage über die chromatographische Trennleistung enthalten.

2.1.4 Peaksymmetrie

In der Realität entsprechen chromatographische Signale nur selten einer idealen, symmetrischen Gauß-Verteilung. Der Symmetriefaktor T quantifiziert die Abweichung von der idealen Peakform. Er ist direkt aus dem Chromatogramm bestimmbar. Dazu wird am Peakmaximum eine Senkrechte auf die Abszisse gefällt. Bei 10% der Peakhöhe h werden die Strecken a und b zwischen der Senkrechten und den Signalfanken bestimmt, und deren Verhältnis zueinander berechnet.

$$\text{Gleichung 2-6} \quad T = \frac{b}{a}$$

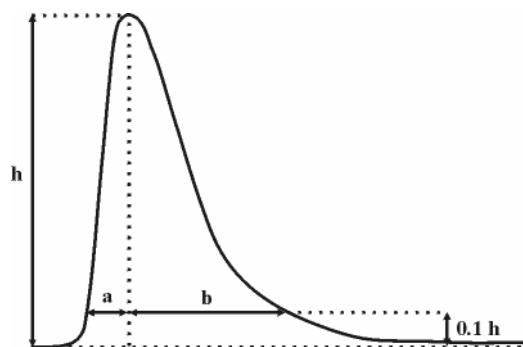


Abbildung 2-3: Bestimmung des Symmetriefaktors T bei einem Signal mit Tailing

Für perfekt symmetrische Signale gilt $T=1$. Peaks mit einer stark auslaufenden Flanke, wie in Abbildung 2-3, haben Symmetriefaktoren $T > 1$. Man spricht in diesem Fall auch von Peak tailing. Peak fronting entspricht dem Fall $T < 1$. Die Ursachen für nicht ideale Peakformen

sind vielfältig: Überladungseffekte, sekundäre Wechselwirkungen von Analyten mit der stationären Phase und Qualitätsmängel der Säulenpackung seien hier erwähnt.

2.2 Chromatographische Trennleistung

2.2.1 Die klassische Theorie

Das Modell der theoretischen Trennstufen hat seinen Ursprung in der Beschreibung von destillativen Trennungen^[12]. In Anlehnung daran werden auf der stationären Phase theoretische Böden angenommen, an denen sich reversibel und unendlich schnell ein Gleichgewicht einstellt.

Die Höhe eines theoretischen Bodens wird mit *HETP* abgekürzt, was für den englischen Ausdruck „height equivalent of a theoretical plate“ steht. Sie ist in folgender Art und Weise mit der Bodenzahl *N* verknüpft.

$$\text{Gleichung 2-7} \quad HETP = \frac{L}{N} \quad L: \text{Trennstreckenlänge}$$

Aus der Peakbasisbreite *w* und der Retentionszeit *t_R* kann eine Größe für die Leistungsfähigkeit des chromatographischen Systems berechnet werden. Die theoretische Bodenzahl *N* ist ein Maß für die Signalverbreiterung in Abhängigkeit von der Retentionszeit *t_R* und errechnet sich wie folgt:

$$\text{Gleichung 2-8} \quad N = 16 \cdot \left(\frac{t_R}{w} \right)^2 = 5.54 \cdot \left(\frac{t_R}{w_{0.5}} \right)^2 \quad w_{0.5}: \text{ halbe Peakbasisbreite}$$

Die Asymmetrie des chromatographischen Signals, die sich als „Tailing“ beziehungsweise „Fronting“ bemerkbar macht, kann in der Berechnung für die theoretische Bodenzahl folgendermaßen berücksichtigt werden:

$$\text{Gleichung 2-9} \quad N = 41.7 \cdot \frac{\left(\frac{t_R}{w_{0.1}} \right)^2}{T + 1.25} \quad w_{0.1}: 10\% \text{ der Peakbasisbreite}$$

Zweckmäßigerweise wird die theoretische Bodenzahl auf die zurückgelegte Trennstrecke bezogen und meist in theoretische Böden pro Meter (m^{-1}) angegeben. Anhand dieser Größe kann eine Aussage über die Qualität der chromatographischen Trennung und somit über die Güte der stationären Phase getroffen werden.

2.2.2 Die kinetische Theorie

Die Breite einer chromatographischen Bande steigt mit der Dauer, die ein Analyt auf der Trennstrecke verbringt. Die dafür verantwortlichen physikalischen Vorgänge werden hier anhand der Säulenchromatographie erläutert.

Passiert die in der mobilen Phase gelöste Probe eine gepackte Chromatographiesäule, stehen den Molekülen eine Vielzahl von Pfaden unterschiedlicher Länge auf ihrem Weg durch die stationäre Phase zur Verfügung. Aus diesem Grund eluieren die Moleküle einer Komponente mit geringfügig unterschiedlichen Retentionszeiten. Der beschriebene Effekt wird als Eddy-Diffusion bezeichnet. Er ist unabhängig von der angelegten Flussrate und kann durch die Verwendung von homogen gepackten Säulen mit möglichst schmaler Partikelgrößenverteilung minimiert werden.

Des Weiteren diffundieren Moleküle während des chromatographischen Prozesses sowohl in, als auch entgegengesetzt zur Flussrichtung. Diese so genannte Longitudinal-Diffusion gewinnt vor allem bei sehr niedrigen Flussraten an Bedeutung.

Der sich wiederholende Verteilungsprozess der Probe zwischen mobiler und stationärer Phase geschieht idealerweise sehr rasch und ungehemmt. In der Praxis ist dies jedoch nicht gegeben. Moleküle einer Komponente verbringen unterschiedliche Zeitspannen in mobiler und stationärer Phase und eluieren daher zeitlich leicht versetzt. Der Einfluss des verzögerten Massentransports nimmt mit steigender Flussrate zu. Dieser Art der Bandenverbreiterung kann durch den Einsatz von Packungsmaterialien mit kleinen Partikeldurchmessern entgegengewirkt werden, da so die Diffusionswege verkleinert werden oder man verwendet Materialien an denen es aufbaubedingt zu raschem Massentransport kommt, wie z.B. bei agglomerierten Ionenaustauschern.

Diffusionsprozesse außerhalb der chromatographischen Säule liefern einen weiteren Beitrag zur Bandenverbreiterung. Dieser Anteil verringert sich, wenn die Verbindungen der einzelnen Bauteile des chromatographischen Systems möglichst kurz gehalten werden.

Eine Erweiterung des Modells der theoretischen Trennstufen wurde von Van-Deemter entwickelt^[13]. Die dynamische Theorie ist eine mathematische Beschreibung der einzelnen Beiträge zur Bandenverbreiterung.

$$\text{Gleichung 2-10} \quad HETP = A + \frac{B}{u} + C \cdot u \quad u: \text{Fließgeschwindigkeit}$$

An dieser Stelle werden die einzelnen Terme der Van-Deemter-Gleichung näher erläutert. Term A berücksichtigt die oben geschilderte Eddy-Diffusion.

$$\text{Gleichung 2-11} \quad A = 2 \cdot \lambda \cdot d_p$$

Der Faktor λ stellt ein Maß für die Unregelmäßigkeit der Packung dar und d_p gibt den mittleren Teilchendurchmesser der stationären Phase an.

Der Term B stellt einen Ausdruck für die Longitudinaldiffusion dar.

Gleichung 2-12 $B = 2 \cdot \gamma \cdot D_M$

Er ist abhängig vom Diffusionskoeffizienten in der mobilen Phase D_M und dem Labyrinthfaktor γ , der die Porosität der stationären Phase beschreibt.

Term C beschreibt den Anteil der Bandenverbreiterung, der auf den verzögerten Massentransport von und zur stationären Phase zurückzuführen ist.

Gleichung 2-13
$$C = \frac{16 \cdot k' \cdot d_p^2}{\pi(I + k')} \cdot D_s$$

Der so genannte Massentransferterm beinhaltet als relevante Größen den Diffusionskoeffizienten in der stationären Phase D_s , den mittleren Partikeldurchmesser d_p , sowie den Retentionsfaktor k' .

Trägt man die theoretische Trennstufenhöhe $HETP$ gegen die Fließ-Geschwindigkeit u der mobilen Phase auf, erhält man den in Abbildung 2-4 dargestellten Verlauf der Van-Deemter-Kurve.

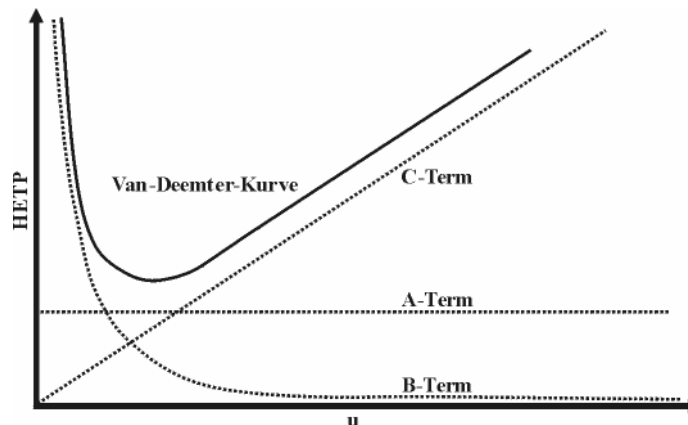


Abbildung 2-4: Exemplarische Darstellung der Van-Deemter-Gleichung mit den Anteilen der einzelnen Terme

Für die Chromatographie bedeutet der Verlauf der Van-Deemter-Kurve, dass die Fließgeschwindigkeit der mobilen Phase in entscheidender Weise das Trennergebnis beeinflusst. Idealerweise sollte die Fließgeschwindigkeit in der Nähe des Minimums der Parabel-ähnlichen Kurve liegen.

Des Weiteren geht aus der Van-Deemter Theorie hervor, dass die Trennleistung einer Säule maßgeblich von der Güte der Säulenpackung und der Beschaffenheit der stationären Phase abhängig ist. Der A-Term wird kleiner bei homogener Packung der stationären Phase und kleinen Partikeldurchmessern. Die Longitudinaldiffusion ist in der LC von untergeordneter Bedeutung und gewinnt in der GC an Gewicht, da die Diffusionskoeffizienten in der Gasphase um ein Vielfaches höher liegen. Der Labyrinthfaktor im B-Term spielt jedoch in der LC eine große Rolle, da er stark von der Porosität des Materials abhängt. Je poröser das Material, desto größer wird γ . Die höhere Porosität führt zu unterschiedlicheren Wegen des Analyten im Material und steuert so zur Bandenverbreiterung bei. Auch der C-Term wird maßgeblich von der Porenstruktur des Material beeinflusst, da er den Massentransport zur und von der stationären Phase beschreibt.

2.3 Ionenchromatographie

Die Ionenchromatographie (IC) ist eine Variante der Hochleistungsflüssigchromatographie (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) und stellt derzeit eines der leistungsfähigsten Analyseverfahren für ionische Substanzen dar.

Mitte der siebziger Jahre wurde das Prinzip des Ionenaustauschs auf ein chromatographisches System von Small et al. übertragen, woraus sich die modernen Ausführungsformen der Ionenchromatographie entwickelten^[14].

2.3.1 Apparativer Aufbau

Der Aufbau einer Anlage für ionenchromatographische Trennung entspricht prinzipiell dem einer HPLC. Trennsäule und Detektionssystem variieren je nach Trennmechanismus und Ausführungsform. Exemplarisch ist in Abbildung 2-5 der Aufbau einer Anlage für die Ionenaustauschchromatographie mit suppressierter Leitfähigkeitsdetektion dargestellt.

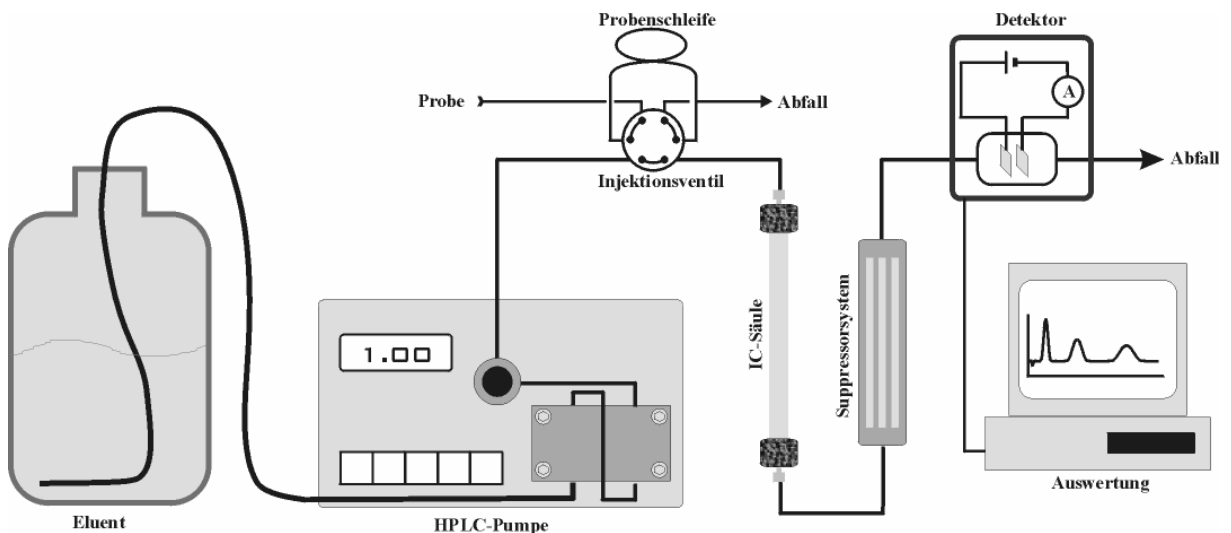


Abbildung 2-5: Aufbau eines Ionenchromatographen für die Ionenaustauschchromatographie

Als Hauptkomponenten eines Ionenchromatographen sind folgende Bauteile aufzuführen:

- eine HPLC-Pumpe, die für einen konstanten, pulsationsfreien Förderstrom des Eluenten sorgt und dabei einen Druck von bis zu 50 MPa erzeugen kann.
- ein Injektionssystem, das es ermöglicht eine Probe in den Eluentenstrom einzuschleusen, ohne dabei den konstanten Fluss des Eluenten zu unterbrechen.
- die Chromatographiesäule, in der sich ein für die Trennung geeignetes Material befindet.
- ein Detektionssystem, das mit hoher Empfindlichkeit die Komponenten der aufgegebenen Probe nachweisen kann.

2.3.2 Detektionsverfahren in der Ionenchromatographie

2.3.2.1 Leitfähigkeitsdetektion

Der Leitfähigkeitsdetektor ist besonders gut für die Ionenchromatographie geeignet und wird am häufigsten verwendet. Er zeichnet sich durch die schnelle Detektion von Leitfähigkeitsänderungen und gute Linearität aus. Dieser Detektor besitzt einen einfachen Aufbau und verfügt über eine lange Lebensdauer.

Prinzipiell besteht eine Leitfähigkeitsmesszelle aus zwei Platinelektroden, an die eine Wechselspannung angelegt wird. Dabei wird der zwischen den Elektroden fließende Strom mit Hilfe eines Amperemeters registriert. Gemäß dem Ohm'schen Gesetz ist der fließende Strom I proportional zur angelegten Spannung U . Den Quotienten aus U und I bezeichnet man als den elektrischen Widerstand R .

$$\text{Gleichung 2-14} \quad R = \frac{U}{I} \quad [\Omega]$$

Der Kehrwert des elektrischen Widerstandes R ist bekannt als die Leitfähigkeit G .

$$\text{Gleichung 2-15} \quad G = \frac{I}{R} \quad [\text{S}]$$

Die Leitfähigkeit G wird bestimmt durch intrinsische Eigenschaften der ionischen Lösung. Einflussnehmende Größen sind hierbei die Equivalentleitfähigkeiten λ_+ und λ_- der einzelnen Ionen sowie deren Konzentration c .

$$\text{Gleichung 2-16} \quad G = \frac{(\lambda_+ + \lambda_-) \cdot c}{10^{-3} \cdot K}$$

Die Zellkonstante K ist definiert als der Quotient aus der Fläche der Elektroden in cm^2 und deren Abstand zueinander in cm .

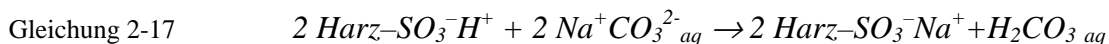
Die Equivalentleitfähigkeit beschreibt die Tatsache, dass beispielsweise ein H^+ -Ion einen wesentlich höheren Beitrag zur Leitfähigkeit liefert als ein Na^+ -Ion. Demnach lassen sich H^+ -Ionen empfindlicher detektieren als Na^+ -Ionen.

Der in Abbildung 2-5 dargestellte Aufbau einer Leitfähigkeitsmesszelle ist rein schematisch. Um eine weitere Verbreiterung der chromatographischen Banden entgegenzuwirken, werden Zweielektroden-Durchflusszellen mit kleinem Innenvolumen eingesetzt.

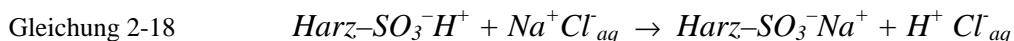
2.3.2.2 Suppressierte Leitfähigkeitsdetektion

Eluenten für die Ionenchromatographie bestehen aus Elektrolytlösungen mit einem erheblichen Maß an Eigenleitfähigkeit. Dieses Untergrundsignal limitiert die Nachweisgrenze des Verfahrens. Die Aufgabe des Suppressors ist es, den Leitfähigkeitsanteil zu unterdrücken, der vom Eluenten herrührt. Suppressierte Leitfähigkeitsdetektion eignet sich nur für Eluentensysteme, bei denen die Leitfähigkeit des Eluenten durch chemische Reaktion herabgesetzt werden kann.

In einem Suppressor werden Elutionen in eine schwächer dissoziierte, weniger leitende Form überführt, bevor sie in die Leitfähigkeitsmesszelle gelangen. Dieser Vorgang soll anhand eines Carbonat-Eluenten, der eine H^+ beladene Suppressorsäule passiert, veranschaulicht werden.



Des Weiteren werden Analyt-Anionen in ihre korrespondierende, gut leitende Säure überführt:



Somit gelangt gut leitende Mineralsäure der Analyt-Anionen, in Gegenwart schwach leitender Kohlensäure der Eluent-Anionen, in die Leitfähigkeitsmesszelle, was neben der Herabsetzung der Nachweisgrenze zusätzlich die Empfindlichkeit erhöht.

Der geschilderte Prozess kann technisch unterschiedlich realisiert werden.

Säulensuppressoren

Ein Säulensuppressor für die Anionenchromatographie besteht aus einem stark sauren Kationenaustauscher, der mit Eluent- und Analyt-Anionen gemäß Gleichung 2-17 und Gleichung 2-18 reagiert. Nach gewisser Zeit sind alle Protonen des Suppressors verbraucht, weshalb das System periodisch regeneriert werden muss. Das gesamte Suppressorsystem besteht aus drei identischen Kationenaustauschersäulen, die in einer revolvertrommelähnlichen Konstruktion vor dem Detektor positioniert sind^[15]. Dabei steht eine Säule im Eluentenstrom und führt die chemische Suppression aus. Eine zweite wird simultan mit einer verdünnten Säure regeneriert, während die dritte mit Wasser gespült wird, um überschüssige Protonen zu entfernen.

Ist die Kapazität der Suppressorsäule erschöpft, wird durch eine Rotation der Revolvertrommel um 120° eine frisch regenerierte und gespülte Austauschersäule in den Eluentenstrom gebracht. Die erschöpfte Säule wird auf die Regenerationsposition bewegt. Somit wird eine quasi-kontinuierliche Suppression ermöglicht.

Membransuppressoren

Hohlfasermembran und Mikromembransuppressoren arbeiten kontinuierlich und funktionieren nach einem gemeinsamen Prinzip. Der Eluent passiert eine für Kationen durchlässige Membran. Auf der Gegenseite dieser Membran fließt die Regenerationslösung in entgegen gesetzter Strömungsrichtung. Protonen passieren die Membran und überführen die Eluent-Anionen in deren konjugierte Säure. Die Gegen-Ionen der Eluent-Anionen wandern in die Regenerationslösung.

Hohlfaser- und Mikromembransuppressoren unterscheiden sich lediglich in der Konstruktionsweise der Membran. Bei ersterwähnten besteht die Membran aus einer vom Eluenten durchströmten dünnen Kapillare. Der Regenerant fließt in einem koaxial um die Kapillare angeordneten Rohr.

Die Membran eines Mikromembransuppressors besteht aus einer dünnen Folie, die sich zwischen zwei gitterförmigen Kanalsystemen befindet. Eines dieser Gitter wird vom Eluenten durchströmt, während das gegenüberliegende Gitter den Regeneranten liefert. Zweckmäßigerweise wird das Eluenten-Gitter sandwichartig von zwei Membranen und zwei Regeneranten-Gittern umschlossen.

Elektrochemische Suppressoren

Die bisher vorgestellten Suppressionsverfahren bedienen sich alle einer Mineralsäurelösung, als Protonenquelle für die Suppressionsreaktion. Bei elektrochemischen Suppressoren werden die notwendigen Protonen durch Elektrolyse des Eluenten erzeugt. Dieser Suppressor besteht aus einer mit Kationenaustauscher gefüllten Zelle. Orthogonal zur Flussrichtung des Eluenten sind zwei poröse Platinelektroden angebracht an die eine Spannung angelegt wird. Die durch die Elektrolyse von Wasser entstehenden Protonen regenerieren permanent den Kationenaustauscher, so dass dieser nicht erschöpft wird^[16].

2.3.2.3 Amperometrische Detektion

Waren Elektrodenreaktionen bei der Leitfähigkeitsdetektion unerwünscht, so sind sie für die amperometrische Detektion zwingend notwendig, weshalb diese Detektionsart nur für bestimmte Analyten geeignet ist.

In einer Durchflusszelle wird zwischen einer Arbeitselektrode und einer Hilfselektrode eine Spannung angelegt, die höher als das Standardelektrodenpotential der zu detektierenden Spezies liegt. Passiert die betreffende Spezies die Durchflusszelle, findet eine Elektrodenreaktion in Form einer Oxidation oder Reduktion statt. Die an der Arbeitselektrode abgegebenen oder aufgenommenen Elektronen können als Elektrodenstrom zwischen Arbeits- und Hilfselektrode mit Hilfe eines Amperemeters registriert werden.

Eine Referenzelektrode ist zur Einstellung des notwendigen Potentials notwendig.

Diese elektrochemische Detektionsart verfügt über eine wesentlich höhere Selektivität gegenüber oxidier- oder reduzierbaren Ionen, die wenig dissoziiert sind. Sie eignet sich zum Beispiel zur Detektion von Zuckern.

2.3.2.4 Potentiometrische Detektion

Mit dieser Detektionsart können Analyten durch den Einsatz von ionenselektiven Elektroden mit teilweise sehr hoher Selektivität nachgewiesen werden. In der Praxis ist die Anwendung dieser Variante, bedingt durch die bisher zu geringe Zuverlässigkeit der Sensoren, auf einige Spezialfälle beschränkt.

2.3.2.5 Photometrische Detektionsarten

Die in der HPLC dominierende UV/VIS-Detektion ist in der IC von untergeordneter Bedeutung. Voraussetzung für Absorption von Licht sind chromophore Gruppen im Analyt-Molekül. Dies ist bei den meisten organischen Verbindungen gewährleistet, was diesen

Detektor als universelles Nachweisinstrument bei der Trennung von organischen Substanzen hervorhebt. Von den einfachen anorganischen Ionen können jedoch nur Analyten wie Nitrat, Bromid oder Iodid Wellenlängen im UV/VIS Bereich absorbieren, während Fluorid, Sulfat und Phosphat nur indirekt nachweisbar sind.

Viele Kationen absorbieren überhaupt nicht, können jedoch durch Nachsäulenderivatisierung mit chelatisierenden Reagenzien zu farbigen Komplexen umgewandelt werden.

Die Fluoreszenzdetektion findet in der Ionenchromatographie nur für einige Spezialfälle (z.B. Ce^{3+}) direkte Anwendung. Dennoch sei darauf hingewiesen, dass mittels Nachsäulenderivatisierung einige Kationen in fluoreszenzaktive Komplexe überführt werden können, die mit dieser Methode sehr empfindlich nachweisbar sind.

2.3.2.6 Kopplungstechniken

Seit einigen Jahren werden als Detektor für Chromatographiesysteme eigenständige Analyseverfahren eingesetzt. In der Gaschromatographie hat sich die Kopplung des Gaschromatographen mit einem Massenspektrometer (GC-MS) etabliert.

Die Kopplung eines Flüssigchromatographiesystems mit einem Massenspektrometer bereitet aufgrund der sehr klein dimensionierten Probenmenge, die in das Vakuum des MS überführt werden muss, größere Probleme.

Eine Möglichkeit stellt die Atomisierung des Eluats in einem induktiv gekoppelten Plasma (ICP) dar. Die Detektion kann entweder über die emittierten Spektrallinien (ICP-AES) oder die entstehenden Ionisationsprodukte (ICP-MS) erfolgen. Kopplungstechniken finden beispielsweise in Speziierungsanalysen Anwendung^[17, 18].

2.3.3 Trennmechanismen

Je nach Art der zwischen stationärer und mobiler Phase stattfindenden physikalisch-chemischen Wechselwirkung kann die HPLC nach folgenden Trennmechanismen klassifiziert werden.

- Adsorption
- Verteilung
- Größenausschluss
- Affinität
- Ionenaustausch
- Ionenpaarbildung
- Ionenausschluss

Wie aus den Bezeichnungen hervorgeht, sind die letzten drei Trennmechanismen in die Ionenchromatographie einzugliedern.

2.3.3.1 Ionenaustauschchromatographie (Ion-Exchange-Chromatography, IC)

Der Trennmechanismus der IC beruht auf einer reversiblen, chemischen Reaktion des in der mobilen Phase gelösten Analyten A mit einer funktionellen Gruppe auf der stationären Phase^[19]. Als Analyten für die IC finden anorganische und organische Substanzen mit ionischem Charakter Anwendung.

Handelt es sich bei dem Analyten um ein Kation, fungiert ein anionisches Zentrum (z. B. eine Sulfonsäuregruppe) der stationären Phase als aktives Zentrum. Dieses kann über Coulomb'sche Wechselwirkungen das Kation an sich binden (Ionenbindung). Dieser Prozess steht mit der Reaktion eines Eluent-Ions E^- permanent in Konkurrenz. Der sich einstellende Gleichgewichtszustand ist abhängig von der Affinität der beteiligten Ionen zur funktionellen Gruppe der stationären Phase.

Besitzt das Analyt-Ion eine negative Ladung, so eignen sich positiv geladene Gruppen (quartäre Ammoniumgruppen) als Reaktionspartner. Dieser Austauschprozess wird in Abbildung 2-7 exemplarisch dargestellt.

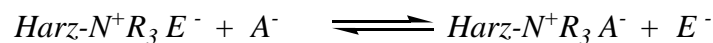


Abbildung 2-6: Gleichgewichtsreaktion an einem Ionentauscher mit quartären Ammonium-Ionen

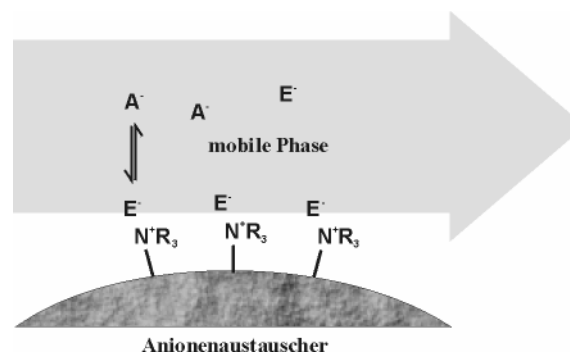


Abbildung 2-7: Prinzip des Ionenaustauschs

Die für den Gleichgewichtsprozess charakteristische Konstante K_I wird als Selektivitätskoeffizient bezeichnet und stellt sich für obige Reaktion folgendermaßen dar.

Gleichung 2-19

$$K_{A,E} = \frac{[\text{Harz} - \text{N}^+\text{R}_3\text{A}^-] \cdot [\text{E}^-]}{[\text{Harz} - \text{N}^+\text{R}_3\text{E}^-] \cdot [\text{A}^-]} = \frac{[\text{A}^-]_s \cdot [\text{E}^-]_m}{[\text{E}^-]_s \cdot [\text{A}^-]_m}$$

Eine Mischung bestehend aus Analyt A und Analyt B ist in seine Komponenten trennbar, wenn sich beide Analyten in ihrer Affinität zur stationären Phase unterscheiden. Die Trennung erfolgt nach Ladung und Hydratisierung der Ionen: Einfach geladene Ionen eluieren vor den mehrfach geladenen. Ionen mit hoher Ladungsdichte bilden eine ausgedehnte Hydrathülle und treten weniger stark in Wechselwirkung mit der stationären Phase als gut polarisierbare Ionen und eluieren deshalb früher.

2.3.3.2 Ionenpaarchromatographie (Ion-Interaction-Chromatography, IIC)

Als stationäre Phase für die Ionenpaarchromatographie werden Umkehrphasen- Materialien (RP, reversed Phase) eingesetzt. Der Eluent enthält ein Ionenpaarreagenz, welches meist ein kationisches bzw. anionisches Tensid darstellt. Strömt der Eluent durch die Säule, orientieren sich die hydrophoben Enden des Ionenpaarreagenzes in Richtung des RP-Materials und treten mit ihm in Wechselwirkung. Der polare Teil des Moleküls dient danach als aktives Zentrum für den Ionenaustausch.

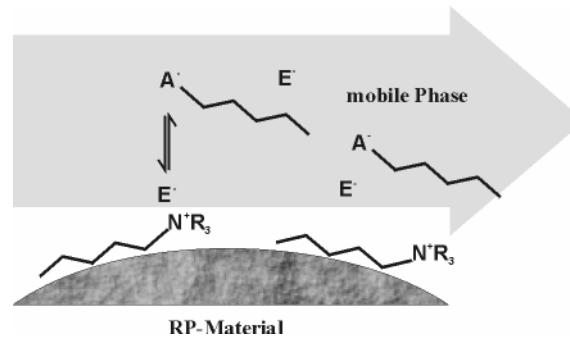


Abbildung 2-8: Prinzip der Ionenpaarchromatographie

Eine andere Modellvorstellung lässt das Ionenpaarreagenz mit den Molekülen der Probenkomponenten reagieren. Dadurch entstehen ungeladene Komplexe, die an einem RP-Material retardiert werden.

2.3.3.3 Ionenausschlusschromatographie (Ion-Exclusion-Chromatography, IEC)

Das Trennmateriale in der IEC besteht meist aus hochkapazitiven, sulfonierten Kationenaustauschern. Als Eluent werden wässrige Mineralsäurelösungen eingesetzt. Um die protonierte Form des Austauscherharzes bildet sich eine Hydrathülle, die durch die modellhafte Donnan-Membran begrenzt wird. Diese ist permeabel für ungeladene, nicht dissoziierte Moleküle, welche deshalb längere Zeit auf der Phase verbringen als geladene Substanzen.

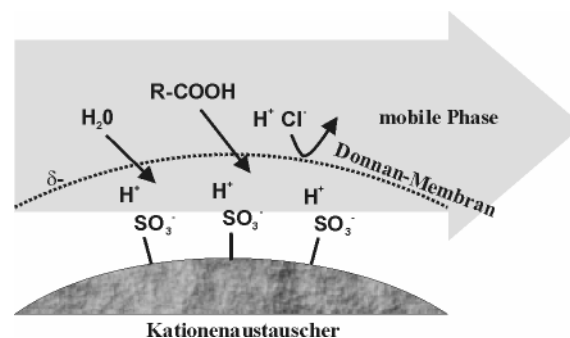


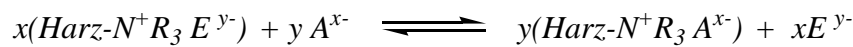
Abbildung 2-9: Prinzip der Ionenausschlusschromatographie

Als Analyten für diese Methode eignen sich Carbonsäuren, die in ihrer protonierten Form größtenteils undissoziiert vorliegen. Sie können die Donnan-Membran passieren und an der stationären Phase retardiert werden. Ionische Verbindungen werden ausgeschlossen und eluieren zuerst, gefolgt von Carbonsäuren in der Reihenfolge abnehmender Säurestärke.

2.3.4 Retentionsmodell für die Ionenaustauschchromatographie

Ergänzend zu dem in Abschnitt 2.3.3.1 erläuterten Trennmechanismus für die Ionenaustauschchromatographie gibt es ein Retentionsmodell, welches hier näher erläutert werden soll.

Formuliert man eine allgemeine Gleichung für ein Analyt-Anion A^{x-} , welches in Konkurrenz mit einem Eluent-Anion E^{y-} an der stationären Phase steht, kann man für das vorliegende Gleichgewicht folgende Reaktion formulieren.



oder

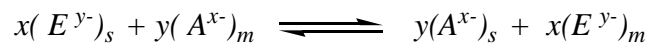


Abbildung 2-10: Gleichgewichtsreaktion zwischen Analyt-Anion A^{x-} und Eluent-Anion E^{y-} an einer stationären Phase

Daraus ergibt sich für den Selektivitätskoeffizienten $K_{A,E}$

$$\text{Gleichung 2-20} \quad K_{A,E} = \frac{[A^{x-}]_s^y \cdot [E^{y-}]_m^x}{[E^{x-}]_s^y \cdot [A^{y-}]_m^x}$$

Der Inhalt der eckigen Klammern repräsentiert die Aktivität der jeweiligen Spezies. Da in der Ionenchromatographie stark verdünnte wässrige Elektrolytlösungen als mobile Phase eingesetzt werden, wird auf die Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten verzichtet.

Der Verteilungskoeffizient für Analyt A stellt sich gemäß Gleichung 2-1 folgendermaßen dar.

$$\text{Gleichung 2-21} \quad D_A = \frac{[A^{x-}]_s}{[A^{x-}]_m}$$

Der Verteilungskoeffizient ist mit dem Kapazitätsfaktor k_A' durch folgende Beziehung verknüpft,

$$\text{Gleichung 2-22} \quad k_A' = D_A \frac{m_s}{V_m}$$

wobei m_s die Masse der stationären Phase und V_m das Volumen der mobilen Phase darstellen.

Die Kombination von Gleichung 2-15 und Gleichung 2-16 ergibt:

$$\text{Gleichung 2-23} \quad \frac{[A^{x-}]_s}{[A^{x-}]_m} = k_A' \frac{V_m}{m_s}$$

Durch Einsetzen dieser Beziehung in Gleichung 2-14 erhält man:

$$\text{Gleichung 2-24} \quad K_{A,E} = \left(k_A' \frac{V_m}{m_s} \right)^y \left(\frac{[E^{y-}]_m}{[E^{y-}]_s} \right)^x$$

Setzt man voraus, dass das Eluent-Anion E^{y-} eine Anzahl von y Austauschgruppen auf der stationären Phase besetzt, so stellt sich die Austauschkapazität Q der Säule wie folgt dar:

$$\text{Gleichung 2-25} \quad [E^{y-}]_s = \frac{Q}{y}$$

Gleichung 2-24 wird dann zu:

$$\text{Gleichung 2-26} \quad K_{A,E} = \left(k_A' \frac{V_m}{m_s} \right)^y \left(\frac{Q}{y} \right)^{-x} [E^{y-}]_m^x$$

Durch Umformung ergibt sich:

$$\text{Gleichung 2-27} \quad k_A' = \frac{m_s}{V_m} (K_{A,E})^{\frac{1}{y}} \left(\frac{Q}{y} \right)^{\frac{x}{y}} [E^{y-}]_m^{-\frac{x}{y}}$$

Die logarithmierte Form sieht demnach wie folgt aus:

$$\text{Gleichung 2-28} \quad \log k_A' = \frac{1}{y} \log K_{A,E} + \frac{x}{y} \log \frac{Q}{y} + \log \frac{m_s}{V_m} - \frac{x}{y} \log [E^{y-}]_m$$

Für die Ionenchromatographie ist diese Gleichung von außerordentlich großer Bedeutung. Sie stellt eine Beziehung zwischen dem Kapazitätsfaktor und messbaren Säulen- und Eluentenparametern her.

Führt man ein Experiment durch, bei dem nur die Konzentration des Eluent-Anions variiert wird, können $K_{A,E}$, Q , m_s , und V_m in eine Konstante C_I zusammengefasst werden. Daraus ergibt sich:

$$\text{Gleichung 2-29} \quad \log k_A' = C_I - \frac{x}{y} \log [E^{y-}]_m$$

Formuliert man die Gleichgewichtskonstante für ein weiteres Analyt-Anion B^{z-} , lässt sich in gleicher Weise ein Ausdruck für den Kapazitätsfaktor k_B' ableiten, wie es in Gleichung 2-16 für k_A' bereits durchgeführt wurde.

Ausgehend vom Selektivitätskoeffizienten α lässt sich durch eine Reihe von Substitutions- und Umformungsschritten eine weitere bedeutsame Gleichung für die Ionenchromatographie formulieren.

$$\text{Gleichung 2-30} \quad \alpha_{A,B} = \frac{k_A'}{k_B'} = \frac{[A^{x-}]_s \cdot [B^{z-}]_m}{[A^{x-}]_m \cdot [B^{z-}]_s}$$

$$\text{Gleichung 2-31} \quad \log \alpha_{A,B} = \frac{I}{z} \log K_{A,B} + \frac{x-z}{z} \log \left(\frac{k_B' V_m}{m_s} \right)$$

Haben die beiden Analyt-Anionen die gleiche Ladung, vereinfacht sich obige Gleichung zu:

$$\text{Gleichung 2-32} \quad \log \alpha_{A,B} = \frac{I}{z} \log K_{A,B}$$

Mit Hilfe der Gleichung 2-28, Gleichung 2-29 und Gleichung 2-32 lassen sich folgende Voraussagen über ein chromatographisches System bei der Anwesenheit von nur einem Konkurrenz-Anion treffen:

Eluiert man ein Analyt-Anion A^{x-} mit einem Konkurrenz bzw. Eluent-Anion E^{y-} , so wird der Kapazitätsfaktor k_A' gemäß Gleichung 2-28 von dem Selektivitätskoeffizienten $K_{A,E}$, von der Austauschkapazität der Säule Q , dem Verhältnis von stationärer zu mobiler Phase m_s/V_m und von der Konzentration des Konkurrenz-Anions $[E^{y-}]_m$ im Eluent beeinflusst. Eine Erhöhung von $K_{A,E}$, Q und m_s/V_m führt zu einer Steigerung des Kapazitätsfaktors, wohingegen höhere Eluentenkonzentrationen $[E^{y-}]_m$ den Kapazitätsfaktor k_A' verringern.

Erhöhung der Ladung des Eluent-Anions führt zur Verringerung von k_A' , während eine Erhöhung der Analyt-Anionen-Ladung zu höheren k_A' führt.

Aus Gleichung 2-29 geht hervor, dass man bei einer Auftragung von $\log k_A'$ gegen $\log [E^{y-}]_m$ eine Gerade mit der Steigung $-x/y$ und dem Achsenabschnitt C_I erhält.

Der Selektivitätsfaktor $\alpha_{A,B}$ für zwei unterschiedliche Analyt-Anionen mit gleicher Ladung hängt nur vom Selektivitätskoeffizient $K_{A,B}$ und von der Ladung der Analyt-Anionen ab. Bei konstanten $K_{A,B}$ bleibt $\alpha_{A,B}$ unabhängig von Ladung, Konzentration und Typ des Konkurrenz-Anions (Gleichung 2-32).

Tragen zwei Analyt-Anionen unterschiedliche Ladungen, hängt $\alpha_{A,B}$ von dem Kapazitätsfaktor eines der Analyt-Anionen ab. Der Kapazitätsfaktor wird, wie in den beiden ersten Punkten beschrieben, beeinflusst.

Das dargestellte Modell bezieht sich auf Elutionssysteme mit nur einem Eluent-Anion. In der Praxis finden jedoch oftmals Elutionssysteme mit mehreren vorliegenden Spezies Anwendung. Exemplarisch seien an dieser Stelle Hydrogencarbonat-Carbonat sowie Dihydrogenphosphat-Hydrogenphosphat-Phosphat-Eluenten mit pH-Wert-abhängiger Speziesverteilung erwähnt. Hier lassen sich die Zusammenhänge zwischen Retentionsfaktor k' und der Eluentenkonzentration nicht durch einfache log-log-Beziehung darstellen.

Aus diesem Grund wurden Modellvorstellungen für polyanionische Elutionssysteme entwickelt, die hier erwähnt aber nicht weiter vertieft werden.

- Modell des dominanten Gleichgewichtes
- Modell der effektiven Ladung
- Modell der vielfachen Eluentspezies ^[20]

3 Stationäre Phasen für die Ionenchromatographie

Gemäß ihrem Aufbau können Säulenmaterialien für die Ionenchromatographie folgendermaßen klassifiziert werden^[11].

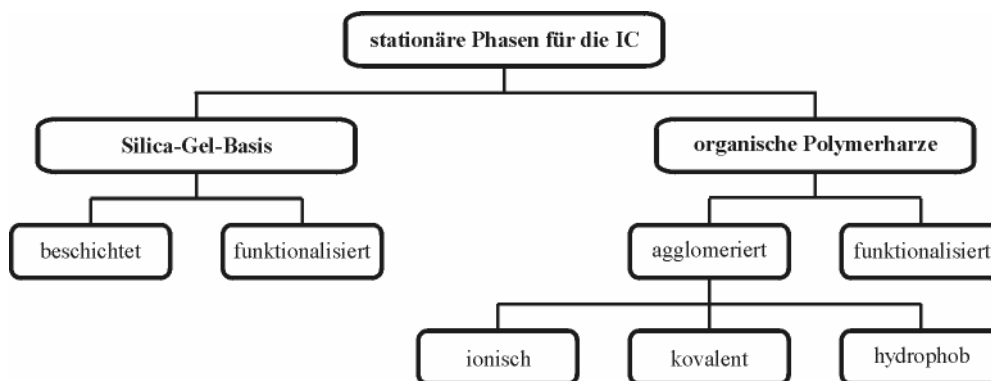


Abbildung 3-1: Klassifizierung von stationären Phasen für die Ionenchromatographie

Die am weitesten verbreiteten Vertreter sind die organischen Polymerharze, gefolgt von den funktionalisierten Silica-Gelen. In einigen Ausnahmefällen werden auch anorganische Salze, Zeolithe und Cellulosederivate eingesetzt. Weiter Einteilungen können nach der Säulenkapazität oder nach der Porenstruktur und Quervernetzungsgrad erfolgen.

Die Thematik dieser Arbeit bezieht sich ausschließlich auf organische Polymerharze mit ionisch agglomerierten Latexpartikeln.

3.1 Oberflächenfunktionalisierte Polymerharze

Oberflächenfunktionalisierte Polymerharze für die Anionenchromatographie bestehen aus überwiegend porösen sphärischen Polymerpartikeln, die auf ihrer Oberfläche meist quartäre Ammonium-Ionen als Austauschfunktion gebunden haben. Häufigste Vertreter sind Materialien auf Styrol-Basis wie Polystyrol-Divinylbenzol (PS-DVB), Ethylvinylbenzol-Divinylbenzol (EVB-DVB) Copolymere. Daneben existieren Polymethacrylate sowie Polyvinyl-Polymere. Der mittlere Partikeldurchmesser dieser Materialien liegt zwischen 5 und 12 μm .

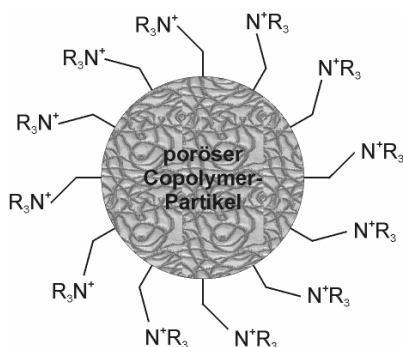


Abbildung 3-2: schematische Darstellung eines oberflächenfunktionalisierten Ionenaustauschers

Die Fixierung der funktionellen Gruppen für den Anionen-Austausch an Harzen mit Styrol-ähnlichem Aufbau kann durch eine 2-stufige Synthese erfolgen.

Die aromatischen Strukturelemente ermöglichen elektrophile Substitutionsreaktionen (S_E -Reaktion), die in der organischen Chemie vielfach Anwendung finden. Folgende Reaktionen sind seit längerer Zeit etabliert und verlaufen mechanistisch gemäß der Friedel-Crafts-Alkylierung^[21].

- Chloromethylierung mit α -Halogenethern
- Chloromethylierung nach Fritz et al.
- Chloromethylierung nach Hauptmann et al.
- Alkylierung mit Dihalogenalkanen
- Alkylierung mit ω -Bromalkenen
- Alkylierung mit ω -Bromcarbonsäurechloriden

Das an einem Alkylspacer lokalisierte Halogen kann im 2. Schritt durch eine nukleophile Substitutionsreaktion (S_N -Reaktion) mit einem tertiären Amin in ein quartäres Ammonium-Ion überführt werden.

Bei Methacrylaten werden für Funktionalisierungsreaktionen präfunktionelle Gruppen, die vom Monomer geliefert werden, modifiziert. Meist handelt es sich um Hydroxyl- und Epoxidgruppen, die in ein oder mehrstufigen Reaktionen in eine Austauschergruppe umgewandelt werden^[22].

3.2 Agglomerierte Ionenaustauscher

Dieser Austauschertyp zeigt einen Aufbau aus zwei Komponenten: Er besteht aus einem meist hochquervernetzten Polymersubstrat mit einer Partikelgröße von 4-12 μm . Auf der Oberfläche des Substrats wird der eigentliche Anionenaustauscher in Form eines wesentlich kleineren Latexpartikels ($< 0.5 \mu\text{m}$) entweder elektrostatisch, hydrophob oder kovalent gebunden. Die Latexpartikel tragen die Austauschergruppe und besitzen einen hohen Funktionalisierungsgrad. Man erhält sie durch Emulsionspolymerisation mit anschließender Funktionalisierung, wie in den Abschnitten 5.1 und 7 beschrieben wird. Trotz einer hohen Austauscherdichte auf dem Latexpartikel ist die Kapazität des agglomerierten Austauschers

niedrig. Die Latexpartikel sind auf der Oberfläche des Substrats fixiert und beanspruchen aufgrund ihrer geringen Größe nur einen geringen Raumanteil in der Säule, wodurch sich Ionenaustauschkapazitäten von meist < 0.2 mEq/g ergeben.

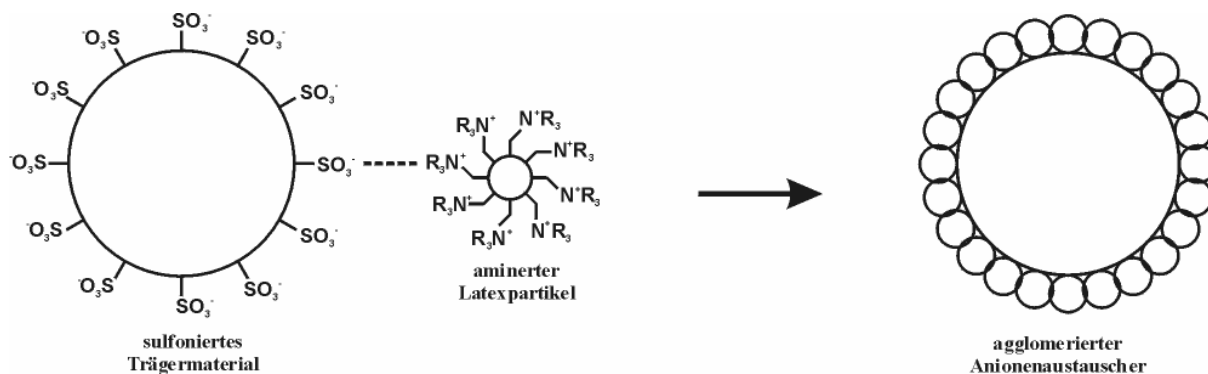


Abbildung 3-3: schematische Darstellung eines agglomerierten Ionenaustauschers: Elektrostatische Fixierung eines aminierten Latexpartikels auf der Oberfläche eines sulfonierten Trägermaterials

Dieser Materialtyp zeichnet sich durch seine hohe Trennleistung aus. Bedingt durch den Aufbau müssen Analyten nur kurze Diffusionswege zwischen mobiler und stationärer Phase zurücklegen. Um zu einer Austauschergruppe zu gelangen müssen sie nicht in die tiefere Porenstruktur des Materials eindringen, sondern treten nahe an der Oberfläche des Partikels in Wechselwirkung mit der Austauschergruppe, was sich durch geringe Bandenverbreiterung bemerkbar macht.

Säulen dieses Typs werden von Dionex in unterschiedlichen Ausführungen der IonPac Serie zur Lösung verschiedenster Trennprobleme angeboten^[23]. Neben universell einsetzbare Säulen (AS4-AC) existieren Phasen zur Trennung besonderer Substanzklassen wie polarisierbare Anionen (AS16), multivalente Anionen (AS7) und Oxohalogenide (AS9-SC und AS9-HC, AS12-A) oder Säulen zur Trennung spezieller Analytpaare (Carbopac PA1, AS10) und zur Gradientenelution (AS11 und AS11-HC, AS17).

Die Partikeldurchmesser dieser agglomerierten Austauscher liegen in einem Bereich zwischen 8 und 13 μm . Für den Latex sind Größen zwischen 65 und 350 nm angegeben bei Quervernetzungsgraden von 0.2 bis 20 % (w/w).

Die separate Herstellung des Latex ermöglicht es, Modifizierungen am Material durchzuführen, die neben der Natur des eingesetzten Monomers für die Trenncharakteristik der fertigen Säulen von entscheidender Bedeutung sein können. Die Selektivität dieser Materialien kann durch den Einsatz von Aminen mit unterschiedlicher Struktur und durch Veränderung des Quervernetzungsgrades beeinflusst werden.

3.3 Kapazität von Ionenaustauschern

Die Austauschkapazität gibt an, wie viele funktionelle Gruppen der stationären Phase für Ionenaustauschreaktionen zu Verfügung stehen und stellt ein zentrales Charakteristikum für Ionenaustauscher dar. Man teilt Säulenmaterialien nach ihrer Kapazität in folgende Klassen ein.

Tabelle 3-1: Einteilung von Ionenaustauschharzen in Abhängigkeit von ihrer Austauschkapazität

Klassifizierung	Austauschkapazität Q [$\mu\text{mol/g}_{\text{Polymerharz}}$]
niederkapazitiv	< 100
mittelkapazitiv	100 – 200
hochkapazitiv	> 200

Hochkapazitive Materialien werden hauptsächlich in der Kationenchromatographie verwendet. In der Anionenchromatographie sind sie von geringerer Bedeutung, da die Elution der Analyten nur mit stark ionischen Lösungen erfolgen kann. Dies limitiert die Anwendbarkeit der Leitfähigkeitsdetektion. Aus diesem Grund findet man in der Anionenchromatographie vornehmlich stationäre Phasen mit niedriger Austauschkapazität.

Die Bestimmung der Austauschkapazität kann auf folgende Arten erfolgen:

- Verdrängungsverfahren mit anschließender Titration
- Elementaranalyse
- Vergleichende Retentionszeitmessung

Verdrängungsverfahren beruhen darauf, dass eine Salzlösung durch die Säule gefördert wird, und die Anionen alle zugänglichen Austauschergruppen belegen. Nach dem Spülen der stationären Phase mit Wasser werden die angelagerten Anionen mit einem Konkurrenz-Anion verdrängt und die Menge der eluierten Anionen bestimmt. In der Praxis belädt man die Säule mit einer Chlorid-Lösung und eluiert nach dem Auswaschen der Chlorid-Reste mit Wasser mit einer Nitratlösung. Der Chloridgehalt im Eluat kann über eine potentiometrische Fällungstitration mit Silbernitratlösung bestimmt werden.

Die Elementaranalyse liefert den Massenanteil des Stickstoffs im Polymer. Beispielsweise hat ein Polymer mit einem Stickstoffanteil von 1 % (w/w) eine theoretische Austauschkapazität von $714 \mu\text{mol/g}_{\text{Polymerharz}}$, wenn man davon ausgeht, dass der gesamte Stickstoff von den Austauschgruppen stammt.

Die Kapazitätsbestimmung durch den Vergleich von Retentionszeiten bzw. Kapazitätsfaktoren ist durch eine externe Kalibration möglich. Dies setzt voraus, dass eine Reihe von Säulen mit unterschiedlicher Kapazität existiert. Trägt man die experimentell bestimmte Austauschkapazität dieser Säulen gegen die Kapazitätsfaktoren auf, lässt sich diese Abhängigkeit in Form eines Diagramms oder einer Funktion darstellen. Zur Kapazitätsbestimmung einer unbekanntenen Säule ist es ausreichend, den Kapazitätsfaktor eines

Analyten in einem Chromatogramm zu bestimmen und diesen mit der entwickelten Funktion zu korrelieren. Das Verfahren dient zum schnellen Abschätzen der Austauschkapazität und sollte nur an Säulen angewendet werden, die sich in ihrem Aufbau ähnlich sind.

Alle drei Varianten werden unterschiedliche Ergebnisse liefern, da sie auf verschiedenen Prinzipien beruhen. Als Gemeinsamkeit weisen die Verfahren auf, dass sie lediglich die Gesamtkapazität des Austauschers ermitteln und keine Aussage über die Dichte oder Verteilung der funktionellen Gruppen auf der stationären Phase liefern. Die lokale Ladungsdichte der stationären Phase ist insofern von Bedeutung, als dass sie sich bei oberflächenfunktionalisierten und agglomerierten Ionenaustauschern stark unterscheidet. Oberflächenfunktionalisierte Materialien tragen nicht nur funktionelle Gruppen am äußeren Rand des Partikels. Aus diesem Grund ist die schematische Darstellung in Abbildung 3-2 in diesem Zusammenhang als nicht richtig zu bezeichnen. Bedingt durch die Porenstruktur und die große Oberfläche existieren funktionelle Gruppen auch im Innern des Partikels. Somit ist die Kapazität über das gesamte Volumen des Partikels verteilt.

Der Aufbau von agglomerierten Ionenaustauschern bewirkt eine andere Verteilung der Kapazität. Die funktionalisierten Latexpartikel befinden sich auf der Oberfläche des Trägermaterials. Auf diese Weise ist es unwahrscheinlich, dass funktionelle Gruppen im Innern des Partikels anzutreffen sind. Die Kapazität ist hier auf der Kugeloberfläche des Partikels verteilt. Da die Latexpartikel ihrerseits hohe Austauschkapazitäten besitzen, entsteht hier eine höhere Ladungsdichte als bei oberflächenfunktionalisierten Ionenaustauschern. Aus diesem Grund beobachtet man signifikante Unterschiede der Trenneigenschaften beider Austauschertypen. Zum Beispiel eluiert Bromat bei oberflächenfunktionalisierten Phasen nach, bei agglomerierten Phasen vor Chlorid^[19].

4 Herstellung von agglomerierten Ionenaustauschern

4.1 Prinzipieller Aufbau

Agglomerierte Ionenaustauscher bestehen, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, aus zwei Komponenten: dem Trägermaterial und dem Latex.

Das Trägermaterial ist der erste wesentliche Bestandteil eines Latex-Ionenaustauschers. Für den Einsatz in der Ionenchromatographie muss es folgenden Ansprüchen genügen:

- chemische und mechanische Stabilität
- sphärische Partikel mit Durchmesser im μm Bereich
- enge Partikelgrößenverteilung
- Porosität
- Möglichkeit zur Fixierung von Latexpartikeln (Funktionalisierbarkeit)

Polymerpartikel auf Styrol-Basis können diese Voraussetzungen erfüllen: Das polymere Netzwerk bleibt in einem weiten pH-Wert-Bereich stabil und ist somit resistent gegen saure und basische Eluenten. Ein hoher Quervernetzungsanteil sorgt für eine hohe Druckstabilität und unproblematisches Quellverhalten. Die Partikelsynthese mittels Zwei-Schritt-Quellverfahren nach Ugelstad ermöglicht die Herstellung sphärischer Partikel im angestrebten Größenbereich und erzielt enge Größenverteilungen. Der Einsatz eines geeigneten Verdünners verleiht dem Material Porosität, was direkten Einfluss auf den Umsetzungsgrad einer anschließenden Funktionalisierungsreaktion hat.

Die aromatischen Struktureinheiten erlauben eine Funktionalisierung des Materials durch chemische Reaktionen, wie sie in Abschnitt 7 und 3.1 beschrieben sind.

Zur Darstellung eines agglomerierten Ionenaustauschers müssen Latexpartikel auf der Oberfläche des Trägermaterials fixiert werden. Dies kann auf folgenden Wegen erreicht werden:

- elektrostatisch
- kovalent
- hydrophob

Verwendet man Anionenaustauscher als Latexpartikel, bietet sich eine elektrostatische Bindung zwischen den positiv geladenen funktionellen Gruppen des Latex mit negativ geladenen Struktureinheiten am Trägermaterial an. Durch Coulomb-Wechselwirkung wird der Latexpartikel auf der Oberfläche des Trägermaterials fixiert.

Die Etablierung von Kationenaustauschgruppen auf einem PS-DVB Copolymer ist durch das Einfügen saurer Sulfonatgruppen möglich.

Latex ist eine Sammelbezeichnung für stabile Dispersionen von kleinen, fein verteilten Polymerpartikeln in meist wässrigem Medium. Die Bezeichnung leitet sich ab aus dem Saft des Latexbaums. Dieser besteht aus einer feinen Dispersion des Naturkautschuks in Wasser und wird als Latexmilch bezeichnet.

Der Latex stellt neben dem Grundmaterial den zweiten wesentlichen Bestandteil eines agglomerierten Ionenaustauschers dar. Um für den Einsatz in der Ionenchromatographie geeignet zu sein, muss er folgende Voraussetzungen erfüllen:

- sphärische Teilchen
- Teilchendurchmesser im nm Bereich (50 – 400 nm)
- enge Größenverteilung
- Funktionalisierbarkeit
- Ausreichend hohe mechanische und strukturelle Stabilität
- hohe chemische Stabilität

Die Synthese des Latex erfolgt durch Emulsionspolymerisation unter Einsatz von präfunktionellen Monomeren, die in einer nachfolgenden Funktionalisierungsreaktion zu Anionenaustauschern umgesetzt werden.

Abbildung 4-1 stellt schematisch den allgemeinen Herstellungsvorgang von agglomerierten Ionenaustauschern dar, wie er im Rahmen dieser Arbeit vollzogen wurde. Durch Emulsionspolymerisation wird ein präfunktioneller Latexpartikel synthetisiert, der anschließend durch eine ein- oder mehrstufige Funktionalisierungsreaktion in einen Anionenaustauscher überführt wird. Dieser wird mit dem sulfonierten PS/DVB Trägermaterial gemischt, wodurch man den agglomerierten Anionenaustauscher erhält.

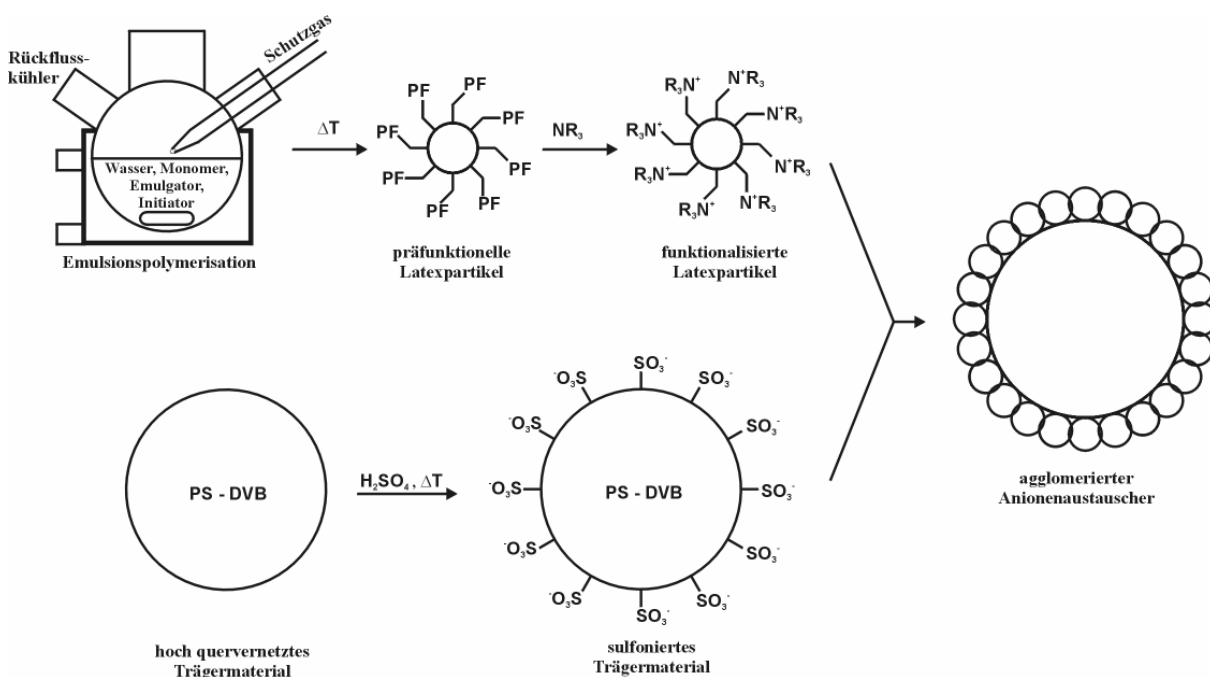


Abbildung 4-1: Allgemeines Schema zur Herstellung agglomerierter Ionenaustauscher durch elektrostatische Fixierung von Latexpartikeln auf der Oberfläche eines Trägermaterials

Die chromatographischen Eigenschaften des agglomerierten Austauschers werden charakterisiert, indem man das Material in einen Säulenkörper packt und anschließend die Trenncharakteristik der Säule durch Injektion unterschiedlicher anorganischer Anionen bestimmt. Ein großer Teil dieser Arbeit beschäftigt sich damit, an unterschiedlichen Stellen

des Herstellungsprozesses Modifizierungen durchzuführen und deren Einfluss auf die Zwischenprodukte zu beurteilen und Zusammenhänge zwischen variierten Parametern und Säulencharakteristik zu formulieren. Als Parameter dienen hierbei z.B. die chemische Natur und Zusammensetzung der Monomere, die Konzentration der einzelnen Reaktionskomponenten, die Etablierung unterschiedlicher funktioneller Gruppen sowie Variablen beim Mischen und Packen des Materials.

4.2 Porosität von Trägermaterial und Latex

Die Porosität der Partikel hat entscheidende Bedeutung für die Eigenschaften der Trennsäule. Anzahl und Größe der Poren bestimmen die für eine Funktionalisierung zugängliche Oberfläche. Aus der Porenstruktur ergeben sich die Diffusionswege für Analyten zu und weg von der stationären Phase, was sich direkt auf die Trennleistung des Materials auswirkt. Abhängig vom mittleren Porendurchmesser kann Porosität folgendermaßen klassifiziert werden.

Tabelle 4-1: Klassifizierung von Porosität

Art der Porosität	mittlerer Porendurchmesser [nm]	spezifische Oberfläche [m ² g ⁻¹]
Mikro	< 2	50 – 500
Meso	2 – 50	10 – 500
Makro	50 – 1000	25 – 800
Gelporosität	-	-

Für die Herstellung von Latex-Anionenaustauschern ergeben sich folgende Konsequenzen: Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Trägermaterialien auf PS-DVB-Basis sind meso- bis makroporös. Dies ermöglicht es nach der Sulfonierung eine Vielzahl von Kationenaustauschgruppen zu etablieren, die sich sowohl auf der Oberfläche, als auch in den Poren der Partikel befinden. Daraus resultiert, dass die elektrostatische Fixierung von aminierten Latexpartikeln hauptsächlich auf der Oberfläche stattfindet. Die Latexpartikel sind zu groß, um in kleinere Poren vorzudringen und werden ausgeschlossen. In Makroporen finden sie dennoch vereinzelt Platz.

Die Latexpartikel selbst besitzen Gelporosität, die überwiegend bei einem Quervernetzungsanteil von < 5 % auftritt. Im gequollenen, nicht getrockneten Zustand sind somit prinzipiell alle präfunktionellen Gruppen für eine Aminierung zugänglich, wodurch sich hohe Funktionalisierungsgrade für den Latex ergeben.

4.3 Eingesetzte Monomere

4.3.1 Monomere auf Styrol-Basis

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf Untersuchungen zur Herstellung von Latices aus Monomeren auf Styrol- und Methacrylat-Basis. Nachstehend werden gängige präfunktionelle und quervernetzende Monomere dargestellt.

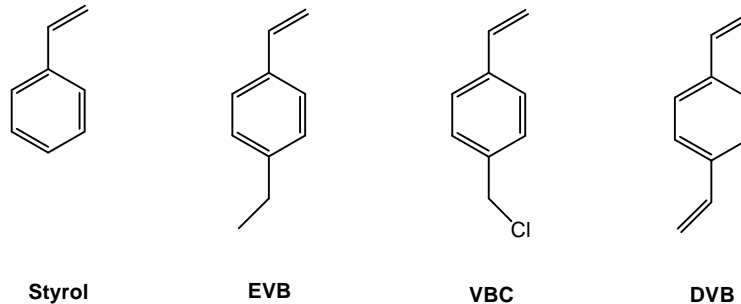


Abbildung 4-2: Monomere auf Styrol-Basis

Styrol (Vinyl-Benzol) ist das am weitesten verbreitete aromatische Monomer. Es ist Grundstoff für eine Vielzahl technischer Produkte. Im Rahmen dieser Arbeit kommt ihm insofern Bedeutung zu, dass es die Ausgangssubstanz für den im Ugelstad-Verfahren eingesetzten Saat-Latex darstellt.

Divinylbenzol (DVB) besitzt zwei vinylische Gruppen und wird daher als quervernetzendes Monomer sowohl im Ugelstad-Verfahren, als auch bei der Synthese des funktionellen Latex verwendet. Es wird in Form einer 55 % igen Mischung zusammen mit meta- und para-Ethylvinylbenzol (EVB) angeliefert, sodass in die Polymere auch signifikante Mengen dieses Monomers verbaut werden.

Vinyl-benzylchlorid (VBC, Chlormethyl-styrol) ist für die Herstellung des funktionellen Latex von entscheidender Wichtigkeit. Es besitzt eine präfunktionelle Einheit in Form einer Chlorgruppe, die nach der Latexpolymerisation durch eine S_{N2} Reaktion mit einem tertiären Amin in eine Anionenaustauschergruppe umgesetzt werden kann. Das Monomer liegt bei Anlieferung als unstabiliertes Isomerengemisch vor (70 % meta, 30 % para). Alternativ ist eine reines p-Vinyl-benzylchlorid in stabilisierter Form mit ca. 0.05 % p-tert-Butylbrenzkatechin und 0.05 % Nitroparaffin erhältlich.

4.3.2 Monomere auf Methacrylat-Basis

Seitdem Plexiglas großtechnisch hergestellt wird, zählen Methacrylate neben den Styrolen zu den bedeutendsten Monomeren. Im Vergleich zu den Styrolen besitzen vor allem die Monomere mit Hydroxyl-Gruppen eine wesentlich höhere Wasserlöslichkeit (siehe Tabelle 4-2). Als Stabilisator wird Hydrochinon-monomethylether (HQME) zu ca. 0.005 % zugesetzt.

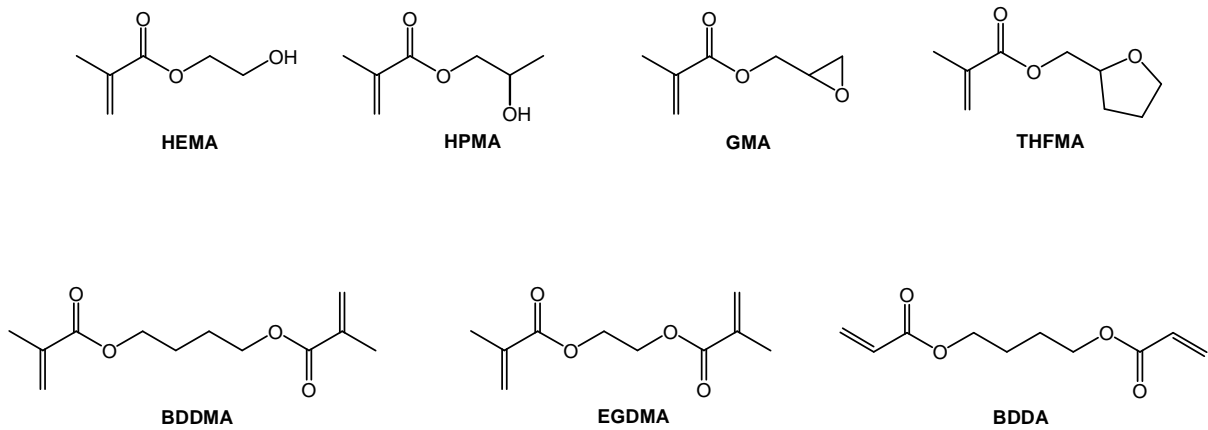


Abbildung 4-3: Monomere auf Methacrylat Basis: präfunktionelle MA-Monomere (oben) und quervernetzende MA-Monomere (unten)

Tabelle 4-2: Wasserlöslichkeit von Monomeren ^[24]

	Styrol	VBC	DVB	THFMA	GMA	HPMA	HEMA	EGDMA
Monomer in Wasser	0.024%	k.A.	unlöslich	unlöslich	k.A.	10.7 %	löslich in allen Verhältnissen	< 0.5 %
Wasser in Monomer	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	21.0 %	löslich in allen Verhältnissen	k.A.

Als präfunktionelle Gruppen findet man in kommerziell erhältlichen Methacrylaten lediglich Hydroxygruppen und cyclische Ether bzw. Epoxide. Halogene als Abgangsgruppen müssen durch chemische Reaktion zunächst etabliert werden, bevor man eine Funktionalisierung wie am VBC durchführen kann.

Als quervernetzende Monomere kommen Dimethacrylate zum Einsatz, die analog zum DVB zwei Doppelbindungen aufweisen.

5 Latex-Herstellungsverfahren

5.1 Emulsionspolymerisation

Diese Polymerisationsart ist sehr vielseitig und stellt ein wichtiges industrielles Verfahren dar. Sie wird zur Herstellung von Latex eingesetzt, eine Dispersion von feinteiligen, kleinen Polymerpartikeln (50-300 nm) die ihre Anwendung in Beschichtungen, Klebstoffen und Farben finden.

Der Ursprung der Emulsionspolymerisation geht auf den Versuch zurück ein dem Naturkautschuk (wässrige Dispersion von Polyisopren, stabilisiert durch natürliche Proteine und Emulgatoren) ähnliches Polymer auf synthetischem Wege herzustellen. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts, während des ersten Weltkrieges, wurde viel Forschungseifer in dieses Vorhaben investiert. Schließlich wurde im Jahre 1912 das erste Patent zur Emulsionspolymerisation von Hofmann und seinen Mitarbeitern ^[25, 26]angemeldet. In den 30er Jahren gelang die erste Herstellung von synthetischem Latex^[27-29] woraufhin die Zahl der Veröffentlichungen in diesem Zeitraum stark anstieg^[30].

Das Prinzip der Polymerisation beruht darauf, dass in einer wässrigen kontinuierlichen Phase ein wasserunlösliches Monomer durch Zusatz eines Emulgators unter Bildung von Mizellen stabilisiert wird. Als Emulgatoren werden oberflächenaktive Substanzen eingesetzt, die gleichzeitig lipophile und ein hydrophile Strukturzentren besitzen. Für die Mizellenbildung muss die Emulgatorkonzentration oberhalb der kritischen Mizellen-Konzentration (cmc) liegen.

Die Polymerisation wird durch einen wasserlöslichen Radikalstarter (meist Kaliumperoxodisulfat) initiiert. Dieser überträgt sein Radikal auf eine Monomereinheit, diese auf eine weitere und so weiter. Ab einer gewissen Größe ist das aus den Monomeren gewachsene Oligomer hydrophob genug, um in die Mizelle einzudringen und dort die Polymerisation zu starten^[31, 32]. Ultraschall stellt eine weitere Möglichkeit dar, die Emulsionspolymerisation zu initiieren^[33].

Die Emulsionspolymerisation bietet eine Reihe verfahrenstechnischer Vorteile: Dadurch dass Wasser als kontinuierliche Phase eingesetzt wird und die Reaktion bei moderaten Temperaturen ablaufen kann (0-90°C) gestaltet sich die Temperierung als relativ gut kontrollierbar^[34]. Das System ist thermisch gut zu beherrschen, da frei werdende Wärme auf die kontinuierliche Phase übertragen wird. Die Viskosität des Produkts ist im Vergleich zu den anderen Verfahren wesentlich geringer und in einem weiten Bereich unabhängig von der Molmasse des Polymers, was das Rühren der Mischung einfacher gestaltet. Man kann bei hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten große Polymerisationsgrade erhalten.

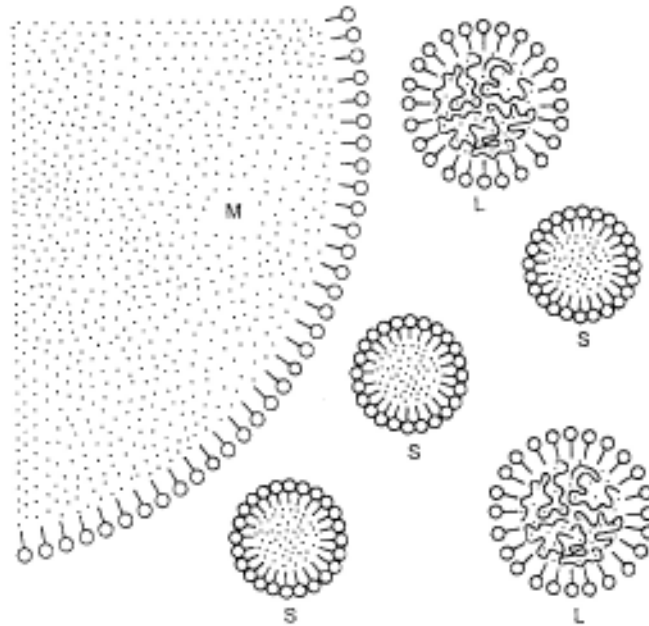


Abbildung 5-1: schematische Darstellung der Emulsionspolymerisation; M: Monomertropfen; S: mit Monomer gefüllte Mizelle (Seifenmizelle); L: Latexpartikel; •: Monomermolekül; o-: Tensidmolekül ^[35]

Meist ist keine Aufarbeitung nötig, da das Produkt als Latex die gewünschte Form aufweist. Man muss jedoch berücksichtigen, dass der Latex durch den Emulgator sowie Initiator- und Monomerreste verunreinigt vorliegt.

Ein weiteres Merkmal ist, dass eine Vielzahl von Monomerarten, sowie binäre und ternäre Monomermischungen polymerisiert werden können.

5.1.1 Qualitative Beschreibung nach Harkins

Die Grundlagen der Emulsionspolymerisation sollen anhand der von Fikentscher^[30] und Harkins^[36] entwickelten Theorien betrachtet werden. Harkins hat die Emulsionspolymerisation für eine anschauliche, qualitative Betrachtung in drei Phasen aufgeteilt:

- Teilchenbildungsphase
- Teilchenwachstumsphase
- Monomerverarmungsphase

Während der Teilchenbildungsphase besteht das System aus Wasser und Mizellen, die durch Zusatz einer Emulgatormenge oberhalb der cmc gebildet wurden. Des Weiteren befinden sich durch den Emulgator stabilisierte Monomertropfen sowie durch den Zerfall des Initiators entstandene, wasserlösliche Radikale in der Mischung.

Monomer diffundiert nun aus den Monomertropfen in den hydrophoben Teil der Mizellen und wird dort solubilisiert. Ein Radikal trifft auf die Mizelle und initiiert die Polymerisation des solubilisierten Monomers, woraufhin der Latex entsteht. Die Polymerisation der Monomertropfen ist zu vernachlässigen, da es aufgrund der größeren Oberfläche der Latexteilchen wahrscheinlicher ist, dass ein Oligomerradikal auf eine Mizelle trifft als auf

einen Monomertropfen. Auf diese Weise entstehen viele kleine Latexpartikel. In diese diffundiert weiteres Monomer, um verbrauchtes Monomer zu ersetzen. Da der Durchmesser eines Latexteilchens um ein vielfaches kleiner ist, als der eines Monomertropfens, und die Anzahl der Latexteilchen stetig steigt, sinkt der mittlere Durchmesser der emulgierten Teilchen. Dadurch vergrößert sich die Oberfläche an der immer mehr Emulgatormoleküle aus Mizellen adsorbiert werden, bis die Emulgatorkonzentration unter die cmc fällt. Ab diesem Zeitpunkt entstehen keine weiteren Latexteilchen mehr.

Die Polymerisation in der wässrigen Phase ist nur bei wasserlöslichen Monomeren von Bedeutung und wird hier nicht berücksichtigt.

In der Teilchenwachstumsphase diffundiert weiteres Monomer in die Mizellen. Durch das Quellgleichgewicht mit den Monomertropfen bleibt die Konzentration des Monomers in den Mizellen in diesem Abschnitt weitgehend gleich. Es wird genauso viel Monomer in die Latexpartikel nachgeliefert, wie dort durch Polymerisation verbraucht wird. Dadurch hat man eine nahezu gleich bleibende Reaktionsgeschwindigkeit. Durch das Teilchenwachstum wird ein großer Teil des im Wasser gelösten Emulgators adsorbiert, wodurch die Oberflächenspannung ansteigt.

Die Monomerverarmungsphase tritt ein, wenn nur noch Restmonomer in den Mizellen polymerisiert wird. Die Monomertröpfchen sind zu diesem Zeitpunkt aufgebraucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit gehorcht nun einem Zeitgesetz 1. Ordnung bezogen auf die Monomerkonzentration. Die Reaktion klingt ab.

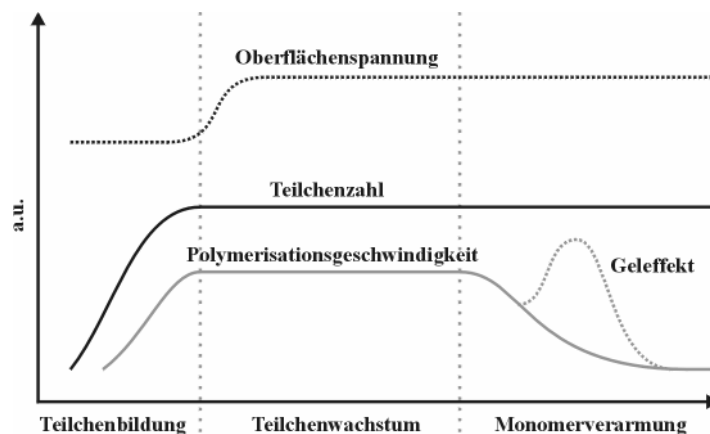


Abbildung 5-2: Darstellung der Kinetik

Bei einigen Monomeren kann man den so genannten Trommsdorff- oder Geleffekt^[37, 38] beobachten. Es handelt sich hierbei um einen autokatalytischen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit. Ursache hierfür ist ein Viskositätsanstieg in den Latexteilchen während des Reaktionsverlaufs, wodurch die Radikalkettenabbruchsreaktion durch Diffusion aus dem Teilchen eingeschränkt wird. Daraufhin tritt der so genannte Glaseffekt ein, durch den die Reaktionsgeschwindigkeit stark abfällt, was durch Hemmung der Monomerdiffusion in die Latexteilchen hervorgerufen wird.

In jeder der drei Phasen dominieren unterschiedliche Effekte die Kinetik der Emulsionspolymerisation, wodurch die mechanistische Analyse des Gesamtprozesses kompliziert wird.

Besonders kritisch ist in der 1. Phase die Anzahl der gebildeten Latexteilchen. Durch die so genannte Saat-Polymerisation versucht man diesen Unsicherheitsfaktor zu umgehen. Man gibt hier eine definierte Anzahl Saat-Latexteilchen ins System und startet die Polymerisation in der 2. oder 3. Phase.

5.1.2 Theorie nach Smith und Ewart

Diese Theorie stellt eine Quantifizierung der Betrachtung nach Harkins dar. Sie bezieht sich hauptsächlich auf Prozesse, die während der 2. und 3. Phase der Emulsionspolymerisation stattfinden. Sie beruht auf Beobachtungen die bei der Emulsionspolymerisation von Styrol gemacht wurden^[39].

Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit innerhalb eines Latexteilchens $v_{br,L}$ ist abhängig von der Initiatorkonzentration $[I^*]$ sowie von der Monomerkonzentration $[M]_L$ innerhalb der Mizelle.

$$\text{Gleichung 5-1} \quad v_{br,L} = k_p [I^*] [M]_L$$

k_p : Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation

Bei der Emulsionspolymerisation dringt etwa alle 10 Sekunden ein Radikal in ein Latexteilchen ein. Da diese sehr klein sind wird die wachsende Kette durch Eintritt eines zweiten Radikals durch Rekombination sofort abgebrochen. Dadurch entsteht ein periodischer Wechsel zwischen Zeiten in denen die Polymerisation voranschreitet und unterbrochen wird. Dadurch sind zeitlich gemittelt nur 50% der Latexteilchen polymerisationsaktiv.

$$\text{Gleichung 5-2} \quad v_{br,L} = \frac{k_p}{2} [M]_L$$

In einem definierten Volumen der Emulsion (Beispielsweise 1 mL), muss mit der Anzahl der Latexteilchen N in diesem Volumen multipliziert werden und in eine molare Einheit durch Division mit der Avogadro-Konstante N_L umgerechnet werden.

$$\text{Gleichung 5-3} \quad v_{br,E} = \frac{k_p}{2} [M]_E \frac{N}{N_L}$$

$[M]_E$: Monomerkonzentration pro mL Latexteilchen

Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird demnach von der Teilchenanzahl und der Monomerkonzentration bestimmt. Da die Teilchenzahl während der 2. und 3. Phase der Emulsionspolymerisation unverändert bleibt, ist die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Monomerkonzentration abhängig. In der 2. Phase bleibt die Monomerkonzentration innerhalb

der Latexteilchen konstant, da stetig Monomer aus größeren Tropfen nachdiffundieren kann. Somit bleibt die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit unverändert (0. Ordnung).

Sind die Monomertropfen aufgebraucht, kommt die Nachdiffusion zum Stillstand und das System reagiert nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung ab.

Der Polymerisationsgrad in einem Latexteilchen ergibt sich aus dem Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeit in den Latexteilchen $v_{P,L}=k_p[M]_L$ und der Eintrittsgeschwindigkeit ρ der Radikale.

$$\text{Gleichung 5-4} \quad P_n = \frac{k_p[M]_L}{\rho}$$

Dringen sämtliche Primärradikale in Latexteilchen ein, dann gilt $\rho=v_{R/E}/N$, wobei $v_{R/E}$ die Bildungsgeschwindigkeit der Primärradikale in einem mL Emulsion ist. Daraus folgt:

$$\text{Gleichung 5-5} \quad P_n = \frac{k_p N}{v_{R/E} N_L} [M]_E$$

Demnach ist der Polymerisationsgrad mit der Startgeschwindigkeit verknüpft. Die Zahl der Polymerteilchen ist ebenso von Bedeutung, da sie von der Zahl der eindringenden Primärradikale und der Emulgatorkonzentration abhängig ist.

$$\text{Gleichung 5-6} \quad N = k \left(\frac{\rho}{\mu} \right)^{0.4} (\alpha[E])^{0.6}$$

k : Konstante

μ : Wachstumsgeschwindigkeit des Latexteilchens

α : Oberfläche in cm^2 die von einem Gramm Emulgator bedeckt wird

$[E]$: Emulgatorkonzentration in mol/cm^3

Daraus folgt nach Smith-Ewart:

$$\text{Gleichung 5-7} \quad N \sim [I]^{0.4} [E]^{0.6}$$

Demnach kann man die Teilchenanzahl durch Erhöhung der Emulgator- und Initiatorkonzentration anheben. Laut Gleichung 5-1 und Gleichung 5-3 lässt sich so die Polymerisationsgeschwindigkeit $v_{br,E}$ steigern. Nach Gleichung 5-7 kann man den dadurch verursachten Abfall des Polymerisationsgrades durch Erhöhung der Emulgatorkonzentration kompensieren.

5.2 Miniemulsionspolymerisation

Die Miniemulsionspolymerisation stellt eine Variante der klassischen Emulsionspolymerisation dar. Sie unterscheidet sich dadurch, dass es keine Teilchenwachstumsphase gibt, sodass diese Polymerisationsart nur aus Phase 1 und 3 der Harkins Theorie besteht^[40].

Bei einer vorgegebenen Emulgatorkonzentration wird das Monomer durch starkes Rühren oder Ultraschall in Tröpfchen der minimal erreichbaren Größe überführt. Somit wird die maximal mögliche Grenzfläche erhalten. Die kleinen Tröpfchen (50 – 500 nm) können ab einem gewissen Grad aufgrund ihrer großen Oberfläche nicht mehr stabilisiert werden und fließen zu größeren Aggregaten zusammen. Dieser Vorgang wiederholt sich in schneller Folge, bis man einen Pseudo-Gleichgewichtszustand erreicht. Es liegt eine enge Tröpfchengrößenverteilung vor, die durch die maximal zu stabilisierende Grenzfläche gebildet wird. Man spricht auch von einer „kritischen Stabilisierung“. Im Wesentlichen gibt es zwei Mechanismen, die in metastabilen Emulsionen zur Phasenseparation führen können: Von Koaleszenz spricht man, wenn zwei Tröpfchen durch eine Kollision zusammenfließen. Dieser Vorgang wird durch den Einsatz von Tensiden weitgehend unterdrückt.

Die Oberflächenspannung eines Emulsionstropfens ist abhängig vom Radius R des Tropfens. Je kleiner der Tropfen, desto größer wird der Laplace Druck P_L im Inneren des Tröpfchens.

Gleichung 5-8
$$P_L = 2 \gamma_L / R$$

γ_L : Grenzflächenspannung

Ein kleiner Tropfen versucht daher seinen Radius zu vergrößern, indem er mit einem größeren Tropfen zusammenfließt. Der Massetransport erfolgt dabei durch die kontinuierliche Phase. Das Wachstum der großen Tropfen auf Kosten der kleinen bezeichnet man als Ostwald-Reifung. Zur Stabilisierung wird deshalb neben Tensiden ein hydrophobes Hilfsreagenz eingesetzt, welches äußerst schwerlöslich in der kontinuierlichen Phase ist. Das Hydrophob bleibt so in den Tropfen gefangen. Dadurch wird ein osmotischer Druck aufgebaut, der dem Laplace-Druck entgegen wirkt und somit die Ostwald-Reifung verhindert.

5.3 Mikroemulsionspolymerisation

Die Stabilisierung der Monomertropfen erfolgt bei der Mikroemulsionspolymerisation durch den Einsatz großer Emulgatormengen und Hilfsstoffen, die an der großen Oberfläche der kleinen Mikrotröpfchen adsorbieren^[41].

In der Teilchenbildungsphase entstehen kleine Monomertropfen mit einheitlicher Größe, die durch Eintritt eines Radikals zu polymerisieren beginnen. Teilchenwachstum erfolgt durch den Transport von Monomer aus noch nicht polymerisierten Mikrotröpfchen. Dadurch entstehen leere Mizellen, die eine kontinuierliche Teilchenbildung hervorrufen. Im Gegensatz zur klassischen Emulsionspolymerisation und der Miniemulsionspolymerisation steigt die

Anzahl der Latexpartikel bis zum Ende der Polymerisation stetig an. Zum Schluss erhält man Latexpartikel, die größer als die primären Mikrotröpfchen sind sowie leere Mizellen, die nicht mehr mit Monomer „gefüttert“ werden können.

Das Verfahren dient zur Herstellung von sehr kleinen Latexpartikeln (3-50 nm). Der Latex ist jedoch durch die großen Emulgatormengen stark verunreinigt (bis zu 30 % (w/w)-bezogen auf das Monomer).

5.4 Copolymerisation

Unter Copolymerisation versteht man die simultane Polymerisation von zwei oder mehr Monomerarten. Man spricht von einem Bipolymer, wenn es aus zwei verschiedenen Monomeren besteht. Produkte aus drei Monomeren werden Terpolymer, solche aus vier oder mehr Quaterpolymer genannt. Dadurch ist es möglich Polymere mit Eigenschaften herzustellen, die durch eine Homopolymerisation wesentlich aufwendiger oder gar nicht realisiert werden können. Mechanische und chemische Eigenschaften können durch Copolymerisation mit einem anderen Monomer modifiziert werden. Zum Beispiel führt die Copolymerisation von Styrol mit Acrylnitril zu lösungsmittelbeständigen Polymerisaten. Setzt man anstelle des Acrylnitrils Butadien ein, erhält das sonst eher spröde Styrol elastische Eigenschaften.

In den meisten Fällen ist die Zusammensetzung des Copolymerisats unterschiedlich von der Monomerzusammensetzung. Bei der Emulsionspolymerisation wird dies durch die unterschiedliche Löslichkeit der Monomere in der wässrigen Phase hervorgerufen. Es ergibt sich ein anderes kinetisches Verhalten als für die Homopolymerisation.

Für eine Copolymerisation, an der zwei verschiedene Monomere beteiligt sind, werden folgende Kettenanordnungen unterschieden^[42, 43]:

- statistisches Copolymer	-ABBABBBABAAA-
- alternierendes Copolymer	-ABABABABABAB-
- Block-Copolymer	-AAABBBAAABBB-
- Pfropf-Copolymer	 ABBB A ABBB A

Die Copolymerisation wird häufig mit dem Terminal Modell beschrieben. Bei der binären Copolymerisation werden zwei Sorten wachsender Ketten M_1 und M_2 unterschieden, die verschiedene terminale Monomereinheiten aufweisen.



Die Koeffizienten k_{ij} sind die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen der Ketten M_i mit dem Monomer m_j . Die Einbauraten der Monomere ergeben sich aus den Geschwindigkeitskonstanten wie folgt:

Gleichung 5-13 $-d[m_1]/dt = k_{11} \cdot [M_1^*] \cdot [m_1] + k_{21} \cdot [M_2^*] \cdot [m_1]$

Gleichung 5-14 $-d[m_2]/dt = k_{12} \cdot [M_1^*] \cdot [m_2] + k_{22} \cdot [M_2^*] \cdot [m_2]$

Die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 sind die Quotienten einer Kette für Homo- und Kreuzpolymerisation.

Gleichung 5-15 $r_1 = k_{11} / k_{12}$

Gleichung 5-16 $r_2 = k_{22} / k_{21}$

Sie drücken die Neigung der Monomere m_1 und m_2 aus, sich an eine Kette anzulagern, an die im vorangegangenen Schritt ein Monomer der gleichen oder der anderen Art angelagert wurde. Sie sind stark abhängig von den jeweiligen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck). Es können folgende Grenzfälle unterschieden werden:

Homopolymerisation ($r_1 = \infty$)

Es wird nur eine Monomersorte verbaut.

Alternierende Copolymerisation ($r_1 = r_2 = 0$)

Monomere lagern sich nicht an eine Kette an, deren terminales Ende eine Monomereinheit der gleichen Sorte enthält. Unabhängig von der Menge der eingesetzten Monomere bilden sich Polymere mit gleichen Anteilen an m_1 und m_2 . Streng alternierende Copolymere sind eher selten. Häufiger ist der Fall anzutreffen, dass nur einer der Copolymerisationsparameter Null ist. Das heißt, dass die eine Monomersorte nicht mit einer Kette reagiert, in die zuvor das gleiche Monomer eingebaut wurde. Die entspricht dann eher einer statistischen Copolymerisation.

Ideale Copolymerisation ($r_1 r_2 = 1$)

Für den Fall, dass das Produkt der Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 gleich eins ergibt, müssen die Geschwindigkeitskonstanten für den Einbau der jeweils gleichen Monomersorte k_{11} und k_{22} und für den Ketteneinbau der anderen Monomersorte k_{12} und k_{21} gleich sein.

Gleichung 5-17 $r_1 \cdot r_2 = 1$

Gleichung 5-18 $\frac{k_{11}}{k_{12}} \cdot \frac{k_{22}}{k_{21}} = 1$

Gleichung 5-19 $k_{11} \cdot k_{22} = k_{12} \cdot k_{21}$

Ist $r_i > 1 > r_j$ so ist das Monomer m_i wesentlich reaktiver und an beiden Kettenenden. Das Copolymerisats enthält dann größere Anteile an m_i in statistischer Verteilung

Block-Copolymerisation ($r_1 \gg 1, r_2 \gg 1$)

Dieser Fall entspricht einer Bevorzugung des Einbaus der gleichen Monomersorte in eine Kette. Es bilden sich Blöcke der gleichen Monomersorte innerhalb des Copolymers. In radikalischen Polymerisationen wurde dieses Verhalten jedoch bisher nicht beobachtet.

Die meisten radikalischen Copolymerisationen liegen zwischen den Grenzfällen der alternierenden und idealen Kettenanordnung ($r_1 < 1, r_2 < 1$). Diese Copolymere haben ein Azeotrop, was von anwendungstechnischer Bedeutung ist, da sich die Zusammensetzung des Produkts nicht während des Umsatzes ändert.

Die experimentelle Bestimmung der Copolymerisationsparameter kann beispielsweise durch die Finemann-Ross-Methode erfolgen. Hierzu muss die Copolymerzusammensetzung bei unterschiedlichen Monomerzusammensetzungen bestimmt werden.

6 Herstellungsverfahren für organische Polymerharze

6.1 Suspensionspolymerisation

Bei dem auch als „Perlpolymerisation“ bezeichneten Verfahren wird das Monomer durch starkes Rühren zu kleinen Tröpfchen dispergiert. Wie bei der Emulsionspolymerisation wird meist Wasser als kontinuierliche Phase eingesetzt. Um das Zusammenfließen der Monomertröpfchen zu verhindern, werden Schutzkolloide (Suspendiermittel z.B.: Polyvinylalkohol, Methylcellulose) zugesetzt. Abweichend von der Emulsionspolymerisation werden Initiatoren eingesetzt, die sich im Monomer lösen und dort die radikalische Polymerisationsreaktion starten^[44].

Die Größe der Teilchen kann über die Rührgeschwindigkeit und das Phasenverhältnis gesteuert werden. Die auspolymerisierten Monomertröpfchen entwickeln sich zu Polymerkügelchen mit Durchmessern zwischen 10 und 500 μm .

6.2 Zwei-Schritt-Quellverfahren nach Ugelstad

Die Zwei-Schritt-Quellmethode dient zur Herstellung monodisperser Polymerharze mit Partikeldurchmessern von 1-100 μm ^[45]. Die Reaktion kann als Ein-Topf Variante ohne Aufarbeitung der Zwischenprodukte durchgeführt werden. Das Verfahren beruht darauf, dass ein kleines Polymerteilchen durch zwei Quellschritte ein Vielfaches seiner Ursprungsgröße erreicht^[46-48].

Ausgangspunkt dieses Verfahrens ist ein hoch-monodisperser Polystyrol-Latex, der durch eine Emulsionspolymerisation gemäß Goodwin^[49, 50] hergestellt werden kann. Eine definierte Menge dieses Saat-Latex wird in einem Vorquellschritt mit einer niedermolekularen, wasserunlöslichen Substanz (beispielsweise ein hydrophober Radikalstarter als Mikroemulsion) und einem wasserlöslichen Lösungsmittel (z.B. Aceton) behandelt. Dies ist von großer Bedeutung, da auf diese Weise die Größenzunahme im darauf folgenden Quellschritt um ein vielfaches gesteigert werden kann ^[51]. Die wasserunlösliche Substanz diffundiert in die Saat-Latex-Partikel und vergrößert deren Volumen um das zwei- bis sechsfache. Das wasserlösliche Lösungsmittel fungiert dabei als Transportreagenz. Zur Stabilisierung wird der Reaktionsmischung ein Emulgator zugesetzt. Nach ca. 10 h wird der vorgequollene Saat-Latex vom Lösungsmittel befreit, um den Rücktransport der wasserunlöslichen Substanz in die wässrige Phase zu verhindern.

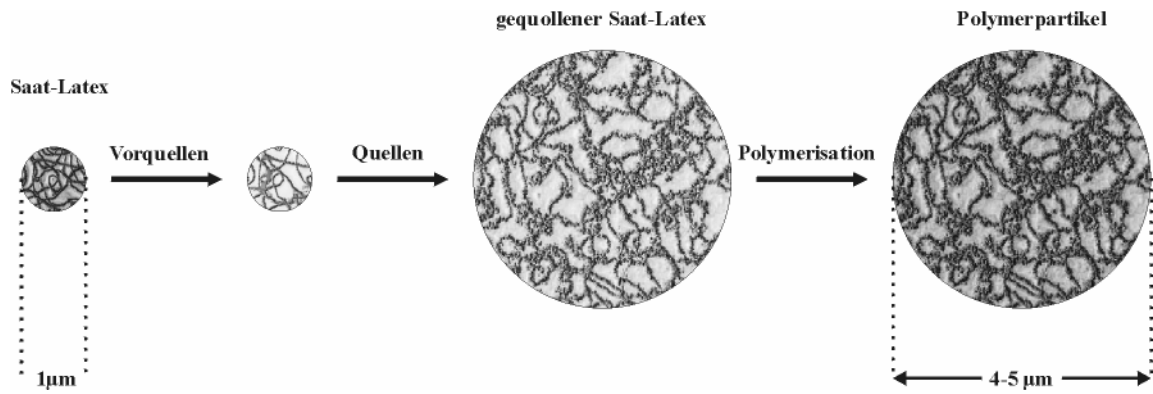


Abbildung 6-1: schematische Darstellung der Zwei-Schritt-Quellmethode nach Ugelstad

Im eigentlichen Quellschritt dringen die Monomermoleküle in das geweitete Netzwerk des Saat-Latex ein, wobei die resultierende Größe der Partikel durch die Zugabe von Monomer gesteuert werden kann. Die treibende Kraft ist dabei der Entropiegewinn, der durch das Vermischen von Monomer und der wasserunlöslichen Substanz aus dem Vorquellschritt entsteht. Der Quellschritt ist abgeschlossen, wenn sich die Größe der Teilchen nach der wiederholten Zugabe von Monomer nicht mehr ändert. Die Zugabedauer sollte nicht zu lange dauern (ca. 2 h), da der wasserunlösliche Radikalstarter unter Umständen in Monomertropfen diffundieren kann, wodurch kleine Teilchen entstehen.

Darauf folgend kann die Polymerisation durch eine Temperatur von ca. 60°C initiiert werden. Nach einer Reaktionsdauer von 24 h ist die Polymerisation abgeschlossen.

Mit dem beschriebenen Verfahren kann gezielt Einfluss auf die Eigenschaften der produzierten Teilchen ausgeübt werden.

- Es ist teilweise möglich verschiedenste Monomere miteinander zu kombinieren.
- Große Anteile an Quervernetzern können eingesetzt werden, was die mechanische Stabilität der Teilchen entscheidend beeinflusst.
- Mit Hilfe geeigneter, inerter Lösungsmittel (Porogene) kann die Porosität der sphärischen Partikel gesteuert werden.

7 Funktionalisierungsreaktionen am Trägermaterial und an Latexpartikeln

Um agglomerierte Latex-Anionenaustauscher über elektrostatische Fixierung von Latexpartikeln auf der Oberfläche eines Trägermaterials herstellen zu können, müssen in beide Komponenten funktionelle Gruppen eingebaut werden. Der Latex trägt als Anionenaustauscher quartäre Ammonium-Ionen, die mit Kationenaustauscherharzen eine ionische Bindung eingehen können.

Nachstehend werden die Reaktionswege zur Etablierung der entsprechenden funktionellen Gruppe dargestellt.

7.1 Sulfonierungsreaktion an PS-DVB-Copolymeren

Als Reagenzien für die Sulfonierung an aromatischen Kohlenwasserstoffen kommen folgende Verbindungen in Betracht: rauchende sowie konzentrierte Schwefelsäure, Schwefelsäureester, Chlorsulfonsäuren und Schwefeldioxid und dessen Komplexe in organischen Lösungsmitteln^[52]. Für die Sulfonierung des im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten PS-DVB Harzes wurde die Variante mit konzentrierter Schwefelsäure angewendet, weil sie durch ihre im Vergleich zu Schwefeldioxid u.a. Reagenzien Vorteile in der Handhabung besitzt. Das „milde“ Sulfonierungsreagenz dringt nicht bis in die tiefste Pore des Harzes ein, sodass Sulfonatgruppen hauptsächlich auf der Oberfläche und in Makroporen fixiert werden.

Der Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 7-1 dargestellt. Zu Beginn findet ein elektrophiler Angriff durch SO_3 , auf den aromatischen Ring statt. Das Elektrophil entstammt der Gleichgewichtseinstellung in konzentrierter Schwefelsäure, wie sie in Abbildung 7-1 formuliert ist. Anschließend findet die Abstraktion des aromatischen Protons statt.

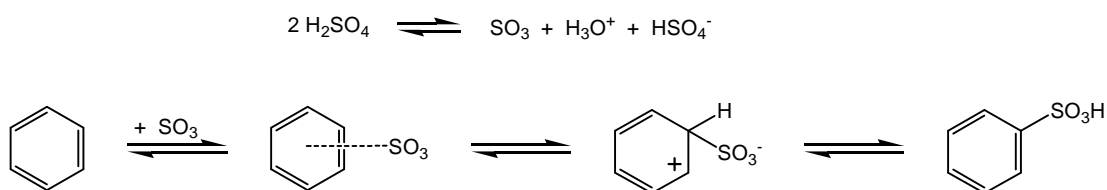


Abbildung 7-1: Reaktionsmechanismus der Sulfonierungsreaktion^[52]

Der Sulfonierungsgrad des Harzes kann durch die Reaktionszeit und -temperatur sowie durch zusätzliche Behandlung mit Ultraschall gesteuert werden. Des Weiteren spielt die Reagenzkonzentration eine Rolle.

Zur Aufarbeitung des Materials müssen diverse Waschstschritte durchgeführt werden, um das Material von überschüssiger Säure und Nebenprodukten zu befreien.

Die Anzahl der Austauschergruppen kann gravimetrisch durch Bestimmung der Trockenmasse vor und nach der Sulfonierung oder durch potentiometrische Titration gegen eine starke Base ermittelt werden. Man erhält somit eine Aussage über die Austauschkapazität des Materials.

7.2 Aminierung von VBC-DVB-Latex

Als Latex auf Styrol-Basis wurden Copolymerisate aus Vinyl-benzylchlorid (VBC) und Divinylbenzol (DVB) hergestellt. Das präfunktionelle Monomer VBC trägt am Aromaten eine Chlor-Methyl-Gruppe, die mit einem tertiären Amin durch eine nukleophile Substitutionsreaktion nach S_N2 Mechanismus in ein quartäres Ammonium-Ion umgesetzt werden kann.

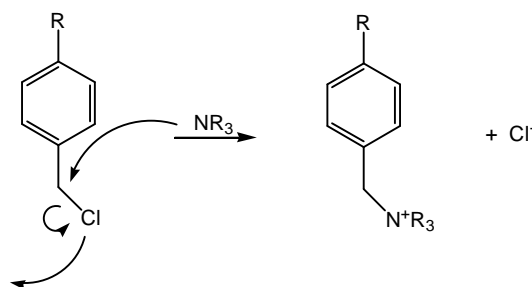


Abbildung 7-2: Aminierung von VBC-Latex

Die Reaktion ist mit polaren Aminen in wässriger Umgebung durchführbar. Beim Einsatz von stark unpolaren Aminen wie Tripropylamin (TPA) ist es günstig, Lösungsvermittler zuzusetzen, wie zum Beispiel Ethanol.

7.3 Aminierung von Methacrylat-Latices

Halogenierte Methacrylate zählen nicht zu den kommerziell erhältlichen Standardchemikalien. Weitaus häufiger sind Methacrylate, die im Esterteil eine Hydroxygruppe oder einen cyclischen Ether (Epoxygruppe) aufweisen.

Epoxide, die einfachsten cyclischen Ether, lassen sich mit einem tertiären Amin als Nukleophil öffnen.

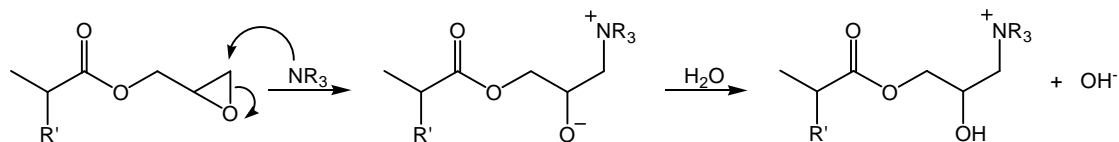


Abbildung 7-3: Nukleophile Epoxidringöffnung mit einem tertiären Amin am Beispiel von GMA

Die funktionelle Gruppe wird aus sterischen Gründen regioselektiv am weniger substituierten Kohlenstoffatom angelagert. Das intermediär entstehende Ammonium-Alkoholat-Zwitterion wird bei der Aufarbeitung in den korrespondierenden Alkohol überführt. Die beschriebene Reaktion wurde schon vielfach zur Herstellung von oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauschern angewendet und die resultierenden Materialien hinreichend charakterisiert^[53-55]. Das Aminierungsreagenz besteht dabei aus einer Mischung des Amins

mit einem organischen Lösungsmittel. Die Literatur zeigt aber auch Möglichkeiten auf, die Ringöffnungsreaktionen ohne Lösungsmittel durchzuführen.

Das gespannte Epoxidringssystem besitzt eine hohe Reaktivität. Es ist daher nicht auszuschließen, dass der Ring bereits nach der Copolymerisation mit dem Vernetzer geöffnet wird und in Form eines Diols vorliegt. Unter bestimmte Voraussetzungen kann eine Ringöffnung in wässriger Umgebung eintreten^[56].

Die Aminierung am Epoxid wird aufgrund des gespannten Dreirings ermöglicht. Größere cyclische Ether wie ein Tetrahydrofurfurylring können nicht so einfach in einem Schritt aminiert werden. Die Ringöffnung muss zunächst mit einem reaktiveren Reagenz erfolgen. Die Aminierung kann dann in einem zweiten Schritt durchgeführt werden.

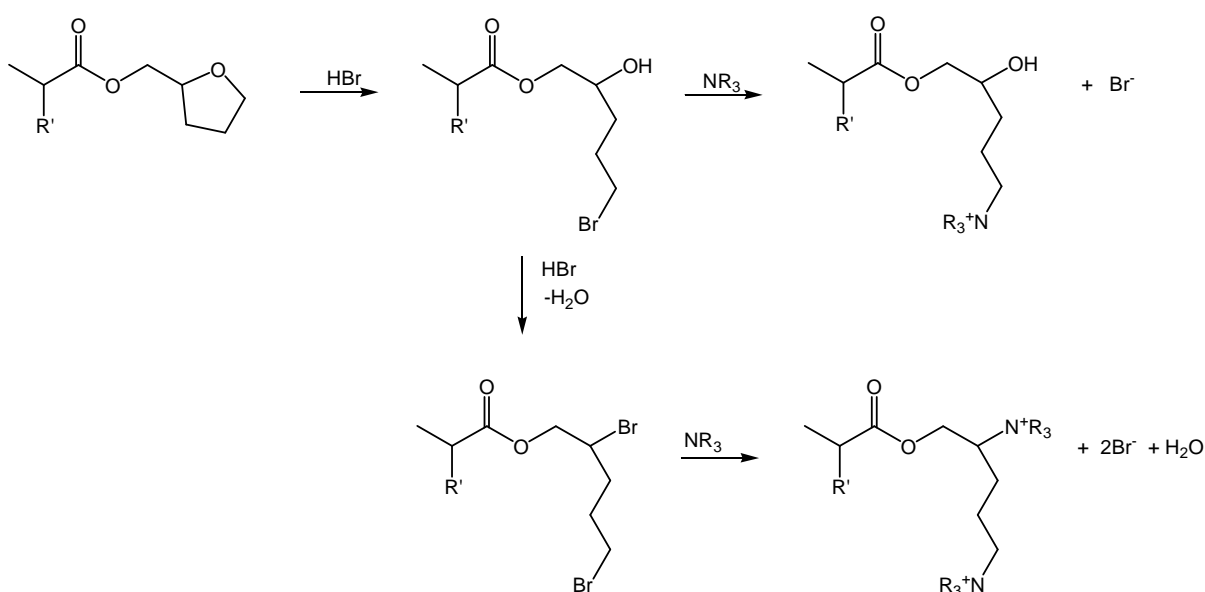


Abbildung 7-4: Aminierung eines Tetrahydrofurfurylring durch ein 2-Schritt Verfahren am Beispiel von THFMA

Der Fünfring wird zunächst durch HBr geöffnet, wodurch eine Bromgruppe, sowie eine Hydroxygruppe angelagert werden. Die terminale Bromgruppe wird im zweiten Schritt durch eine nukleophile Substitutionsreaktion durch das tertiäre Amin ersetzt und ein Ammonium-Ion gebildet.

Nach der Ringöffnung mit HBr ist es prinzipiell möglich, dass ebenso die Hydroxygruppe durch den HBr-Überschuss in eine Bromgruppe überführt wird. Nach der Umsetzung mit einem tertiären Amin können so pro präfunktionelle Monomereinheit zwei Austauscherguppen fixiert werden.

Wie gerade gezeigt, kann auch eine Hydroxygruppe in ein quartäres Ammonium-Ion überführt werden.

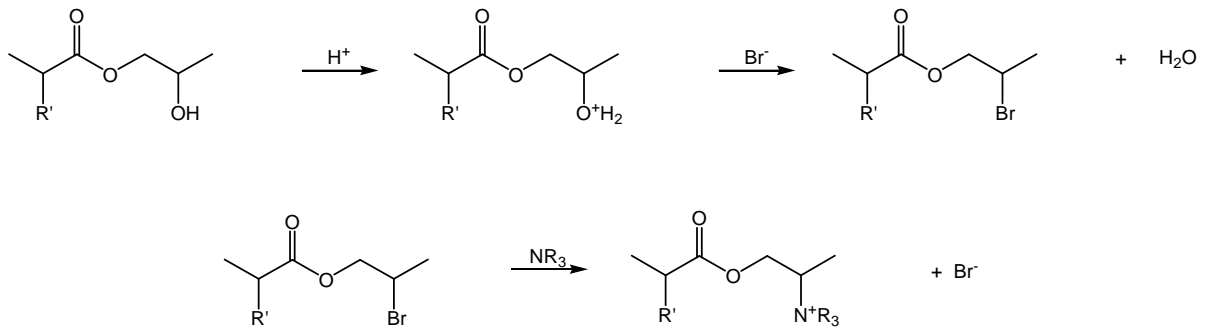


Abbildung 7-5: Aminierung einer Hydroxygruppe am Beispiel von 2-HPMA

Die Reaktion muss im stark sauren Milieu durchgeführt werden, um die Abgangsgruppenqualität der OH-Gruppe durch Protonierung zu erhöhen.

7.4 Funktionelle Gruppen

Für die im vorangegangenen Abschnitt erläuterten Funktionalisierungsreaktionen wurden die folgenden tertiären Amine eingesetzt.

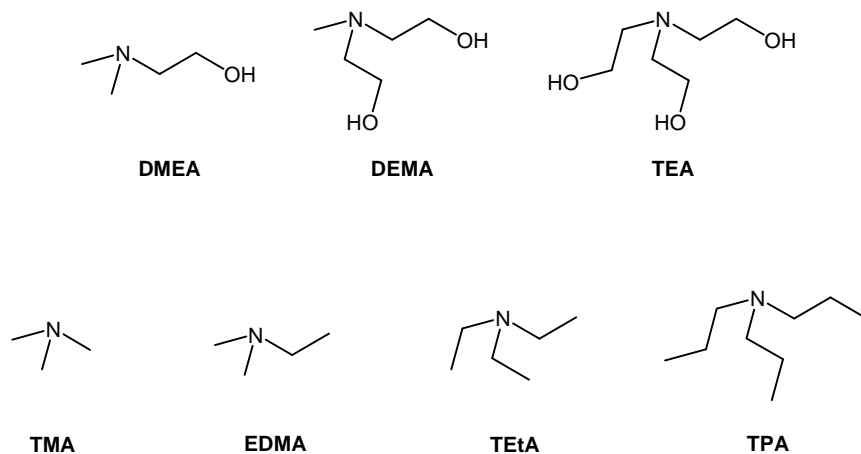


Abbildung 7-6: Strukturformeln der verwendeten Amine

Die in Abbildung 7-6 dargestellten Amine wurden aufgrund folgender Kriterien ausgesucht: Viele von Ihnen werden bereits als funktionelle Gruppen in Anionenaustauschern verwendet. Die obere Reihe der abgebildeten Amine bildet eine homologe Folge mit steigender Polarität durch höhere Anteile an Hydroxyl-Gruppen. Die untere Reihe stellt eine stetige Vergrößerung des Alkylrest-Anteils dar. Die Reaktivität der Amine nimmt von links nach rechts ab.

8 Methoden zur Größenbestimmung von Polymerpartikeln

Latex besteht aus einer mehr oder weniger stabilen Dispersion von Polymerpartikeln in meist wässrigem Medium. Die Stabilität kommt dadurch zustande, dass die Partikel sehr klein sind und gegebenenfalls von einem Emulgator am Ausfallen aus der Dispersion gehindert werden. Nach außen erscheint Latex meist als weiße, trübe Suspension, die durch den Tyndall-Effekt leicht bläulich schimmert.

In diesem Abschnitt werden instrumentelle Methoden vorgestellt, welche die Größe von Partikeln bestimmen können. Besonders ausführlich wird auf die Photonenkorrelationsspektroskopie eingegangen, da sie mit Abstand die meist verwendete Methode im Rahmen dieser Arbeit darstellt.

Verfahren zur Bestimmung von Partikelgrößen können folgendermaßen klassifiziert werden:

Einzelpartikelmessverfahren

- abbildende Methoden
 - Lichtmikroskopie
 - Elektronenmikroskopie (TEM, REM)
 - Rastersondenmikroskopie (RTM, RKM)
 - digitale Bildanalyse
- Coulter Counter Verfahren
- Streulichtpartikelzähler

Kollektivmessverfahren

- Laserbeugung
- Extinktionsmessverfahren
- Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)
- Siebanalyse
- Sedimentationsanalyse
- Akustospektrometrie

Chromatographische Verfahren

- Größenausschlusschromatographie (SEC)
- Feld-Fluss-Fraktionierung (FFF)

Die Stärken der Einzelpartikelmessverfahren sind die hohe Auflösung sowie hohe Empfindlichkeit auch für Partikel außerhalb der Hauptpopulation. Des Weiteren sind Konzentrationsbestimmungen prinzipiell möglich. Die Verfahren sind jedoch meist nur auf einen engen Größenbereich beschränkt.

Partikelkollektivmessverfahren betrachten die Probe als ganzes und zeichnen sich durch ihre breite Messbereichsdynamik aus. Die optischen Verfahren besitzen hohe Variabilität und

benötigen nur kurze Messzeiten. Als großer Nachteil ist die geringe Empfindlichkeit für einzelne Partikel zu nennen.

Die chromatographischen Verfahren ermöglichen es Größenfraktionen zu trennen und anhand von Standardsubstanzen bekannter Größe zu bestimmen. Die Trennung erfolgt entweder durch Größenausschluss oder durch Anlegen eines elektrischen Feldes. Durch die Trennung erhält man gute Empfindlichkeit auch für Nebenpopulationen. Man kann jedoch nicht, wie bei einem Großteil der anderen Verfahren, auf eine Kalibration verzichten. Des Weiteren ist Voraussetzung, dass sich die Partikel in einem geeigneten Lösungsmittel lösen.

Bestimmte Methoden erlauben es die Leistungsfähigkeit von Messgeräten zur Partikelgrößenbestimmung zu Beurteilen^[57].

8.1 Einzelpartikelmessverfahren

8.1.1 Abbildende Methoden

Die Abbildenden Methoden ermöglichen eine Visualisierung des Objektes. Man erhält ein Bild von der Form und Struktur des zu untersuchenden Gegenstandes.

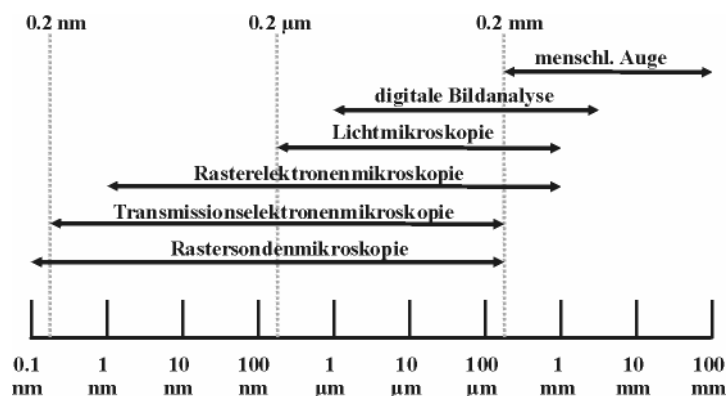


Abbildung 8-1: Abbildende Methoden und deren dynamischer Messbereich

8.1.1.1 Lichtmikroskopie

Bereits im 16. Jahrhundert wurden Mikroskope eingesetzt um, verschiedenste Objekte vergrößert darzustellen.

Der holländische Tuchhändler Antonie van Leeuwenhoek setzte 1683 das Mikroskop erstmals für wissenschaftliche Zwecke ein und entdeckte Bakterien im Mund und Rachenraum. Nach einer systematischen Verbesserung der Optik ab 1800 wurde die Fa. Carl Zeiss in Jena der bedeutendste Hersteller von Mikroskopen. Nach dem Eintritt des Physikers Ernst Abbe konnte 1875 nachgewiesen werden, dass die Auflösung durch die Wellenlänge des Lichtes begrenzt ist^[58].

Sie ist die älteste der hier vorgestellten abbildenden Methoden und technisch am leichtesten zu realisieren. Die Vergrößerung kommt dadurch zustande, dass Licht vom Präparat durch

zwei Glaslinsen dringt, die Objektivlinse und das Okular. Es werden zwei Verfahren unterschieden:

- Durchlichtmikroskopie
- Auflichtmikroskopie

Bei der Durchlichtmikroskopie muss die Probe lichtdurchlässig oder sehr dünn sein, damit das Licht die Probe durchdringen kann.

Bei der Auflichtmikroskopie wird das vom Präparat reflektierte Licht betrachtet. Sie eignet sich deshalb auch für lichtundurchlässige Proben, wie sie in den Materialwissenschaften vorkommen.

Aufgrund der Limitierung durch die Wellenlänge des Lichtes erreicht man bis zu 1500 fache Vergrößerung und eine Auflösung von bis zu 0.2 μm .

8.1.1.2 Elektronenmikroskopie

Zwei Entdeckungen führten zur Erfindung des Elektronenmikroskops. Elektronen, die sich in einem elektrischen Feld bewegen, haben eine Wellenlänge, die 100000-mal kürzer ist als die des Lichtes. Neben dem Welle-Teilchen Dualismus wurde entdeckt, dass Stromdurchflossene Spulen als Elektronenlinse fungieren können, um einen Elektronenstrahl zu fokussieren^[59].

1932 meldeten die Berliner Wissenschaftler Ernst Ruska und Bodo von Borries das Transmissionselektronenmikroskop zum Patent an. Dieses wurde ab 1939 von Siemens unter der Bezeichnung „Übermikroskop“ verkauft. Zunächst begegnete man dieser Technik mit Skepsis, da die Untersuchung im Vakuum Einschränkungen für die Proben bedeutete. Dadurch konnten nur so genannte „tote Proben“ untersucht werden. Außerdem wurden zu Beginn der Entwicklung die Proben vom energiereichen Elektronenstrahl schnell zerstört. Ruska erhielt 1986 den Nobelpreis für seine Entdeckung.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Der Aufbau eines TEM ist in vielerlei Hinsicht analog zu dem eines Lichtmikroskops. Der Tubus entspricht einer evakuierten Elektronenstrahlröhre mit einem Druck von ca. $1 \cdot 10^{-6}$ bar. Anstelle optischer Linsen sind Gleichstromspulen eingebaut, die ein ringsymmetrisches Magnetfeld erzeugen. Die Brennweite wird über den Spulenstrom reguliert und ist über einen weiten Bereich variierbar (100 bis 800000-fache Vergrößerung). Die Auflösung wird limitiert durch die Wellenlänge λ und die Fläche A_{ES} des Elektronenstrahls.

Gleichung 8-1
$$d_{min} = \lambda / A_{ES}$$

Für d_{min} ergeben sich Werte in der Größenordnung von einigen nm. Die Vergrößerung liegt um ca. den Faktor 1000 höher als bei Lichtmikroskopen.

Die Abbildung erfolgt beim Lichtmikroskop direkt im menschlichen Auge. Bei der TEM werden Elektronen mit einer Spannung von bis zu 100 kV auf das Objekt beschleunigt. Gleichzeitig werden sie mit den Magnetspulen auf das Objekt fokussiert. Der Elektronenstrahl durchdringt die Probe. Dafür darf die Probe höchstens eine Dicke von 200-400 nm aufweisen.

Dies erfordert eine aufwendige Probenvorbereitung: Die Probe wird in Kunststoff eingegossen und mittels Mikrotom in feine Scheiben geschnitten.

Elektronen, die das Objekt durchdrungen haben, werden mit einer Blende von gestreuten Elektronen abgetrennt. Linsen sorgen für eine große Aufweitung des Strahls und erzeugen eine hohe Endvergrößerung. Das Bild des Objekts wird auf einem Fluoreszenzschirm abgebildet.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Im Gegensatz zur TEM wird die Probe bei der REM (auch Sekundärelektronenmikroskopie – SEM genannt) nicht durchdrungen, sondern durch Sekundärelektronen detektiert, die beim Auftreffen des Elektronenstrahls (0.2 – 30 kV) freigesetzt werden. Dabei tastet der Elektronenstrahl die Probe in einem vorgegebenen Raster ab. Simultan wird die Signalintensität auf einem Bildschirm abgebildet. Die Signal-Intensität wird in Form von hellen und dunklen Feldern auf dem Bildschirm visualisiert, sodass man ein monochromes Bild des Objekts erhält. Somit unterscheidet sich der Strahlengang und die Arte der Bildgenerierung deutlich von der TEM und Lichtmikroskopie.

Die Probenvorbereitung ist wesentlich einfacher als bei der TEM. Das Objekt muss vor der Messung mit einem Metall (z.B. Gold) im Hochvakuum bedampft werden, um die Probe leitfähig zu machen.

Man erreicht bis zu 200000-fache Vergrößerung und eine Auflösung im niedrigen Nanometerbereich.

8.1.1.3 Rastersondenmikroskopie

Die Erfindung geht auf die Physiker Gerd Binnig und Heinrich Rohrer im Jahre 1981 zurück. Sie führten Experimente zum so genannten Vakuumtunneln durch. Hierunter versteht man, dass Elektronen zwischen zwei Leitern im Vakuum hin und her springen. Nähert man sich einer Oberfläche um 0.2 nm, verstärkt sich der Tunnelstrom um das 10-fache. Die Sondenspitze in der Rastertunnelmikroskopie (RTM) besteht aus einem feinen Wolframdraht, an dessen Spitze sich ein einziges Wolframatom befindet. Beim Abtasten einer elektrisch leitenden Oberfläche wird hierbei der fließende Strom (Tunnelstrom) zwischen Sonde und Probe gemessen. Dabei bewegt sich die Sonde in einem Abstand von ca. 1 nm über die Probe.

Bei der Rasterkraftfeldmikroskopie (RKM) wird die Probe mit einer feinen Spitze an einer Blattfeder abgetastet. Die Spitze tritt in Wechselwirkung mit der Oberfläche der Probe. Die Auslenkung der Feder wird durch die Ablenkung eines Laserstrahls bestimmt, der auf die Blattfeder gerichtet ist. Eine Höhenänderung der Spitze wird so durch die Winkeländerung eines Laserstrahls detektiert. Die Auflösung wird in x- und y- Richtung (Rasterebene) durch den Durchmesser der Sondenspitze limitiert. In z-Richtung, also in Auslenkungsrichtung, erreicht man sogar atomare Auflösung.

Durch Anpassung der Abtastkräfte (min. 1 pN - 1 nN) können lebende Organismen (Zellen, Proteine) untersucht oder einzelne Schichten abgetragen werden.

8.1.1.4 Digitale Bildanalyse

Bei der digitalen Bildanalyse durchströmen die zu untersuchenden Partikel eine Messzelle, die aus einer durchsichtigen Kapillare besteht. In regelmäßigen Zeitabständen wird durch einen Xenon-Blitz senkrecht zur Durchströmungsrichtung der Kapillare ein digitales Bild mit einer CCD-Kamera erzeugt. Partikel erscheinen als dunkle Flecken auf dem CCD-Bild. Dies wird über eine Software ausgewertet und somit die Größe der Partikel bestimmt.

8.1.2 Coulter-Counter-Verfahren

Das Coulter Messprinzip ist prinzipiell ein elektrochemisches Messverfahren. Hierbei wird die Änderung der Leitfähigkeit registriert, welche beim Durchtritt eines Partikels durch die Kapillaröffnung einer Messzelle auftritt. Die Partikel werden als Suspension in einer definierten Elektrolytlösung mit der spezifischen Leitfähigkeit ϕ gemessen^[60]. Die Leitfähigkeitsänderung kommt dadurch zustande, dass ein Partikel sein Eigenvolumen an Elektrolytlösung aus der Kapillaröffnung mit der Querschnittsfläche A verdrängt. Dadurch steigt der Widerstand zwischen den beiden Elektroden. Die Leitfähigkeitsänderung ΔR kann so mit dem Partikelvolumen V korreliert werden. Der Einsatzbereich dieses Verfahrens erstreckt sich über einen Größenbereich von 0.4 bis 2000 μm .

Gleichung 8-2
$$\Delta R = \phi \cdot V / A^2$$

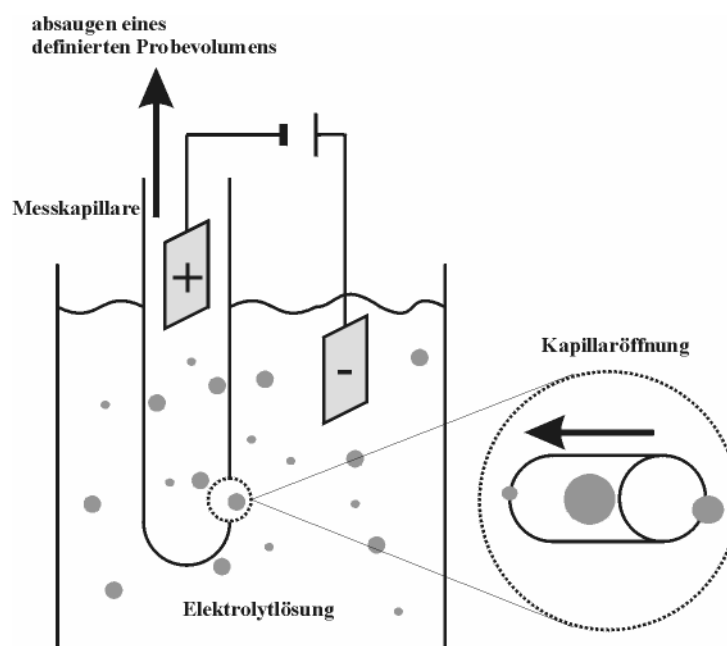


Abbildung 8-2: schematische Darstellung des Coulter Messprinzips

8.1.3 Streulicht Partikelzähler

Dies ist das am häufigsten eingesetzte Verfahren zur Überprüfung von Reinräumen. Entsprechend der Größe eines das Messvolumen passierenden Partikels wird Streulicht erzeugt, das auf einem Fotodetektor abgebildet wird. Die Änderung der am Fotodetektor registrierten Lichtintensität stellt somit ein Maß für die Partikelgröße dar und wird einer Vielkanalanalyse unterzogen. Mit diesem Verfahren sind Partikelgrößen zwischen 0,3 und 30 μm detektierbar.

8.2 Partikelkollektivmessverfahren

Im Gegensatz zu den Einzelpartikelmessverfahren betrachten die Kollektivmessverfahren die Partikel nicht individuell, sondern die Population als Ganzes. Zu ihnen gehören neben spektroskopischen Methoden auch physikalische Trennverfahren

8.2.1 Laserbeugung

Die Beugung von Licht bedeutet die Ablenkung eines Lichtstrahls aus seiner ursprünglichen Richtung an der Grenzfläche zweier Medien, soweit diese nicht auf Reflexion oder Brechung zurückzuführen ist.

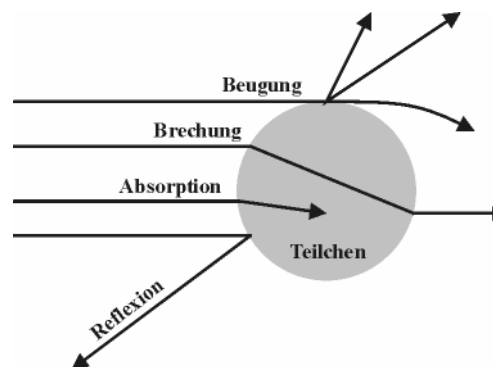


Abbildung 8-3: Wechselwirkung zwischen Licht und einem Partikel

Die Fraunhoferbeugung besagt, dass kugelförmige Teilchen in der Brennweite einer Nachgeschalteten Linse ein radialsymmetrisches, teilchengrößenabhängiges Beugungsbild erzeugen. Die Teilchengröße ist dabei umgekehrt proportional zum Beugungswinkel^[60].

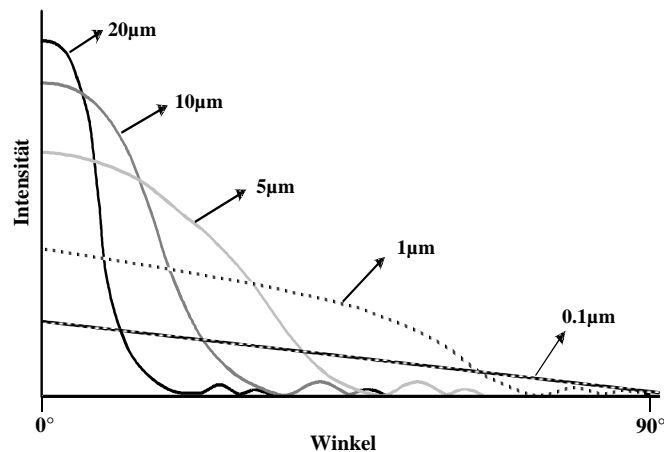


Abbildung 8-4: Abhängigkeit des Beugungswinkels von der Partikelgröße

Messtechnisch wird dies umgesetzt, indem ein Laserstrahl auf die Probe gerichtet wird. Auf der gegenüberliegenden Seite befindet sich eine Linse und in deren Brennweite der Detektor. Dieser ermöglicht die simultane Detektion mehrerer Beugungswinkel.

Der Einsatzbereich erstreckt sich von 0,5 bis 2000 μm . Partikelgrößen von unter 0,5 μm können nur sehr fehlerbehaftet ausgewertet werden.

8.2.2 Extinktionsmessverfahren

Das Messprinzip des so genannten Multiwellenlängen Extinktionsmessverfahrens (meist drei Wellenlängen) beruht darauf, dass Lichtstrahlen mit drei unterschiedlichen Wellenlängen das Partikelkollektiv durchdringen. Die Extinktion wird durch Brechung, Beugung und Reflexion sowie Absorption der Lichtstrahlen hervorgerufen. Mit Hilfe der Lorentz-Mie-Theorie^[61] lassen sich aus den gewonnenen Daten Partikelparameter berechnen. Die Methode lässt sich in Suspensionen und Emulsionen in einen Partikelgrößenbereich von 0,1 bis 1 μm und in Aerosolen abhängig von der Probe von 0,01 bis 5 μm durchführen.

8.2.3 Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)

Die PCS eignet sich zur Partikelgrößenbestimmung in Suspensionen. Sie ermöglicht schnelle Analysen in einem ausgedehnten Größenbereich von 0,001 bis 2000 μm . Das Messprinzip beruht darauf, dass monochromatisches, vertikal polarisiertes Licht eines Lasers an Partikeln in einer Suspension gestreut wird. Die Ursache der Lichtstreuung lässt sich durch einen schwingenden Dipol erklären. Das einfallende Laserlicht polarisiert Moleküle und Partikel in der Probe. Der elektrische Feldvektor des Lichtes induziert einen Dipol, welcher mit der Frequenz des einfallenden Lichtes schwingt. Jeder schwingende Dipol emittiert wiederum elektromagnetische Energie, welche als Sekundäremission die Lichtstreuung verursacht.

Die Partikel als Streuzentren vollziehen Brown'sche Molekularbewegung und bewegen sich rein zufällig im Dispergiermedium. Die statistische Bewegung der Teilchen führt zu einer Frequenzverbreiterung des Streulichtes, welche von der Größe der Teilchen abhängt und zwischen 100 bis 1000 Hz beträgt. Da sich der Abstand der Streuzentren ständig ändert, unterliegt die Frequenzverbreiterung periodischen Fluktuationen, ausgelöst durch

konstruktive und destruktive Interferenz. Die charakteristische Fluktuationszeit verhält sich umgekehrt proportional zur Halbwertsbreite der Streustrahlung und ist ein Maß für die Partikelbeweglichkeit. Da sich kleine Partikel schnell und große Partikel langsamer bewegen, hängt die Partikelgröße direkt mit der Beweglichkeit zusammen.

Die Ortsänderung Δx ist abhängig von der Diffusionskonstanten D und der Zeitspanne Δt (Einstein-Smoluchowski).

$$\text{Gleichung 8-3} \quad \Delta x = \sqrt{D \cdot \Delta t}$$

Gemäß Stokes-Einstein'schen Gesetz besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Diffusionskonstanten D und dem hydrodynamischen Partikelradius r_h , wenn die Viskosität η des Mediums bekannt ist.

$$\text{Gleichung 8-4} \quad D = \frac{k \cdot T}{6\pi \cdot \eta} \cdot \frac{1}{r_h}$$

k : Boltzmannkonstante

Um die die Ortsänderung von Partikeln zu bestimmen, ist es Ziel die aktuelle Position der Teilchen kontinuierlich mit einer zeitlich zurückliegenden Position zu vergleichen.

Dazu wird aus den zeitlichen Schwankungen des Streulichts mit einem Korrelator eine so genannte Autokorrelationsfunktion (AKF) berechnet, an die eine theoretische Korrelationsfunktion (Gleichung 8-7) angepasst wird.

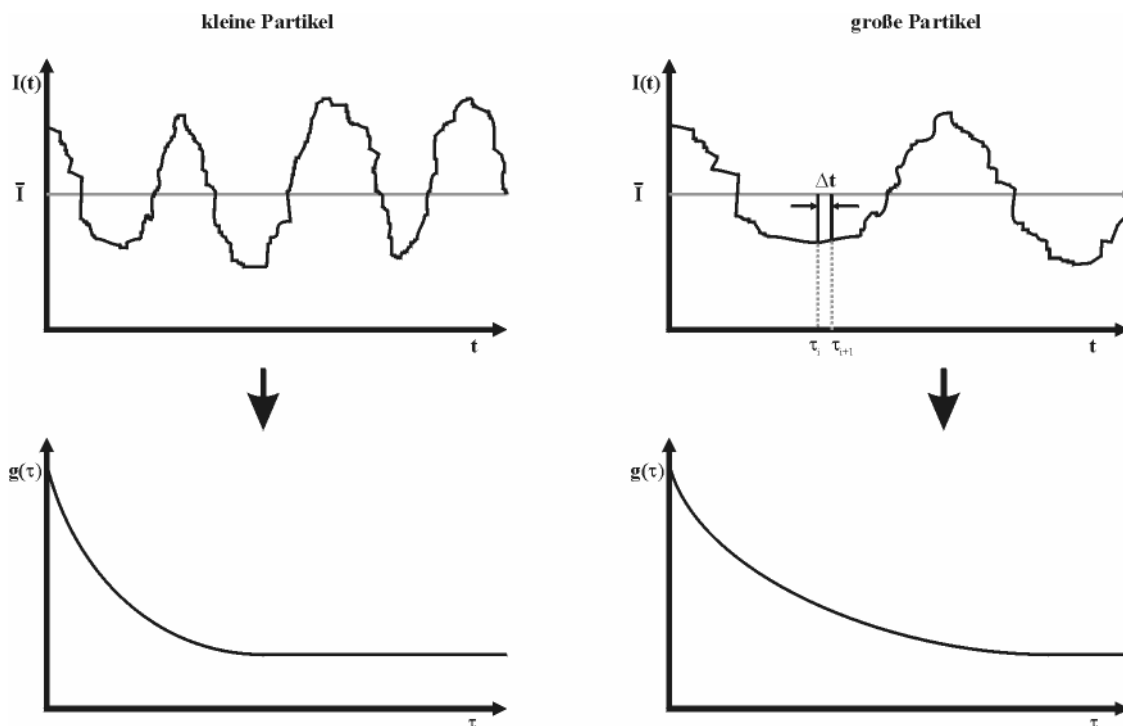


Abbildung 8-5: Detektorsignal und Autokorrelationsfunktion

Die Berechnung der AKF erfolgt, indem die Messzeit oder Verzögerungszeit des Detektors τ in mehrere Messkanäle τ_i mit der Taktzeit Δt unterteilt wird. Die Streulichtintensität wird in kurzen aufeinander folgenden Zeitintervallen Δt gemessen und entsprechend ihrer zeitlichen Reihenfolge in einem Speicher mit n Messkanälen abgelegt.

$$\text{Gleichung 8-5} \quad \tau = n \cdot \Delta t$$

$$\text{Gleichung 8-6} \quad \tau_i = i \cdot \Delta t$$

Dabei befindet sich im ersten Kanal ($i=1$) immer der aktuelle Messwert. Zuvor gemessene Intensitäten werden mit jedem neuen Messwert um eine Position verschoben, wobei Messwerte auf dem letzten Speicherplatz hinausgeschoben werden. Nach der Speicherung eines neu hinzukommenden Messwerts im ersten Kanal, werden die Werte auf allen Speicherplätzen mit dem Wert im ersten Kanal multipliziert. Für den ersten Kanal ergibt sich somit immer das Quadrat des aktuellen Messwertes. Die Aufsummierung der Produkte in den einzelnen Kanälen führt zum Aufbau der Autokorrelationsfunktion mit exponentiellem Verlauf.

Nach der Normierung der berechneten Autokorrelationsfunktion wird diese durch Kumulanten-Analyse an die theoretische Autokorrelationsfunktion angepasst, in die der Diffusionskoeffizient aus Gleichung 8-4 integriert ist.

$$\text{Gleichung 8-7} \quad g(\tau) = e^{-2DK^2\tau}$$

Die Konstante K beschreibt den Betrag des Streulichtvektors, der sich wie folgt darstellt.

$$\text{Gleichung 8-8} \quad K = \frac{4 \cdot \pi \cdot n_R}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

n_R : Brechungsindex des Dispersionsmediums

λ : Wellenlänge des Laserlichts

θ : Streulichtwinkel

Dazu wird die normierte Autokorrelationsfunktion, (AKF mit subtrahierter Basislinie) logarithmiert und mit einem quadratischen Term gleichgesetzt.

$$\text{Gleichung 8-9} \quad \ln(g(\tau)\text{-Basislinie}) = a + b \cdot \tau + \frac{1}{2} \cdot c \cdot \tau^2$$

Für die theoretische AKF ergibt sich für den Ausdruck eine Gerade, wie es auch für berechnete AKF's mit monodisperser Partikelgrößenverteilung zutrifft. Die Messpunkte der berechneten AKF liegen in diesem Fall genau auf der Geraden der theoretischen AKF, womit die Konstante c Null sein muss. Die Steigung b der Geraden ist direkt Proportional zur Diffusionskonstanten D und somit umgekehrt proportional zum Partikelradius.

Die AKF einer breiten oder bimodalen Verteilung weist Abweichungen von der Geraden auf und zeigt einen parabolischen Verlauf. Der Faktor c ist für diesen Fall ungleich Null und

spiegelt das Ausmaß der Abweichung von der Geraden wieder. Er beschreibt somit die Breite der Verteilung. Der Polydispersitätsindex PI errechnet sich aus den Konstanten b und c wie folgt:

Gleichung 8-10
$$PI = \frac{2 \cdot c}{b^2}$$

In der Praxis wird der PI folgendermaßen klassifiziert:

Tabelle 8-1: Klassifizierung von PI

PI	Größenverteilung
0.03 - 0.06	monodispers
0.10 - 0.20	enge Verteilung
0.25 - 0.50	breite Verteilung
> 0.50	nicht auswertbar

Der PI lässt keine Unterscheidung zu, ob es sich um eine breite oder eine bimodale Verteilung handelt. Zur Berechnung komplexer Teilchengrößenverteilung hat sich die Rechenroutine unter der Bezeichnung CONTIN-Algorithmus etabliert. Des Weiteren ist es möglich komplexe Verteilungen mittels Iterationsverfahren zu berechnen.

Die winkelabhängige Streulichtintensität kleiner und großer Partikel ermöglicht es außerdem bimodale Teilchengrößenverteilungen durch Mehrwinkelanalyse aufzutrennen. Je stärker die Teilchen einer Größe unter einem bestimmten Winkel streuen, desto größer ist deren Einfluss auf den gemessenen mittleren Teilchendurchmesser. Für unimodale Verteilungen sollte theoretisch der Partikeldurchmesser bei allen Streuwinkeln gleich groß sein. Bei bimodalen Verteilungen ist die relative Streulichtintensität großer Partikel bei kleinen Winkeln am größten und dominiert somit die Berechnung des Partikeldurchmessers. Bei großen Streuwinkeln fallen die kleinen Partikel dafür stärker ins Gewicht.

Für diese Messmethode verfügen Photokorrelationspektrometer über eine Optik, die es ermöglicht, bei mehreren Winkeln zu messen. Stellvertretend ist in Abbildung 8-6 die schematisierte Darstellung des ‚N4Plus Particle-Sizers‘ gezeigt.

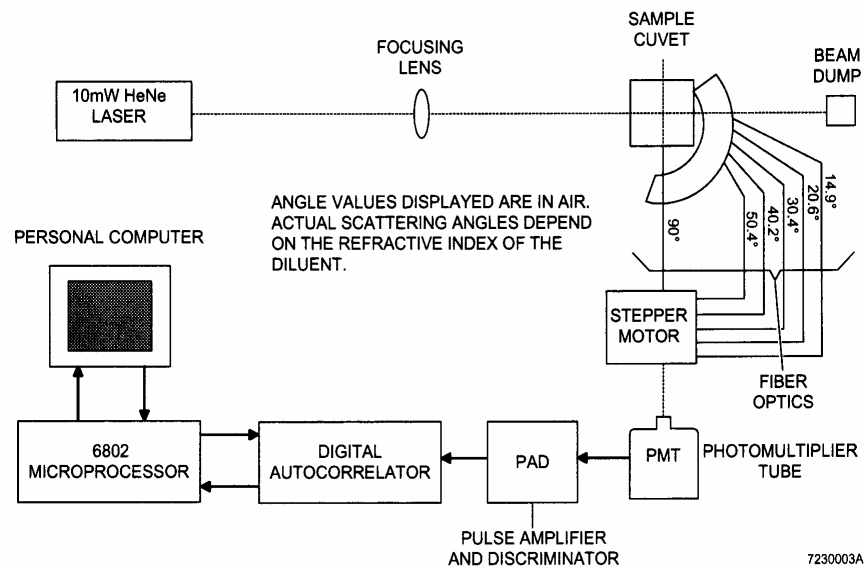


Abbildung 8-6: Aufbau des ‚N4Plus Particle Sizers‘ [62]

Das Gerät ermöglicht es bei 6 verschiedenen Winkeln zu Messen. Das Streulicht wird über Glasfaserverbindungen zum Detektor gelenkt. Der Korrelator arbeitet mit 32 Speicherplätzen und die Taktzeiten bewegen sich im Mikro- bis Millisekundenbereich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde meist bei einem Winkel von 90° gemessen, da die Partikelgrößen in einem angestrebten Bereich von <200 nm liegen. In zahlreichen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit werden Latexpartikelgrößen in Abhängigkeit von einem variierten Parameter dargestellt. Die Fehlerbalken in diesen Diagrammen entsprechen den Standardabweichung in beide Richtungen (2σ), und dienen zur Visualisierung der Partikelgrößenverteilung.

8.2.4 Siebanalyse

Bei der Siebanalyse erfolgt die Trennung der Partikel auf mechanischem Wege. Das Partikelkollektiv durchläuft Analysensiebe mit definierter Maschenweite. Partikel, die zu klein sind, um die Maschen zu passieren, verbleiben auf der Oberseite des Siebs. Fraktionierte Trennungen können durchgeführt werden, indem Siebe mit unterschiedlichen Maschenweiten übereinander gestapelt werden. Dabei nimmt die Maschenweite von oben nach unten stetig ab. Für den Siebvorgang muss der Siebturm in Bewegung gehalten werden, was eine elektrisch angetriebene Analysensiebmaschine in den meisten Fällen erledigt. Auf diese Weise sind Trennungen von Partikeln bis zu einer Größe von $20 \mu\text{m}$ möglich. Bei spezielleren Siebverfahren, die mit der Unterstützung von Ultraschall arbeiten, kann die kleinste Maschenweite sogar nur $5 \mu\text{m}$ betragen. Die Partikel können sowohl als Feststoff als auch in Suspension gesiebt werden.

8.2.5 Sedimentationsanalyse

Unter Sedimentation versteht man die Trennung durch anlegen einer Kraft (im einfachsten Fall die Gravitationskraft), bei der die Komponenten aufgrund von Dichteunterschieden durch unterschiedliche Fortbewegungsgeschwindigkeiten getrennt werden. Die moderne Ausführungsform stellt die Photosedimentationsanalyse mit Hilfe einer Hohlscheibenzentrifuge dar. Das Partikelkollektiv wird hierbei als Suspension auf eine rotierende Scheibe (500 bis 15000 U/min) gegeben, auf der sich ein Flüssigkeitsfilm befindet. Die Zentrifugalkraft führt zur Migration der Partikel hin zum Scheibenrand. Die Zeit, die ein sphärischer Partikel mit dem Durchmesser d benötigt, um vom Startradius r_s zum Detektionsradius r_d zu wandern, ist abhängig von der Viskosität η der flüssigen Phase, der Winkelgeschwindigkeit ω sowie vom Dichteunterschied $\Delta\rho$ zwischen Partikel und flüssigem Medium.

Gleichung 8-11

$$t = \frac{18\eta \ln\left(\frac{r_d}{r_s}\right)}{\omega^2 d^2 \Delta\rho}$$

Die Detektion erfolgt durch Abtastung der Scheibenfläche (Polymethacrylat) durch eine LED. Passiert ein Partikel den Diodenstrahl, wird dies als Lichtschwächung am Photodiodendetektor registriert.

Der Einsatzbereich für dieses Verfahren erstreckt sich von 0.01 bis 30 μm . Die Analysenzeit beträgt 5-30 min.

8.2.6 Akustospektrometrie

Mit Hilfe der Akustospektrometrie können Partikelgrößen in einem Bereich von 0.005 bis 100 μm bestimmt werden. Hierbei wird die Probe einem Frequenzspektrum im Ultraschallbereich ausgesetzt und die Schwächung des Spektrums registriert^[63]. Die Schwächung ist abhängig von der Partikelgröße und wird unter Berücksichtigung ausgewählter Wechselwirkungen wie Streuung und Umwandlungsprozesse von Strahlung und Wärme (Dissipation) ermittelt. Die Berechnung erfordert Kenntnisse über die Dichte des Feststoffs sowie Dichte und Viskosität der Flüssigkeit. Das Verfahren hat seine Stärken in der online-Analyse, sowie bei der Untersuchung konzentrierter Suspensionen mit bis zu 50 % (w/w) Feststoffanteil.

8.3 Chromatographische Verfahren

8.3.1 Größenausschlusschromatographie (Size Exclusion Chromatography - SEC)

Als stationäre Phasen für die Größenausschlusschromatographie (SEC) werden meist vollporöse Silica-Gel- oder Polymer-Phasen eingesetzt. Der Trennmechanismus beruht darauf, dass verschieden große Partikel oder Moleküle unterschiedliche Zeiten auf der Säule verbringen^[64, 65]. Kleine Moleküle können bis in die kleinen Poren der stationären Phase eindringen. Dadurch ist der Weg, den sie durch die Säule hindurch zurücklegen länger als bei größeren Molekülen, die nicht in feinere Poren des Materials vordringen können. Ist ein Molekül so groß, dass es in keine der Poren des Säulenmaterials passt, wird es ausgeschlossen.

Da die Bestandteile des Eluenten wesentlich kleiner sind als die Analyten, dringen sie total in die Porenstruktur ein. Somit benötigt ein Lösungsmittelmolekül der Probe, im Gegensatz zu den übrigen chromatographischen Verfahren, mehr Zeit bis zum Detektor (meist UV-VIS oder Brechungsindex) als der Analyt. Aus diesem Grund spricht man auch von der Totvolumenchromatographie. Das Verfahren ist auf die externe Kalibrierung mit Standardlösungen bekannter Molmasse angewiesen. Die Probe muss im Eluent löslich sein; eine Voraussetzung, die oftmals nicht von quervernetzten Polymeren erfüllt werden kann. Dennoch ist dieses Verfahren weit verbreitet in der makromolekularen und biochemischen Analytik, um mittlere Molmassen von Polymeren oder Proteinen zu bestimmen.

8.3.2 Feld-Fluss-Fraktionierung

Das in den 70er Jahren entwickelte chromatographische Verfahren funktioniert auf folgende Art und Weise: Die Probe durchströmt einen dünnen Kanal mit einer Höhe von 100-250 μm . Senkrecht zur Transportebene wird ein Feld (elektrisch, thermisch, mechanisch) angelegt, mit dem die Analyten in Wechselwirkung treten^[66]. Die Auftrennung der Partikelpopulation erfolgt nach der auf das Feld reagierenden physikalischen Eigenschaft. Dadurch entstehen Migrationsunterschiede innerhalb des Kanals, was sich durch einen unterschiedlich schnellen Transport äußert.

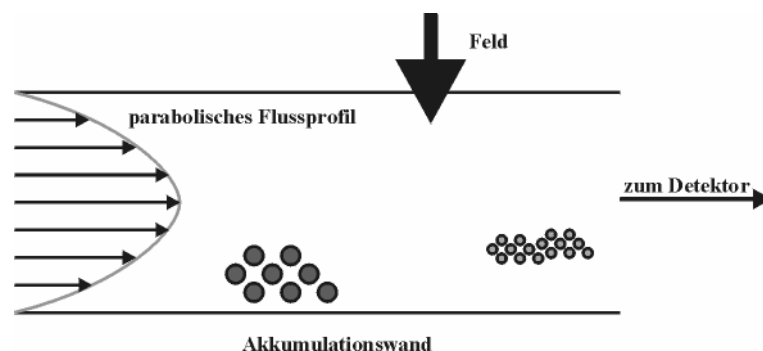


Abbildung 8-7: Funktionsprinzip der Feld-Fluss-Fraktionierung

Je näher ein Partikel an die Akkumulationswand gedrückt wird, desto langsamer wird er eluiert. Die getrennten Größenfraktionen eluieren zeitversetzt aus dem Kanal und können dort detektiert oder fraktioniert gesammelt werden. Der Einsatzbereich für dieses Verfahren erstreckt sich von 0.01 bis 100 μm . Das System kann mit verschiedensten Detektorsystemen (Lichtstreuung, ICP) gekoppelt werden.

9 Untersuchungen zur Funktionalisierung des Trägermaterials

Zur Herstellung elektrostatisch agglomerierter Anionenaustauscher soll ein Kationenaustauscherharz als Trägermaterial eingesetzt werden. Kommerziell sind solche Materialien im präparativen Bereich weit verbreitet^[67]. Für die Hochleistungschromatographie können diese bis auf die gewünschte Größe zermahlen werden^[68]. Alternativ dazu ermöglichen bestimmte Polymerisationstechniken eine direkte größen- und strukturelle Synthese sphärischer Teilchen, die in einem nachfolgenden Funktionalisierungsschritt in ein Ionenaustauscherharz überführt werden^[69].

Folgender Untersuchungsabschnitt behandelt die Sulfonierung von PS-DVB Copolymerharzen, die im Arbeitskreis hergestellt wurden. Dabei soll ein Weg erarbeitet werden, der zu einer reproduzierbaren Etablierung von Kationenaustauschergruppen auf dem Material führt. Des Weiteren wird geprüft, in wie weit sich diese Materialien für den Einsatz als stationäre Phase in der Anionenchromatographie eignen.

9.1 Eingesetzte Grundmaterialien

Für die durchgeführten Experimente wurden PS-DVB Copolymere eingesetzt, die im Arbeitskreis oder von der Fa. Metrohm hergestellt wurden. Die Synthese erfolgte durch ein bereits entwickeltes und angepasstes Zweischritt-Polymerisationsverfahren^[70, 71].

Ausgangspunkt stellen quellfähige PS-Saatt-Teilchen dar, die mit einer Mischung aus 33 % (w/w) Monomer in einem Verdünner gequollen werden. Als Monomer wird eine Mischung aus 55 % (w/w) Divinylbenzol (DVB) und 45 % (w/w) Ethylvinylbenzol (EVB) verwendet. Die Polymerisation wird mit Dioctanylperoxid (Perkadox SE-8) in Form einer Microemulsion initiiert.

Nach der Aufarbeitung durch diverse Reinigungs- und Auskochstufen mit organischen Lösungsmitteln erhält man sphärische, hochquervernetzte PS-DVB Partikel mit mittleren Partikeldurchmessern von 4-5 μm . Die Synthese funktioniert mit guter Reproduzierbarkeit und liefert enge Partikelgrößenverteilungen^[71, 72].

Tabelle 9-1: Verwendete Copolymere mit charakteristischen Kenndaten^[70]

Ident _{GM}	Partikeldurchmesser [μm]	Partikeldichte [g/mL]	Porenvolumen [mL/g]
P101001Sc	4.7	0.43	1.36
P120302SNa	n.b.	0.42	1.47
P180302SNa	4.3	0.43	1.39
P090902Amh	n.b.	n.b.	n.b.
P110902Bmh	5.0	0.40	1.55
P230902Amh	5.1	0.40	1.54
P091202Amh	5.0	0.40	1.54
P240203AmhS2	n.b.	n.b.	n.b.
P190503Bmh	n.b.	n.b.	n.b.

Die Messung der Partikelgröße erfolgte durch Abbildung der Partikel mit einem Lichtmikroskop und einem Rasterelektronenmikroskop. Das Porenvolumen wurde über inverse Größenausschlusschromatographie bestimmt. Die skeletale Dichte (Dichte des reinen Polymergerüsts ohne Berücksichtigung der Poren) beträgt 1.02 bis 1.10 mL/g^[70].

Die in Tabelle 9-1 dargestellten Polymere dienen als Ausgangsmaterialien für die Herstellung eines sulfonierten Trägerharzes.

9.2 Untersuchungen zur Sulfonierung von PS-DVB Trägermaterialien

Für die Sulfonierung von PS-DVB sind verschiedene Reagenzien mit unterschiedlichen Reaktivitäten einsetzbar. Klingenberg funktionalisierte PS-DVB Copolymere, indem das Grundmaterial einige h mit konzentrierter Schwefelsäure bei moderaten Temperaturen im Ultraschallbad behandelt wurde. Dabei wurde ein Katalysator in Form von Silbersulfat (Ag_2SO_4) eingesetzt^[52].

Diese Reaktion wurde am PS-DVB P101001Sc durchgeführt. Nach einer Vielzahl von Waschschritten mit verdünnter Mineralsäure und Lauge sowie einem organischen Lösungsmittel erhielt man so einen beige gefärbten Feststoff.

Vom hergestellten Kationenaustauscher S291101 wurde zur Charakterisierung die Austauschkapazität bestimmt. Mit einer Kapazität von 1.9 mEq pro Gramm Trockenprodukt konnte ein hochkapazitiver Kationenaustauscher hergestellt werden.

Zur Überprüfung der Einsetzbarkeit in der Ionenchromatographie wurden 2 g des sulfonierten Materials S100102 in 20 mL Wasser aufgeschlämmt und mit 10 mL Suspension eines funktionalisierten VBC-DVB-Latex AL220102 versetzt. Nachdem die Mischung 30 min gerührt wurde, filtrierte man und packte den Rückstand in einen PEEK Säulenkörper.

Zur Charakterisierung wurden am Ionenchromatographen Chromatogramme von 8 anorganischen Anionen aufgezeichnet (Abbildung 9-1-links).

Mit diesem Material konnte eine Trennung der Probenkomponenten beobachtet werden. Auffällig war jedoch die breite Peakform des Chlorids. Des Weiteren konnte Bromid nicht wieder gefunden werden.

Als Ursache vermutete man das in der Sulfonierungsreaktion eingesetzte Silber. Trotz intensiver Waschschrritte mit verdünnter Salzsäure und Ammoniak, muss ein Teil des Silbers auf dem Säulenmaterial adsorbiert worden sein oder es wurde stark an die Sulfonatgruppen des Trägermaterials gebunden. Silber bildet mit den Anionen Chlorid und insbesondere Bromid schwerlösliche Salze, die nicht mehr von der Säule eluieren.

Um Silberbestandteile aus dem Material zu entfernen, wurde die Säule mit 100 mL einer wässrigen Lösung aus 0.1 mmol/L Natriumcyanid und 0.1 mmol/L Natriumhydroxid gespült. Anschließend entfernte man Cyanid-Reste mit 50 mL einer 0.1 mmol/L Natriumhydroxidlösung und spülte mit 50 mL Wasser.

Cyanid bildet mit Silber den sehr stabilen, wasserlöslichen Silber-Dicyano-Komplex ($[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$). Auf diese Weise ist es möglich, das Silber aus der Säule zu laugen.

Zur Überprüfung des Auslaueffektes wurde das Anionengemisch auf die konditionierte Säule gegeben, woraufhin das in Abbildung 9-2-rechts dargestellte Chromatogramm erhalten wurde.

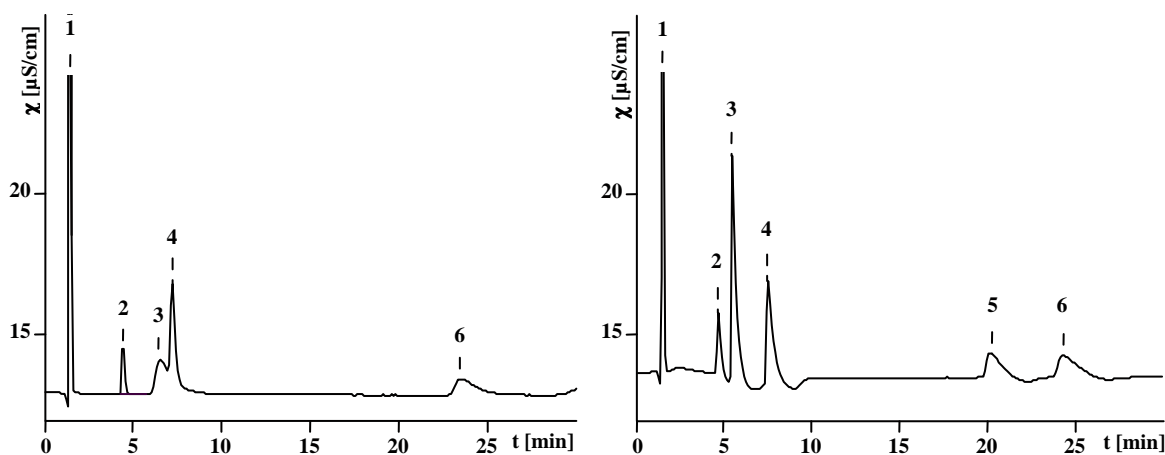


Abbildung 9-1: Chromatogramme eines 8 Anionen-Standards ($c=10 \text{ mg/L}$) an Säule L180102_DMEA vor (links) und nach Konditionierung mit Cyanidlösung (rechts); Eluent: $3.0 \text{ mmol/L Na}_2\text{CO}_3$; v_S : $20 \text{ } \mu\text{L}$; T : $25 \text{ } ^\circ\text{C}$; 1=Fluorid, 2=Bromat, 3=Chlorid, 4=Nitrit, 5=Bromid, 6=Nitrat (jeweils 10 mg/L); Phosphat und Sulfat eluieren bei $t_r > 30 \text{ min}$

Durch die Konditionierung mit basischer Cyanidlösung wurde die Peakform des Chlorids stark verbessert und die Wiederfindung des Bromids ermöglicht. Der Einbau eines Waschschrittes mit basischer Cyanidlösung ermöglichte die Herstellung eines Trägermaterials ohne Spuren von Silber, wodurch unerwünschte Adsorptionseffekte der betreffenden Analyten eliminiert wurden.

Da das Material durch die Spülprozesse mit hohen Salzfrachten strapaziert wurde, wiederholte man das Packen der Säule, wodurch die Peakformen verbessert werden konnten (Abbildung 9-2-links).

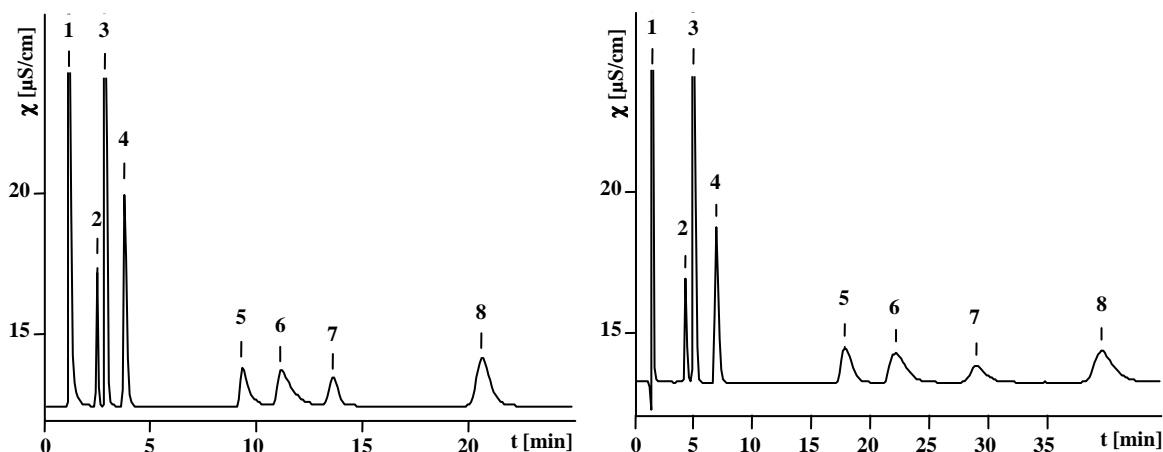


Abbildung 9-2: Chromatogramm eines 8 Anionen-Standards ($c=10$ mg/L) an Säule L180102_DMEA nach Konditionierung mit Cyanidlösung und erneutem Packen; Eluent: 7.5 mmol/L Na_2CO_3 (links) und Säule L280102_DMEA ohne die Verwendung von Ag_2SO_4 ; Eluent: 3.0 mmol/L Na_2CO_3 ; v_S : 20 μL ; T: 25 °C; 1=Fluorid, 2=Bromat, 3=Chlorid, 4=Nitrit, 5=Bromid, 6=Nitrat, 7=Phosphat, 8=Sulfat (jeweils 10 mg/L)

Praktikabler als die aufwendige Entfernung des Katalysator-Silbers ist eine störkomponentenfreie Funktionalisierung des Grundmaterials, sodass nachgeschaltete Reinigungsschritte entfallen können. Daneben birgt der Umgang mit basischer Cyanidlösung ein Gefährdungspotenzial für Gesundheit und Umwelt, wobei spezielle Betriebsanweisungen und Entsorgungsmaßnahmen zu beachten sind.

Aus diesen Gründen wurde selbige Sulfonierungsreaktion ohne Zusatz von Ag_2SO_4 durchgeführt. Diese Funktionalisierungsart ohne den Einsatz eines Katalysators wurde beispielsweise von Ning und seinen Mitarbeitern eingesetzt, wobei eine Austauschkapazität von nur 6 $\mu\text{Eq/g}$ erreicht wurde^[73]. Chong konnte durch den Einsatz von hohen Temperaturen und langer Reaktionszeiten (120°C, 5 h) Harze mit einer Kapazität von über 5.2 mEq/g herstellen^[74]. Slingsby erzielte bei 50°C und 3 h Reaktionszeit eine Austauschkapazität von 1.7 mEq/g^[75]. Die erreichbare Kapazität durch eine Sulfonierungsreaktion ist neben den Reaktionsbedingungen auch von der Beschaffenheit des eingesetzten Grundmaterials (Oberfläche, Porosität) abhängig.

Die Umsetzung von P101001Sc mit konzentrierter Schwefelsäure führte zu einem Kationenaustauscher S240102 mit einer Kapazität von 2 mEq/g. Wie in Abbildung 9-2 gezeigt kann auch dieses Material nach Belegung mit Latex Anionengemische effizient trennen. Für die Sulfonierungsreaktion an PS-DVB Copolymeren kann man demnach vollständig auf den Zusatz von Ag_2SO_4 verzichten, ohne die Eigenschaften des Trägermaterials und der daraus hergestellten Latex-Säulen negativ zu beeinflussen.

Zur weiteren Optimierung der Synthese wurde die Menge der eingesetzten Schwefelsäure auf ca. ein Drittel reduziert. Somit sind pro Gramm Grundmaterial nur noch 6.25 mL konzentrierte Schwefelsäure zur Sulfonierung notwendig, was die Aufarbeitung des Materials vereinfacht und sicherer gestaltet sowie die Abfallmengen an konzentrierten Säuren reduziert.

Die eingesetzte Säuremenge ist somit nahezu identisch mit der von Chong verwendeten (6.0 mL H₂SO₄ pro Gramm Polymer) ^[74]. Diese gewonnenen Trägerharze zeigten trotz der niedrigeren Säuremenge vergleichbare Kapazitäten und die Eigenschaften des Produktes wurden nicht signifikant verändert. Prinzipiell wäre eine weitere Verringerung der Schwefelsäure möglich. Es besteht jedoch die Gefahr, dass das Grundmaterial nicht genügend durchmischt werden kann, da ab einem gewissen Feststoffanteil keine homogene Aufschlammung des Materials mehr zu erreichen ist.

Tabelle 9-2 enthält eine Zusammenstellung der erläuterten Synthesen, in denen PS-DVB-Grundmaterialchargen (Ident_{SM}) bei einer Schwefelsäurekonzentration (c_{H₂SO₄}) zu sulfonierten Substraten (Ident_{SM}) umgesetzt wurden. Die Charakterisierung erfolgte durch Bestimmung der Austauschkapazität (Q_{ex}).

Tabelle 9-2: Zusammenstellung aller durchgeführten Sulfonierungsreaktionen

Ident _{SM}	Q _{ex} [mEq/g]	m _{GM} [g]	Ident _{GM}	c _{H₂SO₄} [mL/g _{GM}]
S291101	1.91	5	P101001Sc	20 (+Ag ₂ SO ₄)
S101201	1.96	8		
S100102	1.72			
S240102	2.01			
S040202	2.13			
S120402	2.04		P120302SNa	20
S020502	2.01			
S130502	2.09			
S270502	2.08	24		
S280502	2.05	8		
S210602	n.b.		P180302SNa	
S280902	2.11			
S091002AG	2.01			
S051102	n.b.			P090902Bmh
S271102	2.07	16		P110902Bmh
S080103	2.09	8	P230902Amh	
P230902AmhS1	1.79	60		
P230902AmhS2	1.95	60		
P091202AmhS1	1.93	60	P091202Amh	
P091202AmhS2	n.b.	60		
P240203AmhS2	n.b.	60	P240203Amh	
P190503BmhS1	1.98	60	P190503Bmh	
P199593BmhS2	2.06	60		

Zur Bestimmung der Austauschkapazität wurde eine definierte Masse des trockenen Polymers mit 20 mL 0.1 mmol/L HCl versetzt und anschließend mit 20 mL Wasser gewaschen. Das Material wurde in ein Becherglas überführt und in 50 mL Wasser aufgeschlämmt. Durch Zugabe von 0.5 g NaCl wurden die Protonen auf dem Material in die wässrige Phase verdrängt und gegen Natronlauge titriert.

Für die sulfonierten Chargen ergibt sich für die Austauschkapazität ein Mittelwert von 2.0 mEq/g bei einer Standardabweichung von 0.1 mEq/g, was einer relativen Standardabweichung von 5 % entspricht. Die Abweichungen werden durch den schwer quantifizierbaren Einsatz des Ultraschallbades hervorgerufen. Weitere Fehlerbeiträge entstehen durch den Trocknungsvorgang des Materials sowie bei der Kapazitätsbestimmung durch Titration selbst. Unter Berücksichtigung der beschriebenen Abweichungsursachen kann man die durchgeführte Sulfonierung des Grundmaterials als gut reproduzierbar bezeichnen.

Durch die Sulfonierung steigt die Masse des Polymers. Bezieht man die Gewichtszunahme Δm ausschließlich auf die hinzugewonnenen Sulfonatgruppen, kann eine theoretische Austauschkapazität Q_{th} bestimmt werden. Am Beispiel von S270502 und S280502 wurde die Gewichtszunahme festgehalten.

Tabelle 9-3: Gewichtszunahme und Vergleich von theoretischer (Q_{th}) und experimentell bestimmter Austauschkapazität (Q_{ex}).

Ident _{SM}	m _{GM}	m _{SM}	Δm	Q_{th} [mEq/g]	Q_{ex} [mEq/g]
S270502	24.2 g	32.4 g	8.20 g (33.9 %)	4.24	2.08
S280502	8.13 g	10.6 g	2.47 g (30.4 %)	3.80	2.05

Das Gewicht des Grundmaterials steigt um ca. 30 %. Die Gewichtszunahme kommt durch die Addition der Sulfonatgruppen an den Aromaten zustande. Da lediglich ein Wasserstoffatom substituiert wird, und jede Sulfonatgruppe mit einer Molmasse von 80 g/Mol zu Buche schlägt, nimmt die Masse entsprechend stark zu.

Aus der prozentualen Gewichtszunahme und der Molmasse der Sulfonsäuregruppe kann die theoretische Austauschkapazität des Materials berechnet werden. Wie man in Tabelle 9-3 sieht, liegt diese um den Faktor 2 höher als die experimentell bestimmten Werte. Die Gründe für den beobachteten Unterschied sind folgende: Obwohl die Materialien bis zur Gewichtskonstanz im Exsikkator getrocknet wurden, ist der Trocknungsgrad des sulfonierten Materials eine mögliche Fehlerquelle. Des Weiteren sind für die experimentelle Bestimmung der Austauschkapazität nicht alle Sulfonsäuregruppen verfügbar. Aufgrund der Porenstruktur ist es möglich, dass ein großer Teil der funktionellen Gruppen nicht für die schnell ablaufende Säure-Base Titration zur Verfügung steht.

Die Zunahme der Masse wirft die Frage auf, ob sich das Trägermaterial in Hinblick auf dessen Größe und Morphologie ändert.

Zur Klärung des Einflusses der Sulfonierungsreaktion auf die Morphologie des Materials wurden zwei Polymerchargen vor und nach der Sulfonierung an einem Lichtmikroskop und Rasterelektronenmikroskop abgebildet.

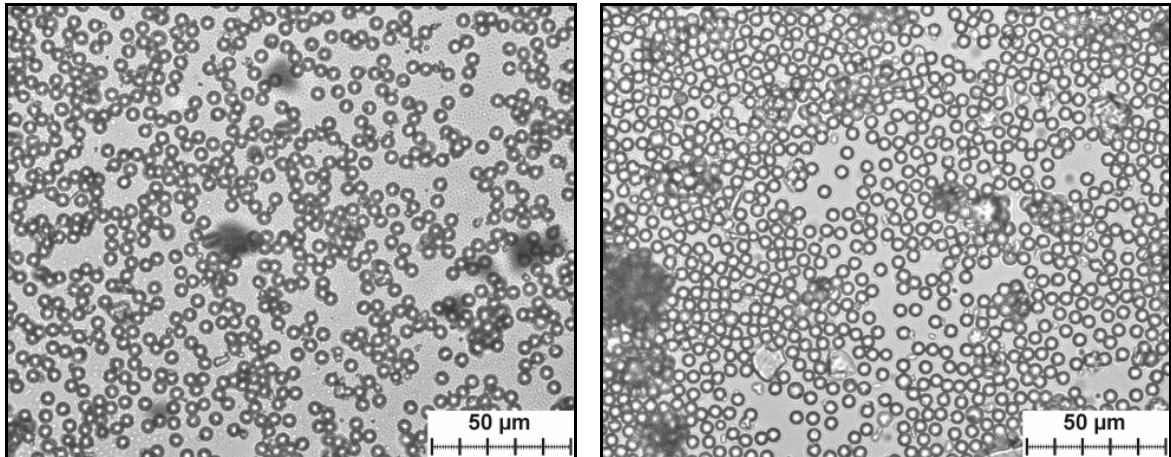


Abbildung 9-3: Lichtmikroskopaufnahmen P091202Amh (links) und P091202AmhS1 (rechts) (500-fache Vergrößerung)

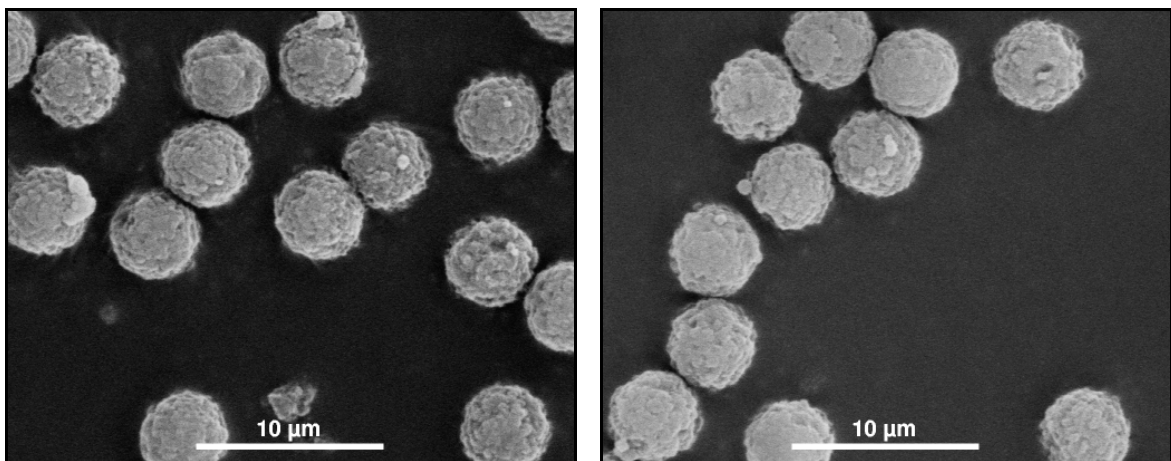


Abbildung 9-4: Elektronenmikroskopaufnahmen P091202Amh (links) und P091202AmhS1 (rechts) (3500-fache Vergrößerung)

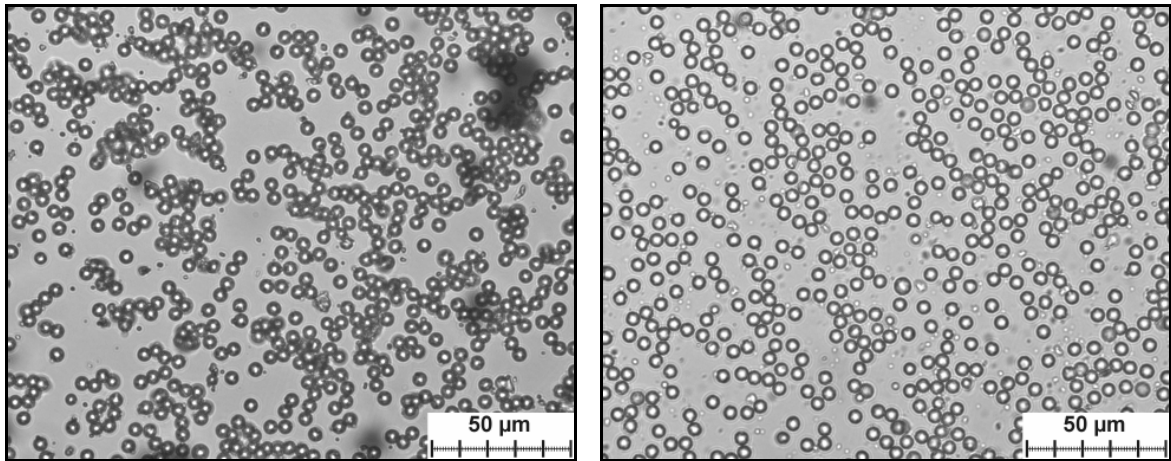


Abbildung 9-5: Lichtmikroskopaufnahmen P110902Bmh (links) und S271102 (rechts) (500-fache Vergrößerung)

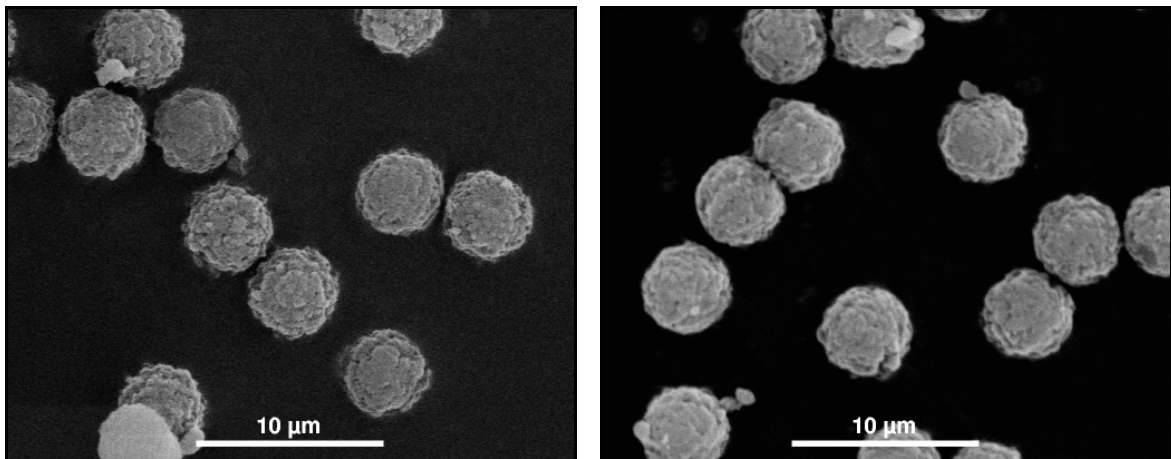


Abbildung 9-6: Elektronenmikroskopaufnahmen P110902Bmh (links) und S271102 (rechts) (3500-fache Vergrößerung)

Aus den Lichtmikroskopaufnahmen könnte man mutmaßen, dass die Größe der Partikel leicht zugenommen hat. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Tiefenauflösung des Lichtmikroskops sehr beschränkt ist, und die beobachtete Größe davon abhängt, auf welchen Bereich der Polymerkugeln gerade fokussiert wird. Aufschlussreicher sind die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen: Sie zeigen, dass das Material nach der Sulfonierung nicht an Größe zugenommen hat und immer noch die gleiche Oberflächentextur aufweist. Da es sich um hochquervernetzte Teilchen vom Styrol-Typ handelt, sind sie mechanisch stabil und chemisch sehr resistent.

Die in diesem Abschnitt konnte ein reproduzierbares Verfahren zur Sulfonierung von PS-DVB Polymeren entwickelt werden. Die Materialien haben ihre Einsatzfähigkeit für die Ionenchromatographie bewiesen und stellen die Plattform für eingehende Untersuchungen an Latex agglomerierten Anionenaustauschern dar.

9.3 Konditionierung von sulfoniertem PS-DVB Copolymer

Obwohl die Synthese von PS-DVB nach dem Ugelstad-Verfahren zu monodispersen Partikeln führt, enthalten die Chargen Anteile von größeren Sekundärteilchen. Diese erreichen eine Größe von bis zu 80 μm und können auch durch die Sulfonierungsreaktion nicht entfernt werden. Diese Partikel beeinflussen die Trennleistung der daraus gepackten Säulen in negativer Weise, da sie zu unhomogeneren Packungen führen. Daher wurden Wege untersucht die unerwünschte Partikel abzutrennen oder zu zerkleinern.

Während man zur Abtrennung kleiner Partikel Sedimentationstechniken einsetzt, ergeben sich folgende Möglichkeiten zur Entfernung großer Partikel:

- Zerstörung von Agglomeraten mit Ultraschall
- Abtrennung großer Partikel durch Sieben

9.3.1 Behandlung mit Ultraschall

Ziel dieses Experimentes war es zu beobachten, wie sich Partikel des sulfonierten Materials in Suspension verhalten, wenn sie in einem Ultraschallbad behandelt werden. Die durch den Kavitationseffekt ausgelösten „Mikroexplosionen“ sollten Agglomerate zerstören und homogeneres Material liefern.

Eine Aufschlämmung von 2 g des sulfonierten Polymers in 30 mL Wasser wurde 5 – 300 min im Ultraschallbad behandelt und zu bestimmten Zeiten eine Lichtmikroskopaufnahme und eine Messung am Multisizer® (Coulter-Counter-Verfahren) durchgeführt.

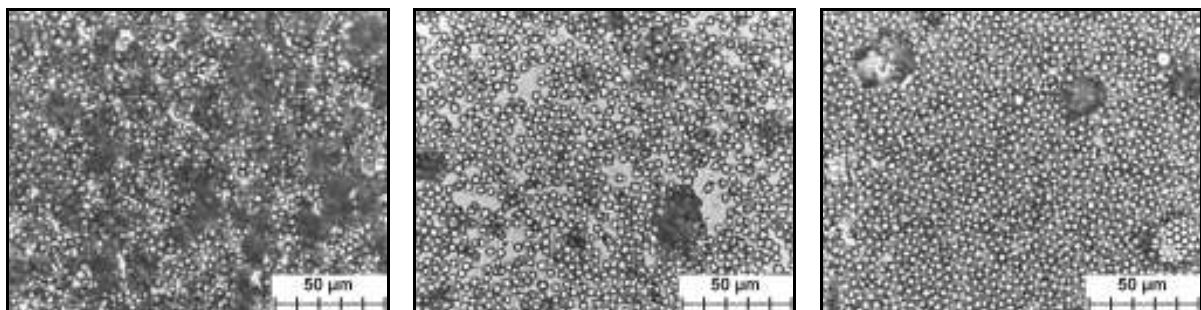


Abbildung 9-7: Lichtmikroskopaufnahmen des sulfoniertem Grundmaterials P210703CmhS2 nach einer Ultraschallbehandlungsdauer von 0 min (links), 60 min (Mitte) und 300 min (rechts).

Die Lichtmikroskopaufnahmen zeigen qualitativ eine Abnahme der großen Partikel. Da man für ein repräsentatives Bild viel mehr Partikel abbilden und ausmessen müsste, wird zum Vergleich die Messung nach dem Coulter Counter Prinzip herangezogen.

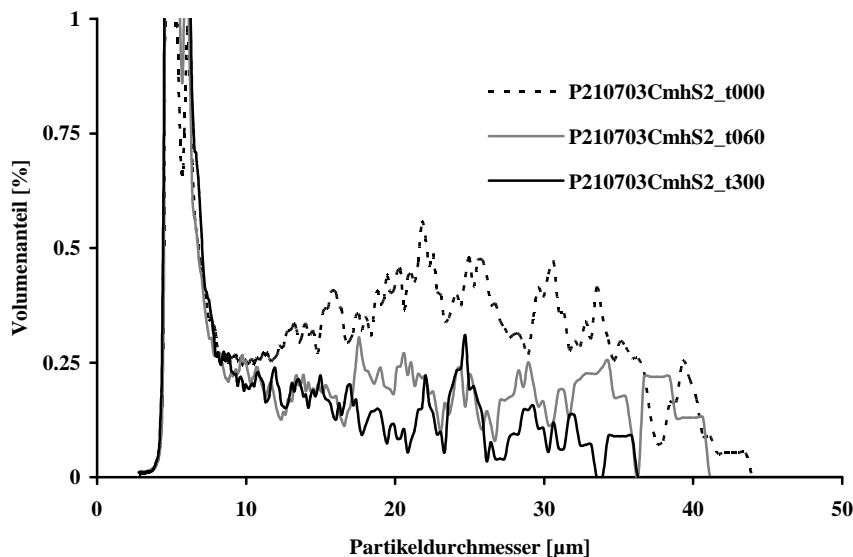


Abbildung 9-8: Messung der Partikelgrößenvolumenverteilung von Polymer P210703CmhS2 bei Ultraschallzeiten von 0, 60 und 300 min

Man erkennt, dass innerhalb der ersten 60 min der Anteil großer Teilchen reduziert werden konnte. Eine Behandlung, die länger als 60 min dauert, erzeugt keinen Effekt, der die lange Beschallungszeit von 300 min rechtfertigen würde. Eine zu lange Beschallungsdauer kann sich sogar negativ auswirken: Beim Versuch Testchromatogramme an Säulen, die mit einem 300 min lang behandelten Latex hergestellt wurden aufzunehmen, war der Druck der Säulen zu hoch, um sie in einem Chromatographiesystem betreiben zu können. Die lange Ultraschalleinwirkung hat zur Bildung vieler kleinerer Teilchen geführt, die die Säule verstopften.

In Bezug auf die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Säulen ist festzuhalten, dass die Behandlungsdauer von 5 min ausreichend hoch gewählt ist. Auch wenn in Abbildung 9-8 erst nach 60 min eine Verbesserung zu sehen ist, können nach kurzer Zeit ein erheblicher Teil der Agglomerate zerkleinert werden. Für die Säulenherstellung wird das Material zusätzlich noch gerührt und direkt vor dem Packen nochmals 10 bis 15 min mit Ultraschall behandelt, sodass man einen großen Teil der Agglomerate zerstört und gleichzeitig nicht zu viele kleine Teilchen produziert.

9.3.2 Sieben

Ein Weg um Agglomerate zu eliminieren, stellt das Sieben des Grundmaterials dar. Hierbei werden nicht wie bei der Ultraschallbehandlung die Agglomerate zerstört, sondern aufgrund ihrer Größe ausgeschlossen. Hierzu wurde ein Satz Feststoff-Analysesiebe mit Maschenweiten von 71 µm, 40 µm und 20 µm eingesetzt. Das sulfonierte Grundmaterial P210703CmhS2 wurde in einem Versuch trocken und in einem weiteren Versuch als wässrige Aufschlämmung gesiebt.

9.3.2.1 Sieben des Trockenmaterials

Aufgrund der geringen Dichte des Materials reichte die Masse der Polymerpartikel nicht aus, um ein Analysensieb aus eigener Kraft zu passieren. Selbst auf einer Analysensiebmaschine verweilte das Material bei der größten Maschenweite immer noch auf der Oberseite des Siebs. Abhilfe schaffte ein Gummiwischer, wie er für gravimetrische Bestimmungen als Werkzeug eingesetzt wird. Das Material wurde damit per Hand durch ein jedes Sieb überführt. Bei einer Maschenweite von 20 μm erreichte diese Vorgehensweise jedoch ihre Grenze, da das Material mit engerer Maschenweite immer schwieriger das Sieb passierte. Mit viel Geduld war es trotzdem möglich das Material nach Partikelgrößen zu trennen.

Jede aufgefangene Größenfraktion wurde mit dem Lichtmikroskop und dem Coulter-Counter-Verfahren untersucht. Abbildung 9-9 zeigt eine Reihe von Lichtmikroskopaufnahmen, die das Material nach dem Passieren einer jeden Siebmaschenweite darstellen.

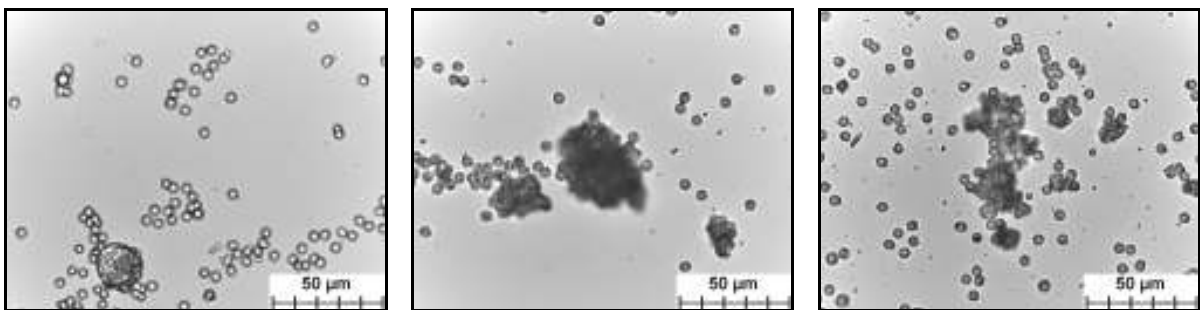


Abbildung 9-9: Lichtmikroskopaufnahmen des sulfonierten Grundmaterials P210703 nach dem Passieren eines Analysensiebs mit 71 μm (links), 40 μm (Mitte) und 20 μm (rechts) Maschenweite (500-fache Vergrößerung)

Die folgenden Lichtmikroskopaufnahmen (Abbildung 9-10) zeigen die Rückstände auf den einzelnen Sieben.

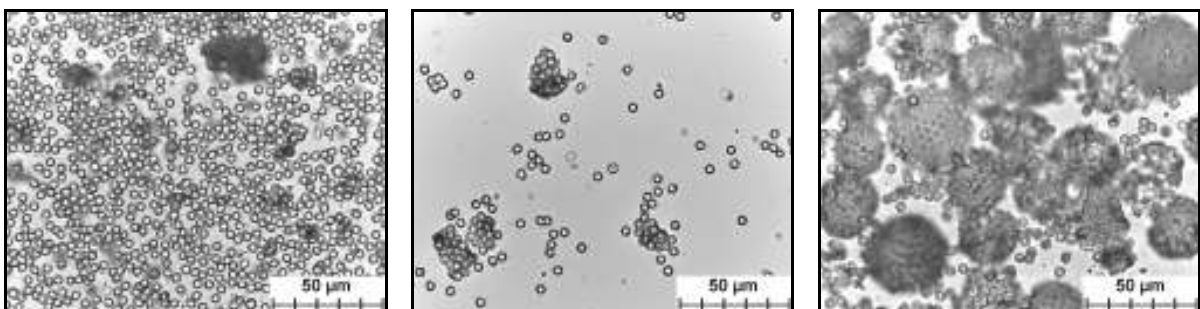


Abbildung 9-10: Lichtmikroskopaufnahmen des sulfonierten Grundmaterials P210703 als Rückstand auf Analysensieben mit 71 μm (links), 40 μm (Mitte) und 20 μm (rechts) Maschenweite (500-fache Vergrößerung)

Eine Abnahme der Agglomerate ist anhand der in Abbildung 9-9 abgebildeten Größenfraktionen nicht eindeutig zu beurteilen, da nur ein kleiner Teil der Teilchen

dargestellt werden kann. Aussagekräftiger sind die Lichtmikroskopaufnahmen in Abbildung 9-10. Hier erkennt man, dass der Rückstand auf dem 20 μm Analysensieb hauptsächlich aus größeren Teilchen besteht, und somit die Fraktion unterhalb des Siebs wesentlich weniger Agglomerate enthalten muss.

Um diese Beobachtung zu verifizieren, wurden die Ergebnisse der Coulter-Counter-Messungen in Abbildung 9-11 dargestellt.

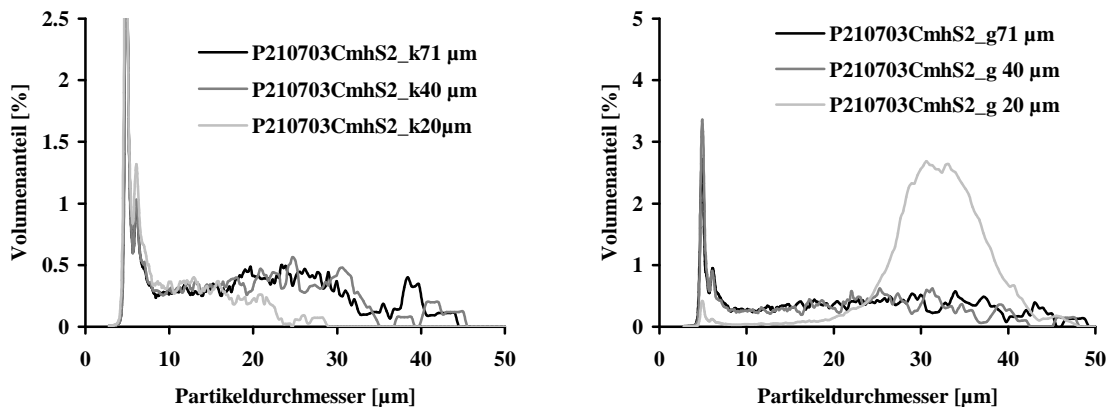


Abbildung 9-11: Volumenverteilung verschiedener Partikelgrößenfraktionen des sulfonierten PS-DVB Copolymers P210703CmhS2 nach dem Passieren von Analysensieben unterschiedlicher Maschenweiten (links) und als Rückstand auf dem Analysensieb (rechts)

Die Diagramme zeigen, dass das Material nach einem Siebgang so gut wie keine Partikel mehr enthält, die größer als die Maschenweiten des Siebs sind. Der Rückstand des 20 μm Siebs besteht hauptsächlich aus großen Teilchen, was mit den Lichtmikroskopaufnahmen in Abbildung 9-10 übereinstimmt.

Das Siebverfahren ist demnach zur Verbesserung der Qualität des Grundmaterials geeignet. Die mühsame Handarbeit des Trockensiebens beschränkt das Verfahren jedoch auf die Verarbeitung kleinerer Polymermengen. Des Weiteren muss unter dem Abzug oder mit Filtermaske gearbeitet werden, da das trockene Material stark staubt.

Kommerziell sind jedoch Problemlösungen in Form von automatisierten Anlagen zur Siebtrennung erhältlich^[76, 77].

9.3.2.2 Sieben einer Aufschlämmung

Alternativ zum Trockensieben kann man das Material auch als Suspension fraktionieren. Das sulfonierete Polymer wurde dazu vor dem Sieben in Wasser aufgeschlämmt, um das Stauben zu verhindern. Polymer P210703CmhS2 wurde mit Reinstwasser gemischt (15 mL/ g_{SM}) und nacheinander auf die einzelnen Siebe gegeben. Die Suspension passierte das 71 μm und das 40 μm Sieb ohne Zuhilfenahme des Gummischwamms schnell mit nur wenig Rückstand. Auf dem 20 μm Sieb schwamm die Suspension oben auf und tropfte langsam hindurch. Der Vorgang wurde durch den Einsatz einer Analysensiebmaschine beschleunigt. Zum Ende des

Siebvorgangs musste mit einem Gummiwischer das Material wiederholt aufgeschlämmt werden, damit das Sieb nicht trocken lief und mit Material verstopft werden konnte.

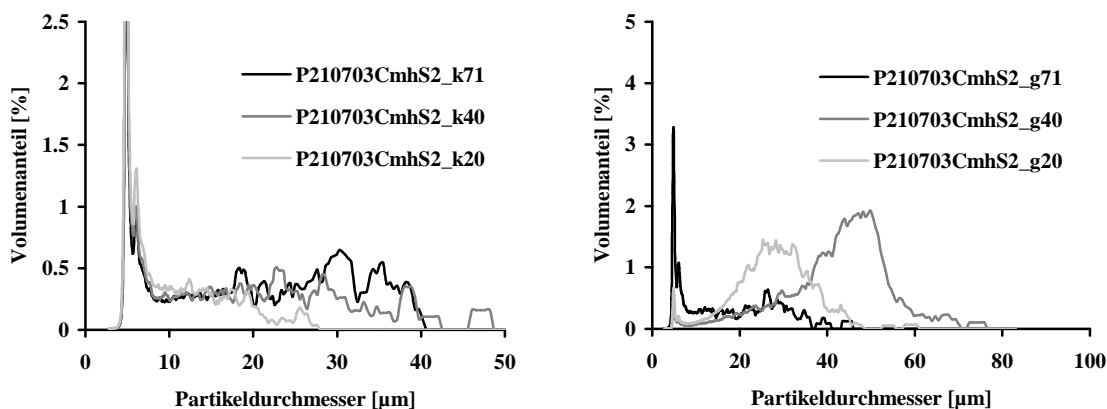


Abbildung 9-12: Volumenverteilung verschiedener Partikelgrößenfraktionen des sulfonierten PS-DVB Copolymers P210703CmhS2 nach dem Passieren von Analysensieben unterschiedlicher Maschenweiten (links) und als Rückstand im Analysensieb (rechts)

Die Ergebnisse der Coulter-Counter-Messungen zeigen erneut den guten Ausschluss großer Teilchen nach dem Passieren eines Siebes. Man sieht, dass eine vergleichbare Qualitätssteigerung wie beim Trockensieben erreicht werden kann. Die Vorteile des Nasssiebens im Vergleich zum Trockensieben sind vor allem die Staubfreiheit und die schnellere Durchführungsgeschwindigkeit. Die Partikel können in einer Suspension die Siebe schneller passieren, da der Abstand zwischen den einzelnen Partikeln größer ist als beim isolierten Feststoff, wodurch eine Verstopfung vermieden wird. Die flüssige Phase unterstützt den Siebvorgang, da diese nahezu ungehindert durch die Siebe dringen kann.

Durch die Anpassung des Dispergiermediums ist eine Erhöhung der Siebgeschwindigkeit denkbar. Zum Beispiel kann durch Herabsetzen der Oberflächenspannung des Wassers, z.B. mit Ethanol, eine bessere Benetzung des kleinmaschigen Siebes erreicht werden.

In wie weit sich die Entfernung von Agglomeraten des Grundmaterials auf die Trennleistung von VBC-DVB-Latexsäulen auswirkt, soll ein Trennleistungsvergleich von Säulen aus ungesiebten, nass und trocken gesiebten Grundmaterialien zeigen. Hierfür wurde eine Charge des sulfonierten Harzes P210703CmhS2 verwendet. Als VBC-DVB-Latex wurde in allen Fällen AL110603mh_t360 eingesetzt.

Tabelle 9-4: Vergleich zwischen Säulen mit unterschiedlich konditioniertem sulfoniertem Grundmaterial.

Konditionierungsart	Säule	N_{Cl} [Tp/m]	Q [μEq/Säule]
ungesiebt	S1-040123	55400	85
	S3-040123	51900	98
nass gesiebt	S5-040123	66000	97
	S6-040123	55900	108
	S7-040123	67300	104
trocken gesiebt	S8-040123	65800	103
	S10-040123	72100	97

Man erkennt, dass die Trennleistung von Säulen aus gesiebten Materialien tendenziell höher liegt, als bei unkonditioniertem Material. Die Trennstufenzahl liegt bei den gesiebten Materialien um ca. 10000 bis 20000 Tp/m höher, was einer prozentualen Effizienzsteigerung von bis zu 25 % entspricht. Der nicht unerhebliche Siebaufwand kann also durch die signifikante Trennleistungsverbesserung gerechtfertigt werden.

10 Untersuchungen zur Herstellung von VBC-DVB-Latex und dessen Anwendung in agglomerierten Anionenaustauschern

Für die Synthese von Latex und dessen Anwendung in der Chromatographie gibt es eine Vielzahl von Patenten, an denen man sich für die Herstellung eines agglomerierten Ionenaustauschers orientieren kann.

Im Jahre 1978 wurden agglomerierte Anionenaustauscher erstmals patentrechtlich geschützt^[68, 78]. Hierbei wurde das Produkt zur Trennung von anorganischen Anionen eingesetzt.

Zahlreiche von Dow und Dionex angemeldete Patente beziehen sich auf einen Latex ausgehend von den Monomeren Vinyl-benzylchlorid (VBC) und Divinylbenzol (DVB)^[79-82]. Hierbei werden durch die radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation des präfunktionellen Monomers VBC mit einem quervernetzenden Monomer DVB Latexpartikel hergestellt, die nach der Funktionalisierung zur Trennung von anorganischen und organischen Anionen sowie Zuckern^[75] eingesetzt werden können.

Auf diesen Weg hergestellte Latices erfüllen die in Abschnitt 4.1 formulierten Kriterien: Das Polymerisationsverfahren führt zu kleinen, runden Partikeln mit enger Größenverteilung. Eine anschließende Funktionalisierung ist durch eine nukleophile Substitutionsreaktion an der Chlormethyl-Gruppe des VBC möglich. Mechanische Stabilität erhält der Latex durch die Copolymerisation mit DVB als quervernetzendes Monomer. Latex aus Monomeren auf Styrol-Basis verfügen über eine ausreichend hohe Resistenz gegenüber basischen und sauren Eluenten.

10.1 Synthese von VBC-DVB-Latex in verschiedenen Reaktionsgefäßen

Die in Patenten veröffentlichten Synthesevorschriften bieten einen viel versprechenden Einstieg in die Herstellung von Latex-Ionenaustauschern. Aus diesem Grund versuchte man zunächst den aufgezeigten Syntheseweg für VBC-DVB-Latex zu reproduzieren. Die Zusammensetzung der Reaktionsmischung ist in den verwendeten Patentschriften ausreichend genau angegeben. Jedoch findet man keine detaillierten Angaben über den verwendeten Versuchsaufbau und Aufarbeitungsprozeduren.

Gemäß den in Patent US6248798 festgehaltenen Mengenangaben führte man eine Emulsionspolymerisation in einem klassischen 50 mL Dreihals-Rundkolben durch. Die Temperierung erfolgte mithilfe eines Wasserbades. Des Weiteren wurde der Aufbau mit einem Intensivkühler und einer Schutzgaseinleitung versehen. Zum Rühren der Reaktionsmischung wurde ein Magnetrührstab mit einer Länge von 2 cm verwendet.

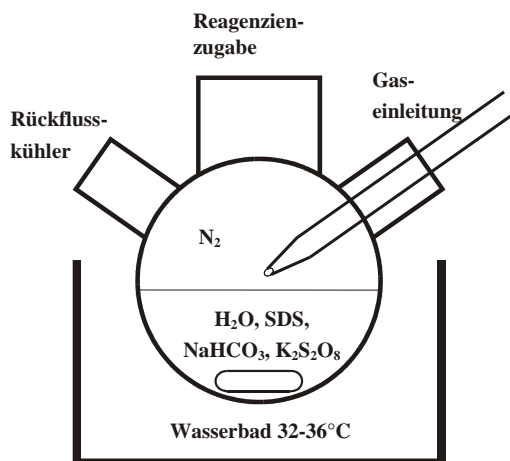


Abbildung 10-1: Versuchsaufbau mit 50 mL Dreihalskolben

Eine wässrige Phase bestehend aus 20 mL Reinstwasser, 50 mg SDS und 1 mL einer 1 %igen NaHCO_3 Lösung wurde auf 36 °C temperiert und 20 min mit Stickstoff gespült. Dabei wurde die Spitze des Gaseinleitungsrohres ca. 1 cm oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche positioniert. Eine effizientere Schutzgaseinleitung erhielt man, indem man das Gaseinleitungsrohr einige min in die Lösung tauchte. Vor der Zugabe des Emulgators wurde das Gaseinleitungsrohr wieder oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche gebracht, um Schaumbildung zu vermeiden. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 500/min eingestellt. Der wässrigen Phase wurde ein Monomergemisch aus 4.5 g VBC und 0.3 g DVB zugegeben. Zuvor wurde der Stabilisator des DVB durch flüssig-flüssig Extraktion mit 10 % (w/w) Natriumhydroxidlösung und durch mehrmaliges Waschen mit Wasser entfernt.

Nachdem man das Phasengemisch 5 min rührte, wurden 0.05 g Kaliumperoxodisulfat als Radikalstarter zugesetzt.

Nach einer Reaktionszeit von 18 h wurde die Mischung auf 0 °C abgekühlt und bei 4 °C gelagert. Man konnte eine weiße, blau schimmernde Polymerdispersion VL120402 erhalten.

Durch eine anschließende Funktionalisierung mittels nukleophile Substitution der Chlorgruppen mit tertiären Aminen wurden quartäre Ammoniumgruppen auf der Oberfläche der Latexpartikel erhalten. Diese Art der Funktionalisierung ist weit verbreitet und wird auch bei oberflächenfunktionalisierten Ionenaustauschern angewendet ^[21, 83].

Um die Einsetzbarkeit der hergestellten Latexpartikel für die Ionenchromatographie zu testen wurden 5 g Latex VL120402 mit 20 mL des tertiären Amins DMEA versetzt und 18 h bei 80 °C gerührt.

Latex VL260302 und VL161201 wurde unter gleichen Bedingungen hergestellt und funktionalisiert. Der mittlere Partikeldurchmesser der Latexchargen wurde vor (d_{VL}) und nach der Aminierung (d_{AL}) mittels Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) bestimmt. Die

ermittelte Standardabweichung SD und der Polydispersitätsindex PI dienen als Maß für die Breite der Größenverteilung.

Tabelle 10-1: Übersicht von Latexchargen, die im 50 mL Dreihalskolben synthetisiert wurden.

$Ident_{VL}$	d_{VL} [nm]	SD [nm]	PI	$Ident_{AL}$	d_{AL} [nm]	SD [nm]	PI
VL200202	93.3	27.8	0.137	AL280202	179.9	60.1	0.202
VL260302	139.6	51.2	0.292	AL270302	172.8	50.9	0.164
VL161201	79.1	16.4	0.052	AL220102	204.7	59.1	0.125
Mittelwert	104.0	31.8			185.8	56.7	
Stdabw.	23.9	13.4			12.7	3.8	
rel. Stdabw. [%]	23.0	42.2			6.8	6.7	

Die einzelnen Chargen der unfunktionalisierten Latices $Ident_{VL}$ unterscheiden sich hinsichtlich ihres mittleren Partikeldurchmessers und Größenverteilung. Hingegen sind die mittleren Partikeldurchmesser der aminierten Latices vergleichsweise ähnlich.

Latex-Säulen wurden hergestellt, indem 15 mL der funktionalisierten Latices AL280202 und AL270302 mit dem sulfonierten Trägermaterial S120402 gemischt und anschließend in Säulenkörper gepackt wurden.

Zur Charakterisierung der Säulenmaterialien wurden Retentionsparameter von 8 anorganischen Anionen bestimmt. In Tabelle 10-1 sind die Trennleistungen für Chlorid (N_{Cl}) und die Austauschkapazität Q_{ex} der Säulen dargestellt.

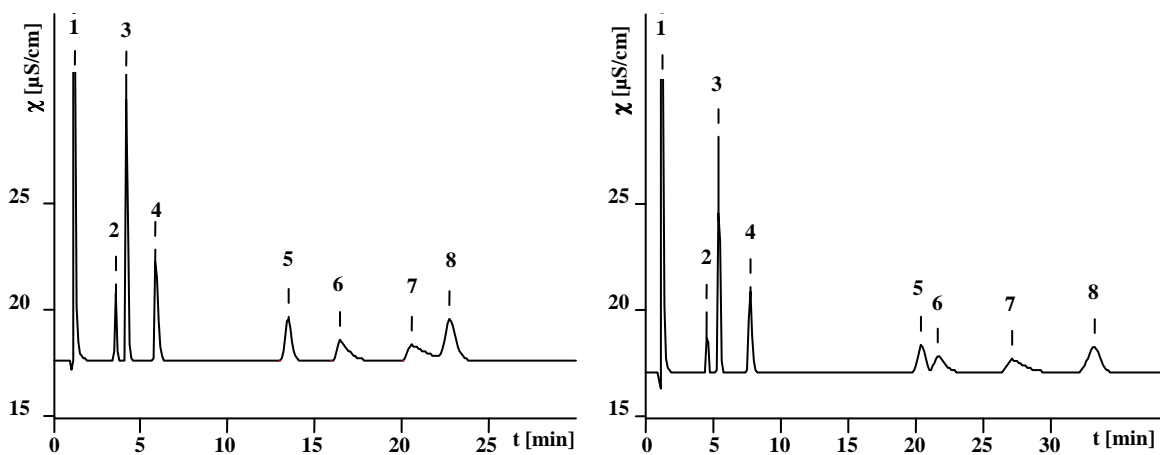


Abbildung 10-2: Chromatogramme eines 8 Anionengemisches an den Latexsäulen L120402 (links) und L160402 (rechts); Eluent: 7.5 mmol/L Na_2CO_3 ; Flussrate: 1.0 mL/min; v_S : 20 μ L; T: 25 $^{\circ}C$; 1=Fluorid, 2=Bromat, 3=Chlorid, 4=Nitrit, 5=Phosphat, 6=Bromid, 7=Nitrat, 8=Sulfat (jeweils 10 mg/L)

Tabelle 10-2: Trennleistung und Kapazität für die Säulen L120402 und L160402

Säule	Ident _{SM}	Ident _{AL}	N _{Cl} [Tp/m]	Q _{ex} [µEq/Säule]
L120402	S120402	AL280202	71500	54
L160402	S120402	AL270302	63800	80

Beide Säulen zeigen gute Trennleistungen für die injizierten anorganischen Anionen. Die Kapazität liegt laut der in Abschnitt 3.3 vorgestellten Klassifizierung im niederkapazitiven Bereich. Die Elutionsreihenfolge der Analyten ist identisch.

Dennoch erkennt man an den unterschiedlichen Kapazitätsfaktoren der Phosphat- und Sulfatsignale, dass das Säulenherstellungsverfahren in dieser Ausführung nicht reproduzierbar verläuft. Ziel der nachfolgenden Untersuchungen war es deshalb die Synthese so durchzuführen, dass identische Latexchargen erhalten werden. Da der Weg bis zur einsatzbereiten Latexsäule über mehrere Stufen erfolgt, ist die Stabilität des ersten Syntheseschrittes von außerordentlich hoher Bedeutung für das Endprodukt.

Bei der Untersuchung der Ursache für die unterschiedlichen mittleren Partikeldurchmesser der Latexchargen war es wichtig, alle Einflussgrößen der Synthese möglichst gut kontrollieren zu können. Während der Synthese wurden im Wasserbad Temperaturschwankungen von bis zu 4 °C beobachtet, die durch den Aufheizvorgang des Magnetrührers hervorgerufen wurden. Aus diesem Grund ersetzte man das Wasserbad durch einen Thermostaten mit Umwälzpumpe, wodurch eine bessere Temperaturkonstanz erreicht werden konnte.

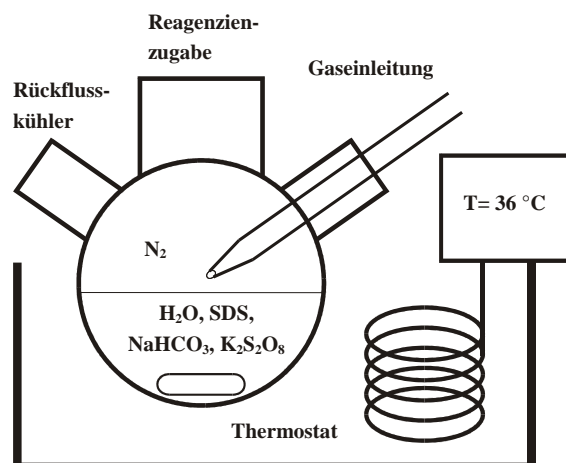


Abbildung 10-3: Versuchsaufbau mit Thermostat

Tabelle 10-3: Vergleich zweier Latexchargen nach Synthese im thermostatisierten Wasserbad

Ident _{VL}	d _{VL} [nm]	SD [nm]	PI
VL170702	77.2	24.6	0.171
VL190702	66.0	10.5	0.026
Mittelwert	71.6	17.6	
Stdabw.	5.6	7.1	
rel. Stdabw. [%]	7.8	40.2	

Die ermittelten Partikelgrößen aus den PCS Messungen zeigen, dass der Latex mit diesem System besser reproduziert werden konnte. Wie zu sehen ist, unterscheiden sich die beiden Latexchargen noch signifikant in deren Größenverteilung. Um die Reproduzierbarkeit des Latex weiter zu verbessern, wurde der Versuchsaufbau deshalb folgendermaßen modifiziert: Anstelle des temperierten 50 mL Kolbens wurden zwei 250 mL Glasreaktoren eingesetzt. Die Reaktionsgefäße wurden mit einem Thermostaten über eine Umwälzpumpe temperiert. Zum Rühren wurde ein 3 cm Magnetrührstab verwendet. Neben einer konstanten Thermostatisierung konnte man mit diesem Aufbau zwei Latexansätze parallel synthetisieren. Außerdem ermöglichte das größere Volumen des Reaktorgefäßes die Herstellung von mehr Latex.

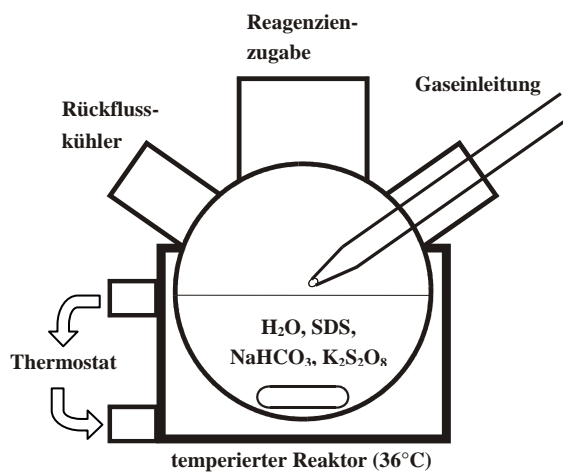


Abbildung 10-4: Versuchsaufbau mit temperierbarem Reaktorgefäß

Die Synthesevorschrift wurde mit dem Wechsel zum Reaktorgefäß angepasst, da es zuvor im 50 mL Rundkolben zur Klumpenbildung gekommen war. Der Monomeranteil wurde halbiert, um die Ansatzgröße und Latexkonzentration zu reduzieren.

Tabelle 10-4: Ergebnisse der PCS für Latexchargen gemäß angepasster Synthesevorschrift in 250 mL Reaktoren (20 mL H₂O, 0.05 g SDS, 0.005 g Na₂CO₃, 2.35 g VBC, 0.15 g DVB, 0.12 g K₂S₂O₈)

Ident_{VL}	d_{VL} [nm]	SD [nm]	PI	Ident_{AL}	d_{AL} [nm]	SD [nm]	PI
VL141102B	66.6	16.7	0.084	AL261102	144.1	46.2	0.175
VL160103A	64.3	20.3	0.164	AL200103	164.1	53.8	0.188
VL160103B	64.1	16.1	0.084	AL210103	155.6	53.7	0.228
Mittelwert	65.0	17.7			154.6	51.2	
Stdabw.	1.1	1.9			8.2	3.6	
rel. Stdabw. [%]	1.7	10.5			5.3	6.9	

Die Partikelgrößen der drei Chargen unterscheiden sich nur geringfügig. Die Größenverteilung ist wesentlich enger als bei den zuvor eingesetzten Versuchsaufbauten. Die Latexsynthese konnte durch die verbesserte Thermostatisierung und Rezepturanpassung reproduzierbarer durchgeführt werden. Ob die Reproduzierbarkeitssteigerung des Latex auch auf die Säulen übertragbar ist, sollte durch die Charakterisierung der in Tabelle 10-5 dargestellten Säulen untersucht werden.

Tabelle 10-5: Trennleistung und Kapazität der hergestellten Latexsäulen

Säule	Ident_{SM}	Ident_{AL}	N_{Cl} [Tp/m]	Q_{ex} [µEq/Säule]
L080103	S271102	AL261102	51100	49
L210103	S141002AG	AL200103	33300	61
L220103	S141002AG	AL210103	42100	55
Mittelwert			42200	55
Stdabw.			7270	5
rel. Stdabw. [%]			17	9

Ein Blick auf die Trennleistung und Kapazität der Chromatographiesäulen zeigt, dass trotz der verbesserten Latexsynthese signifikante Unterschiede in der Effizienz zu beobachten sind.

Im Rahmen einer Versuchsreihe mit stabilisierten Monomeren, d.h. der Inhibitor wurde aus den Edukten nicht entfernt, konnten weitere Latexchargen und deren zugehörige Latexsäulen charakterisiert werden.

Tabelle 10-6: Ergebnisse der PCS für Latexchargen aus stabilisierten Edukten in 250 mL Reaktoren (20 mL H₂O, 0.05 g SDS, 0.005 g Na₂CO₃, 2.35 g VBC, 0.15 g DVB, 0.5 g K₂S₂O₈)

Ident_{VL}	d_{VL} [nm]	SD [nm]	PI	Säule	N_{Cl} [Tp/m]	Q [μEq/Säule]
VL230902A	91.3	20.9	0.066	L251002	51000	80
VL101002A	105.4	12.9	0.016	L151002	45500	70
VL101002B	105.7	14.7	0.021	L161002	56200	70
VL161002A	115.8	27.8	0.075	L181002	59700	82
VL161002B	101.0	26.9	0.100	L221002	68600	73
VL041102A	107.3	25.9	0.076	L081102	63900	86
VL041102B	102.7	27.3	0.099	L151102	45100	56
Mittelwert	104.2	22.3			55700	74
Stdabw.	6.8	5.8			8360	9
rel. Stdabw. [%]	6.6	26.1			15	13

Auch hier ist die gute Reproduzierbarkeit für die Latexherstellung zu verzeichnen. Wichtig an dieser Stelle ist, dass keine systematischen Abweichungen zu beobachten sind, die vom verwendeten Reaktor (A oder B) hervorgerufen werden. Die aus den Latices hergestellten Säulen zeigen wesentlich höhere Trennleistungen als die in Tabelle 10-5 untersuchten. Dennoch variieren sie für Chlorid in einem Bereich von 45000 bis 68000 Tp/m. Die Trennleistungen korrelieren weder mit den mittleren Partikeldurchmessern noch mit den Polydispersitätsindices. Die Herstellung von Latexchargen mit reproduzierbarem Partikeldurchmesser und enger Größenverteilung reicht offensichtlich nicht aus, um Säulen mit identischen Retentionsparametern erhalten zu können. Die Ursache für die beobachteten Abweichungen in Bezug auf die Trenncharakteristika ist demnach auf einen oder weitere Verfahrensschritte nach der Latexsynthese (Funktionalisierung, Mischen beider Komponenten, Packen der Säule) zurückzuführen.

Die gleiche Synthese wurde zusätzlich auf drei parallel aufgebaute Reaktoren ausgedehnt. Außerdem wurde die Ansatzgröße vervierfacht. Die Größe des Rührers wurde an die Volumenverhältnisse angepasst und ein Magnetrührstab mit 4 cm Länge und ovaler Form eingesetzt.

Tabelle 10-7: Ergebnisse der PCS für Latexchargen aus stabilisierten Edukten in 250 mL Reaktoren (82 mL H₂O, 0.2 g SDS, 0.02 g Na₂CO₃, 9.4 g VBC, 0.6 g DVB, 0.64 g K₂S₂O₈)

Ident_{VL}	d_{VL} [nm]	SD [nm]	PI
VL040121A	60.3	18.7	0.078
VL040121B	63.7	14.0	0.030
VL040121C	61.1	22.9	0.161

Wie Tabelle 10-7 zeigt, konnte in allen drei Reaktoren Latex mit annähernd gleicher mittlerer Größe und enger Größenverteilung hergestellt werden. Eine Vervielfachung der Ansatzgröße ist demnach prinzipiell möglich. Es wurden keine Chromatographiesäulen zur Charakterisierung hergestellt, weshalb eine Aussage über Säulen aus diesem Herstellungsprozess entfallen muss.

Die Größe der hergestellten Latexchargen liegt im gleichen Bereich wie sie in zahlreichen Patenten^[74] und Veröffentlichungen^[73] zu finden sind.

Obwohl die Reaktionsgefäße und Ansätze im Laufe der Versuche verändert wurden, sind die erhaltenen Latexchargen in ihren grundlegenden Eigenschaften und Partikelgröße ähnlich. Die Synthese in temperierten Glasmantelreaktoren stellt im Rahmen dieser Untersuchung die am besten reproduzierbare Möglichkeit dar Latex herzustellen. Eine möglichst identische Versuchsdurchführung ist Voraussetzung für vergleichbare Latexchargen.

10.2 Einfluss des Rührens

In Patent US6248798 ist der Rührmodus für die Latexsynthese folgendermaßen beschrieben: Die Reaktionsmischung wird in einem verschlossenen Gefäß mit einer Geschwindigkeit 6 U/min geschwenkt. Es sind keine Informationen über weitere Rührhilfen zu finden. Die angegebene Drehzahl erscheint fast schon unvorstellbar niedrig. Die Gefahr besteht, dass die schwachen Rührkräfte zur Phasenseparation führen, was den Monomertransport in die Reaktionszentren verlangsamt.

Um die Latexsynthese bei niedrigen Drehzahlen zu erproben, wurde der Reaktionsansatz in einem mit Schutzgas gespülten Rundkolben am Rotationsverdampfer bei 37 °C mit einer Drehzahl von ca. 100 U/min gedreht. Nach einer Reaktionszeit von 18 h waren jedoch noch große Mengen an eingesetztem Monomer am Boden des Kolbens zu sehen, sodass die Reaktion fortgeführt wurde bis keine nennenswerten Monomerreste mehr zu beobachten waren. Nach 66 h wurde die Reaktion schließlich beendet. Optisch konnte man deutlich die Bildung von Agglomeraten feststellen. Die Untersuchung der Latexcharge VL040203Rsh mittels PCS lieferte einen mittleren Partikeldurchmesser von 385.6 nm bei einer Standardabweichung von 165.1 und einem PI von 1.390. Somit liegt die Partikelgröße oberhalb des angestrebten Bereichs. Darüber hinaus weisen die Standardabweichung und der hohe PI auf ein sehr polydisperses Produkt hin.

Aufgrund der langen Reaktionszeit und der vergleichsweise schlechten Produktqualität ist die Latexsynthese in einem Reaktor mit Rührer, wie sie in Abschnitt 10.1 ausgeführt wurde, vorzuziehen.

Eine wichtige Information über die Rührart bleibt dem Leser des oben genannten Patents wahrscheinlich verborgen. Unter Umständen wurden noch andere Hilfsmittel wie zum Beispiel Ultraschall eingesetzt.

Die Partikelgröße in der Emulsionspolymerisation ist im Gegensatz zur Suspensionspolymerisation in weiten Bereichen unabhängig von der Rührart, da der

Mechanismus diffusionskontrolliert abläuft und die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches die Größe bestimmt. Die Rührgeschwindigkeit hat dennoch Einfluss auf den Umsetzungsgrad der Polymerisation, da die Monomertröpfchengröße und somit deren Oberfläche von der Rührdrehzahl abhängt. Dabei können drei Bereiche unterteilt werden^[84]: Bei niedrigen Drehzahlen ist die mittlere Tröpfchengröße weitgehend unabhängig von der Rührgeschwindigkeit. Daran schließt sich ein Drehzahlbereich an, in dem die Tröpfchengröße nahezu linear mit der Drehzahl abnimmt. Bei einer weiteren Steigerung der Drehzahl tritt Koaleszenz ein, wodurch die Tröpfchengröße nicht mehr so stark abnimmt wie zuvor. In Bereichen, wo kaum Koaleszenz stattfindet, wird die Tröpfchengrößenverteilung mit zunehmender Drehzahl enger^[85].

Um Erkenntnisse für das verwendete VBC-DVB-System zu erhalten, sollte der Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die Latexpartikelgröße und den Umsetzungsgrad untersucht werden. Dazu wurde die VBC-DVB-Polymerisation bei Rührgeschwindigkeiten v_{RF} von 300 bis 900 U/min durchgeführt. Des Weiteren wurde bei 4 Reaktionsmischungen untersucht, ob die Vorbehandlung mit einem Ultra-Turrax-Homogenisator bei Drehzahlen v_{UT} Vorteile liefern kann.

Tabelle 10-8: Einfluss des Rührens auf die Partikelgröße

Ident_{VL}	v_{UT} [U/min]	v_{RF} [U/min]	d_{VL} [nm]	SD [nm]	PI
VL180703B	-	300	43.3	13.2	0.147
VL150703B	-	400	52.6	9.2	0.035
VL140703A	-	500	60.2	17.3	0.124
VL140703B	-	600	52.5	13.6	0.091
VL150703A	-	700	81.4	34.6	0.651
VL170703A	-	800	52.7	15.1	0.122
VL180703A	-	900	55.8	21.4	0.359
VL210703A	8000	500	57.4	16.6	0.125
VL210703B	8000	500	62.2	21.9	0.245
VL220703A	13500	500	57.3	18.6	0.183
VL220703B	24000	500	83.2	35.4	0.656

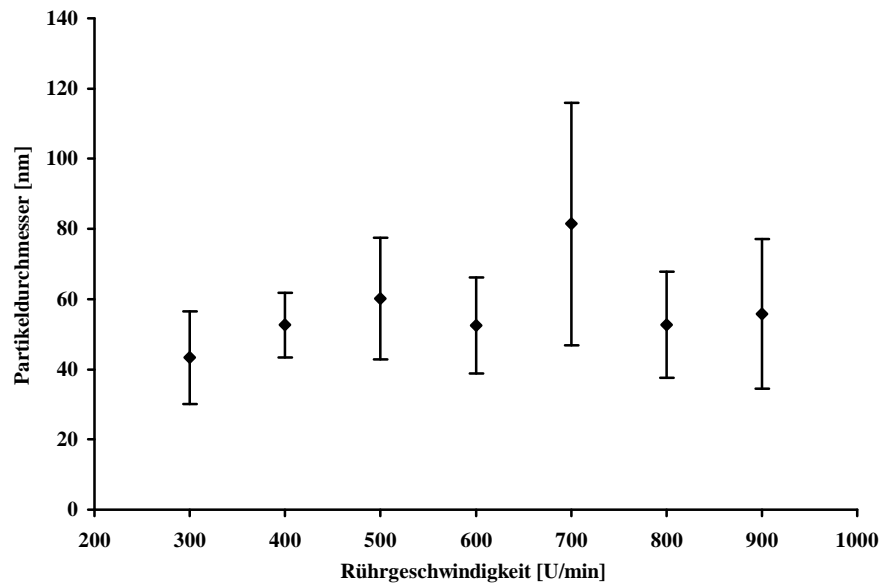


Abbildung 10-5: Abhängigkeit des mittleren Partikeldurchmessers von der Rührgeschwindigkeit. Übrige Syntheseparameter: 2.35 g VBC, 0.15 g DVB, 0.05 g SDS, 0.005 g Na_2CO_3 , 0.80 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 20 mL H_2O , $T=30\text{ }^\circ\text{C}$, $t=18\text{ h}$

Man erkennt, dass die Anwendung unterschiedlicher Rührgeschwindigkeiten im betrachteten Bereich keinem nennenswerten Einfluss auf die Größe und Größenverteilung der Produkte hat. Die mittleren Partikeldurchmesser variieren zwischen 43 und 83 nm, unabhängig davon welche Rührgeschwindigkeit angelegt wurde.

Unterschiede waren jedoch optisch in Bezug auf den Umsetzungsgrad zu verzeichnen: Einige Latexchargen zeigten nach einer Reaktionszeit von 18 h bei niedrigen Drehzahlen erhebliche Monomerrückstände, die sich am Boden sammelten. Die Rührgeschwindigkeit muss demnach oberhalb eines Schwellenwertes liegen, um das gesamte Monomer in der vorgegebenen Zeit umzusetzen. Unterhalb von 400 U/min lieferte das System bei den hier gewählten Reaktionsbedingungen keinen vollständigen Stoffumsatz. Grund dafür ist, dass bei zu geringer Rührrate teilweise Phasenseparation eintritt. Dadurch wird der Monomertransport zu den Mizellen stark verlangsamt.

Bei Rührerdrehzahlen von 400 bis 600 U/min erhielt man nahezu vollständig umgesetzte Latices mit enger Partikelgrößenverteilung. Eine weitere Erhöhung der Drehzahl führte zur Bildung von größeren Aggregaten, die einen Durchmesser von bis zu 1 cm zeigten und sich zum Teil am Rührfisch ansammelten. Sie waren außen durchpolymerisiert, hatten aber einen weiches Inneres. Der Grund für die Entstehung dieses unerwünschten Produktes ist, dass die Polymerisation bei hohen Rührgeschwindigkeiten nicht ausschließlich in den Mizellen der Emulsion stattfindet. Die hohen Scherkräfte in unmittelbarer Nähe des Rührers führten wahrscheinlich zur unkontrollierten Polymerisation des Monomers an dieser Stelle und zu

starker Koagulation^[86]. Aus diesem Grund beobachtete man auch die Ummantelung des Rührfisches mit Polymerisat.

Die Behandlung der Reaktionsmischung mit Ultra-Turrax-Homogenisator hatte keinen erkennbaren Einfluss auf die Partikelgröße. Die Größe der Partikel unterscheidet sich nicht signifikant von konventionell gerührten Proben. Diese Art der Vorbehandlung führt zu einer der Miniemulsionspolymerisation analogen Kinetik: Die Mizellen sind vor dem Start der Reaktion schon mit Monomer gefüllt und weisen eine wesentlich größere Oberfläche auf, als konventionell gerührte Chargen, was den Stoffumsatz begünstigt.

Die Behandlung mit dem Ultra-Turrax-Homogenisator besitzt jedoch den Nachteil, dass die Reaktionsmischung stark aufschäumt und mit Umgebungsluft angereichert werden kann. Der Sauerstoff der Luft inhibiert die radikalische Polymerisation, da er Teile des Initiators abfängt und somit weniger freie Radikale zum Reaktionsstart zur Verfügung stehen. Dies führt unweigerlich zu schwierig reproduzierbaren Reaktionsbedingungen.

Für reproduzierbare Synthesen muss die Rührrate so hoch gewählt sein, dass der Stoffumsatz einerseits hoch genug ist. Es darf keine visuell wahrnehmbare Phasenseparation auftreten, damit der diffusionskontrollierte Mechanismus nicht zu langsam abläuft. Andererseits darf man die Geschwindigkeit nicht zu hoch einstellen, da es sonst zu unerwünschten Polymerisation am Rührfisch kommt.

10.3 Einfluss von Reaktionskomponenten auf die Latexgröße

Um die Bedeutung der einzelnen Bestandteile der Reaktionsmischung besser verstehen zu können, wurden die eingesetzten Mengen einzelner Komponenten variiert. In Abschnitt 5.1.2 wurde ausführlich die Smith-Ewart-Theorie besprochen, die Aussagen über die Teilchenanzahl in Abhängigkeit von einzelnen Synthesekomponenten trifft. Hier soll überprüft werden, in wie weit diese Theorie auf das hier verwendete VBC-DVB-System anwendbar ist.

10.3.1 Variation der Emulgatormenge

Die Aufgabe des Emulgators ist die Stabilisierung der Emulsion. In der Startphase der Polymerisation bildet er mit den Monomeren mizellare Systeme die mittels Radikalübertragung polymerisieren und durch Nachdiffusion von Monomer aus größeren Monomertropfen wachsen.

Um zu prüfen welchen Einfluss die Emulgatormenge auf die Größe der Latexteilchen hat, wurde die Menge an eingesetzten Emulgator über einen Bereich von 50 bis 500 mg (0.2 bis 1.9 % (w/w)) variiert und die Ergebnisse der PCS in Abbildung 10-6 aufgetragen.

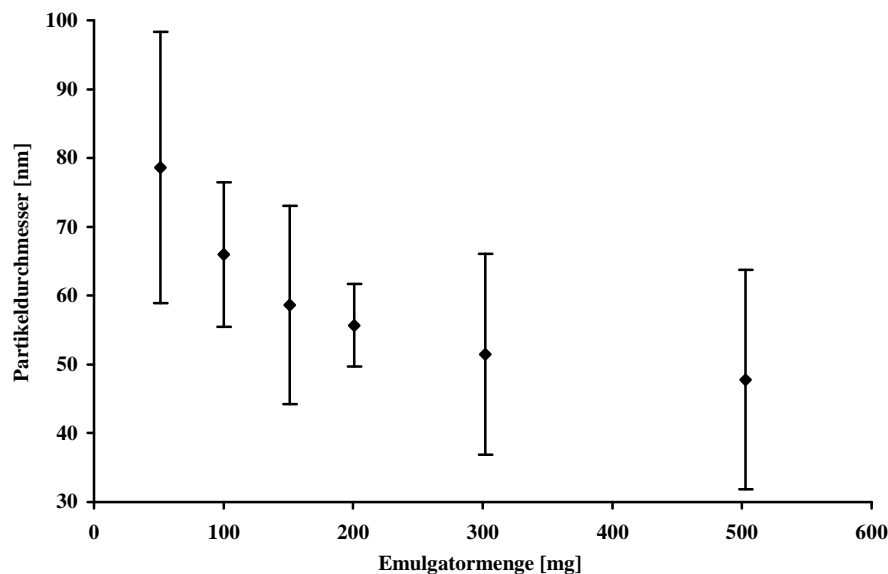


Abbildung 10-6: VBC-DVB Latexpartikelgröße in Abhängigkeit von der Emulgatormenge. Übrige Syntheseparameter: 2.35 g VBC, 0.15 g DVB, 0.005 g Na_2CO_3 , 0.80 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 20 mL H_2O , $T=36^\circ\text{C}$, $t=18\text{ h}$, $v_{\text{RF}}=500\text{ U/min}$

Man erkennt, dass die Größe der Latexpartikel mit zunehmender Emulgatormenge abnimmt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Smith-Ewarts-Theorie. Die Anzahl der Latexteilchen ist hiernach proportional zur eingesetzten Emulgatormenge. Bei konstanter Monomermenge, wird das Monomer bei hohen Emulgatoranteilen auf eine größere Zahl von Partikeln verteilt, wodurch die Größe jedes einzelnen Partikels kleiner ist.

10.3.2 Variation des Salzgehaltes

Salze werden zur Stabilisierung der Emulsion eingesetzt. Durch Anhebung des Salzgehaltes wird die Polarität der kontinuierlichen Phase erhöht, und eine höhere Polaritätsdifferenz zwischen kontinuierlicher und diskontinuierlicher Phase wird erreicht. Nichtionische Bestandteile lösen sich daraufhin schlechter in der wässrigen Phase, was man als Aussalzen bezeichnet^[87]. Daneben findet Stabilisierung durch die Kompensation von Oberflächenladung auf den Partikeln statt. Man vermutet, dass der Zusatz von Salz dazu führt, dass eine Abschirmung der Ladung auf der Oberfläche der Partikel zu einer Stabilisierung durch elektrostatische Abstoßung führt^[88].

Des Weiteren wurde berichtet, dass eine Anhebung der Salzkonzentration bei der Emulsionspolymerisation die Wirkweise des Emulgators verringert und dadurch größere Partikel entstehen^[40].

Die Absicht dieses Experimentes ist es zu beobachten, ob der Salzgehalt einen entscheidenden Einfluss auf die Partikelgröße hat. Dazu wurden Latexsynthesen mit unterschiedlichen NaHCO_3 -Anteilen in der wässrigen Phase durchgeführt und die Polymerisationsprodukte mittels PCS charakterisiert.

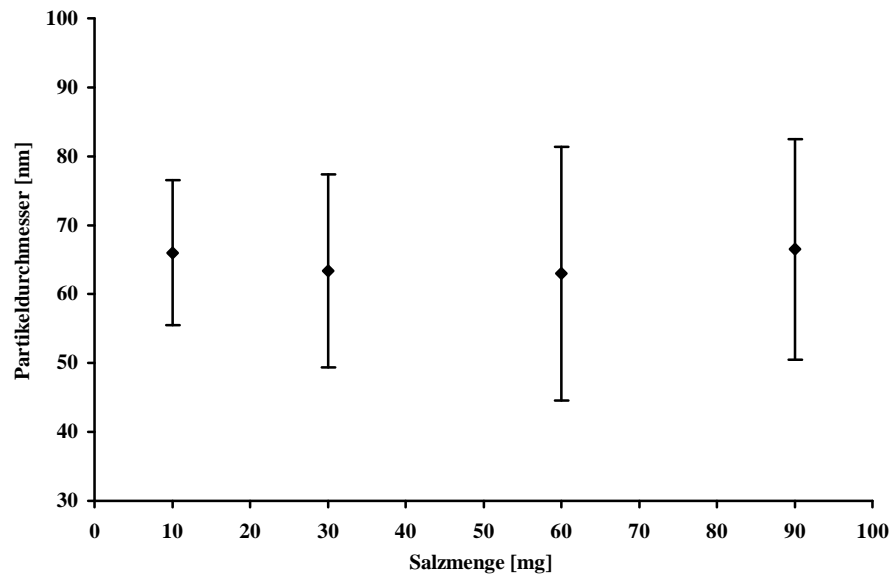


Abbildung 10-7: VBC-DVB-Latexpartikelgröße in Abhängigkeit von der NaHCO_3 Menge. Übrige Syntheseparameter: 2.35 g VBC, 0.15 g DVB, 0.05 g SDS, 0.80 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 20 mL H_2O , $T=37^\circ\text{C}$, $t=18\text{ h}$, $v_{\text{RF}}=500\text{ U/min}$

Man erkennt, dass die Partikelgröße im untersuchten Bereich unabhängig von der eingesetzten Salzmenge ist. Der Bereich, über den sich die Salzkonzentrationen erstreckten, war zu klein, um einen eindeutigen Effekt zu beobachten.

Die Aufgabe des Salzes in der Emulsionspolymerisation ist im Rahmen dieser Arbeit in Bezug auf die betrachteten Patente nicht geklärt. Der Grund für die Verwendung eines in wässriger Lösung basisch reagierenden Salzes ist wahrscheinlich folgender: Der Einsatz von basisch reagierenden Salzen kann vorteilhaft sein, wenn der Stabilisator der Monomermischung basisch deaktiviert werden kann. Beim Einsatz von stabilisiertem DVB als quervernetzendes Monomer verbleiben auch nach der Extraktion mit 10 % Natronlauge noch Reste des Stabilisators in der Reaktionsmischung. Um diese Reste zu passivieren, stellt man die kontinuierliche Phase leicht basisch ein. Dies führt dazu, dass der restliche Stabilisator in die wässrige Phase übergeht und durch Deprotonierung passiviert wird..

Der Zusatz von Salz zählt demnach in dem betrachteten Bereich nicht zu den kritischen, größenbestimmenden Parametern der VBC-DVB Latexsynthese.

10.3.3 Einfluss des Initiators

Gemäß der Theorie von Smith und Ewart nimmt bei der Erhöhung des Initiatoranteils die Zahl der Latexteilchen zu und führt bei konstanter Monomermenge zu kleineren Teilchen. Diese Versuchsreihe soll prüfen, ob das VBC-DVB System dieser Theorie entspricht.

Dazu wurde die Radikalstartermenge in einem Bereich von 80 bis 830 mg variiert. In diesem Experiment wurden stabilisierte Monomere für die Latexsynthese eingesetzt. Die Präsenz des Stabilisators wurde durch den Einsatz größerer Initiator Mengen kompensiert. Außerdem

wurde geprüft, ob es von Vorteil ist den Radikalstarter als Feststoff oder in gelöster Form zuzusetzen.

Tabelle 10-9: Partikelgrößenvergleich von stabilisiertem und reinem VBC

Ident _{VL}	Zugabeart	m _I [mg]	d _{VL} [nm]	SD [nm]	PI
VL230204D	Volumen	80	247.2	107.7	0.791
VL160902A*	Masse	81	159.6	70.4	0.881
VL160902B	Masse	83	353.4	161.1	1.234
VL250204A	Volumen	112	179.9	80.3	0.978
VL240204C	Volumen	160	137.7	63.1	1.310
VL200902A	Masse	170	79.6	36.2	1.208
VL240204D	Volumen	240	64.1	23.0	0.267
VL200902B	Masse	246	64.6	27.7	0.683
VL080304A	Volumen	320	108.2	31.6	0.129
VL260902A	Masse	357	87.3	30.5	0.238
VL080304B	Volumen	384	109.4	37.0	0.210
VL260902B	Masse	425	94.9	26.6	0.115
VL250204B	Volumen	512	1218.9	572.3	1.867
VL230902A	Masse	518	91.3	20.9	0.066
VL091002A	Masse	620	18868.0	7847.0	0.562
VL091002B	Masse	739	1862.6	682.1	0.289
VL230902B	Masse	831	5421	2502.0	1.435

*stabilisiertes DVB, unstabilisiertes VBC

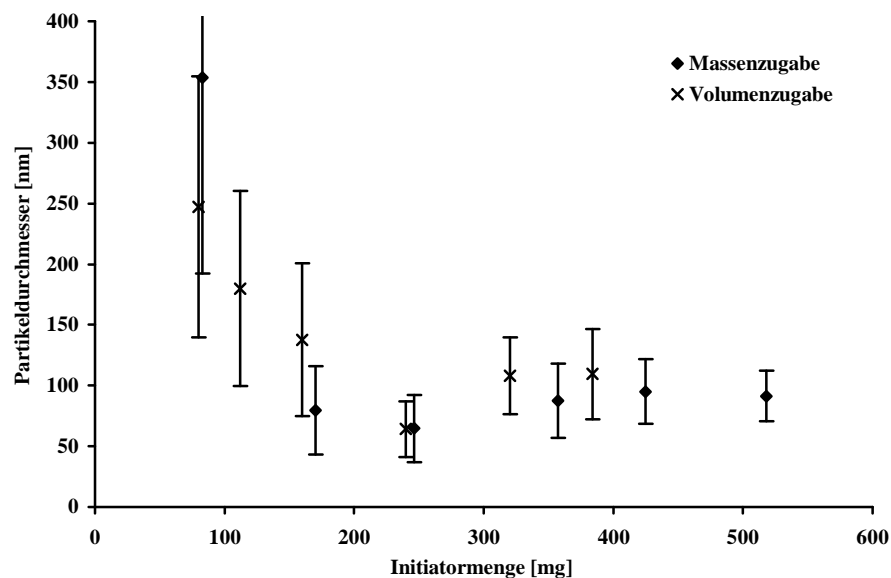


Abbildung 10-8: Abhängigkeit des mittleren Partikeldurchmessers von der eingesetzten Initiatormenge. Übrige Syntheseparameter: 2.35 g VBC, 0.15 g DVB, 0.05 g SDS, 0.005 g Na₂CO₃, 20 mL H₂O, T=37 °C, t=18 h, v_{RF}=500 U/min

In Anlehnung zur Smith-Ewart-Theorie nimmt die Partikelgröße mit zunehmender Initiatormenge ab. Die Partikelgröße fällt jedoch bei einer Initiatormenge von mehr als 250 mg nicht weiter, sondern bildet ein Plateau bei einem Partikeldurchmesser von ca. 100 nm. Dabei ist zu beachten, dass eine Erhöhung der Initiatormenge die Wahrscheinlichkeit der Tröpfchenpolymerisation steigen lässt und somit Sekundärteilchen gebildet werden können. Bei einer weiteren Erhöhung der Initiatormenge werden mittlere Partikelgrößen von bis zu 18 µm erreicht (siehe Tabelle 10-9). Zu viel Initiator hat den Effekt, dass die Polymerisation nicht ausschließlich in den Mizellen, sondern auch außerhalb, d.h. in den Monomertröpfchen, stattfinden kann, was zur Bildung großer Teilchen führt.

Die Latexherstellung ist prinzipiell auch mit stabilisierten Edukten möglich. Die Initiatormenge muss angepasst werden, um vollständige Umsetzung zu erhalten. Ab einer Initiatormenge von ca. 180 mg veränderte sich die Partikelgröße nicht mehr signifikant. Der geschätzte durchschnittliche Partikeldurchmesser beträgt in diesem Versuch 90 nm bei einer Betrachtung des Bereichs von 200 bis 600 mg Initiator. Damit liegt die Partikelgröße durchschnittlich um ca. 20 % höher als für Polymerisationen, die mit unstabilisierten Edukten durchgeführt wurden. Die Zugabe des Initiators in gelöster Form zeigt keine ersichtlichen Vorteile für die Emulsionspolymerisation des VBC-DVB-Latex.

10.3.4 Verwendung von unstabilisierten, stabilisierten und extrahierten Monomeren

Die Lagerung von reaktiven Monomeren unter Beimischung eines Stabilisators verlängert die Haltbarkeit der Substanz und ermöglicht die Lagerung bei Kühlschranktemperatur (4 °C) oder sogar Raumtemperatur. Unstabilisiertes VBC wird in einer wärmeisolierenden Verpackung mit einem Kühlakku angeliefert und muss bei -18 °C im Tiefkühlschrank gelagert werden. Des Weiteren ist der Beschaffungspreis um den Faktor 2 bis 3 höher als der von stabilisiertem VBC. Vor der Synthese kann der Stabilisator (4-tert-Butylbrenzcatechin) aus den Monomeren extrahiert werden. Durch Behandlung mit wässriger 10 % (w/w) NaOH Lösung wird der Stabilisator deprotoniert und in die wässrige Phase überführt. Um zu überprüfen, wie sich der Einsatz von unstabilisierten, stabilisierten und extrahierten Monomeren auf die Latexsynthese und Produktqualität auswirkt, wurde folgendes Experiment durchgeführt: Verschiedene Kombinationen aus Monomermischungen wurden unter gleichen Bedingungen polymerisiert und deren Partikeldurchmesser bestimmt.

Tabelle 10-10: Vergleich unterschiedlicher Monomerkombinationen

Ident _{VL}	Kombination		d _{VL} [nm]	SD [nm]	PI
	VBC	DVB			
VL230204A	us	ex	56.1	18.9	0.208
VL230204B	us	s	53.6	18.0	0.206
VL230204C	s	ex	179.2	77.4	0.732
VL230204D	s	s	247.2	107.7	0.791
VL240204A	ex	ex	132.1	47.5	0.268
VL240204B	ex	s	91.2	29.6	0.181

us=unstabilisiert, ex=extrahiert, s=stabilisiert

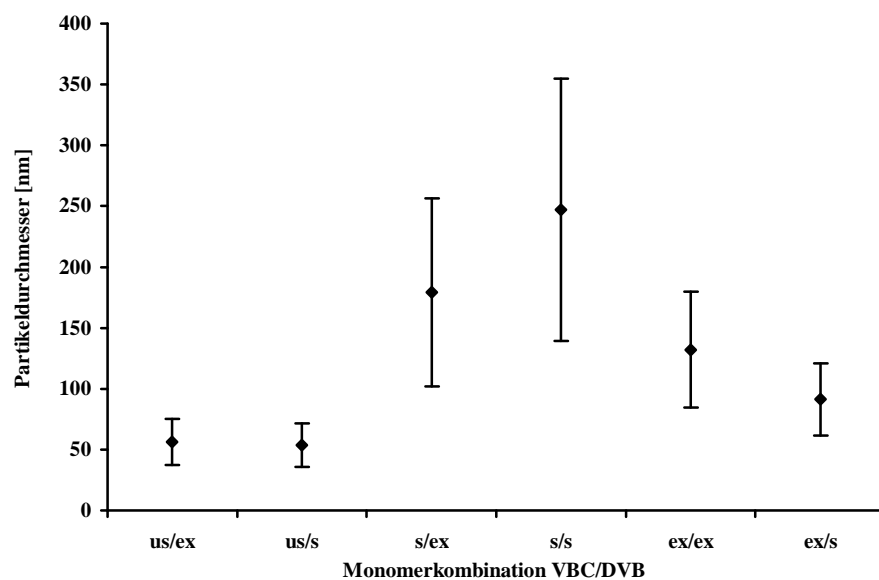


Abbildung 10-9: Partikelgrößenvergleich zwischen Latexchargen, die mit unterschiedlichen Monomerkombinationen hergestellt wurden. Syntheseparameter: 2.35 g VBC, 0.15 g DVB, 0.05 g SDS, 0.005 g Na₂CO₃, 20 mL H₂O, T=37 °C, t=18 h, v_{RF}=500 U/min

Für die Kombinationen unstabilisiert/extrahiert und unstabilisiert/stabilisiert ergeben sich nahezu identische Partikelgrößen und -verteilungen. Demnach ist die geringe Stabilisatormenge, die mit dem DVB ins System gebracht wird von untergeordneter Bedeutung und wird vom Initiator kompensiert. Der Mengenanteil an DVB (und somit auch die des eingebrachten Stabilisators) ist so niedrig, dass auf das Entfernen des Stabilisators im DVB verzichtet werden kann.

Stabilisiertes VBC in Kombination mit extrahiertem oder stabilisiertem DVB führt zu größeren Latexpartikeln mit breiter Größenverteilung. Bedingt durch den Inhibitor werden weniger Teilchen gebildet, was zu größeren Partikeln führt. Der Stoffumsatz ist bei konstanter

Reaktionszeit wesentlich geringer. Dies kann durch den Einsatz höherer Initiator Mengen ausgeglichen werden.

Nach der Polymerisation von extrahiertem VBC mit extrahiertem oder stabilisiertem DVB betragen die Partikelgrößen ca. 100 nm. Die Ursache für den um ca. 30 nm größeren Partikeldurchmesser im Vergleich zum unstabilierten Monomer, stellen vermutlich Inhibitorreste dar, sowie die Tatsache, dass kein VBC-Isomergemisch verwendet wurde. Die Größenverteilung ist wesentlich enger als beim Einsatz von stabilisiertem VBC.

Die Ergebnisse zeigen, dass man prinzipiell auf stabilisierte Edukte zurückgreifen kann. Man muss jedoch in Kauf nehmen, dass größere Teilchen entstehen und breite Größenverteilungen erhalten werden.

Da man pro Latexsäule nur ca. 100 mg Latex benötigt, relativiert sich der Anspruch möglichst kostengünstige Monomere in stabilisierter Form einzusetzen. Deshalb wird für die meisten VBC-DVB-Latexsynthesen im Rahmen dieser Arbeit unstabiliertes VBC eingesetzt.

10.4 Aufarbeitung von VBC-DVB-Latex

Die Produkte der VBC-DVB-Latexsynthesen wurden ohne weitere Aufarbeitung in den darauf folgenden Reaktionsschritt, die Funktionalisierung, eingesetzt. Das heißt, dass neben den Polymerpartikeln noch Monomere, Reagenzien und Zusatzstoffe im Latex vorhanden sind, die erst nach dem Mischen mit dem sulfonierten Grundmaterial und anschließender Filtration abgetrennt werden. Die Verunreinigungen im Latex bestehen hauptsächlich aus nicht umgesetzten Monomerresten und Stabilisatoren. Des Weiteren befinden sich Salze und Emulgatoren in der Mischung. Der Emulgator stellt kein Problem dar. Durch ihn wird der Latex in der Suspension sogar stabilisiert. Auch Salze zeigen keinerlei Störung bei den verwendeten Aminierungsreaktionen, da in wässriger Umgebung gearbeitet wird und die Amine ihrerseits polar sind. Als störend sind Monomer- und Initiatorreste zu nennen. Von ihnen geht die Gefahr aus, dass bei nachfolgenden Reaktionen oder durch lange Lagerung unkontrollierte Polymerisation stattfindet, die zu unerwünschten Sekundärprodukten führen. Aus diesem Grund kann es von Vorteil sein einen Latex von Verunreinigungen zu befreien.

Für die Reinigung des Latex wurden folgende Methoden getestet:

- Isolation des Polymers durch
 - Zentrifugation
 - Ausfällen in einem organischen Lösungsmittel
- Reinigung des Latex durch
 - Dialyse
 - Ionenaustausch

Im Folgenden werden Untersuchungen an diesen Verfahrenswegen dargestellt und bewertet.

10.4.1 Zentrifugation

Nach Beendigung der Emulsionspolymerisation wurden 8 mL des VBC-DVB-Latex VL240702 bei 3500 U/min in einer klassischen Laborzentrifuge zentrifugiert. Nach 2 h war noch keine Phasentrennung zu erkennen. Die Latexpartikel sind zu klein und haben eine zu geringe Dichte, um von der flüssigen Phase abgetrennt werden zu können.

In einem weiteren Versuch wurde der VBC-DVB-Latex VL240702, der dialysierte Latex VL160103Ad, sowie die aminierten Latices AL200103_DMEA und AL220103_DMEA (jeweils 15 g) mit einer leistungsfähigeren Zentrifuge bei einer Drehzahl von 20000 U/min über eine Zeit von 90 min zentrifugiert. Nach 30 min war bereits andeutungsweise eine Phasenseparation zu erkennen. Nach weiteren 60 min war die flüssige Phase nahezu klar und auf den Zentrifugenglasböden hatte sich das Polymer abgesetzt. Der Bodensatz hatte bei den unfunktionalisierten Latices ein blau schimmernde, amorphe Erscheinung. Die aminierten Latexchargen zeigten einen amorphen Bodensatz mit leicht gelber Färbung.

Zentrifugation bei sehr hohen Drehzahlen stellt prinzipiell also eine Möglichkeit dar, die Partikel aus der Latexsuspension zu isolieren. Die hohen wirkenden Kräfte während des Zentrifugierens führten jedoch dazu, dass die Latexpartikel am Boden zusammengepresst wurden. Danach konnten sie nicht mehr in eine stabile Suspension überführt werden, wodurch sie für den Einsatz in agglomerierten Ionenaustauschern unbrauchbar wurden.

10.4.2 Ausfällen in einem organischen Lösungsmittel

Produkte aus Emulsionspolymerisationen können durch Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels destabilisiert und ausgefällt werden. Gibt man zum Beispiel Aceton in einen VBC-DVB-Latex wird der Emulgator passiviert, woraufhin der Latex aufquillt und großvolumig ausfällt. Der Niederschlag kann filtriert und mit Aceton gewaschen werden.

Auf diese Weise wurde mit den Chargen VL220703A, VL180703B, VL210703B, VL210703A und VL140703B verfahren. Es wurden 10 mL des Latex mit 5 mL Aceton versetzt. Der gebildete Niederschlag wurde über Schwarzbandfilter filtriert (Schleicher und Schuell 595) und mit 10 mL Aceton gewaschen. Zurück blieb ein weißer Feststoff. Diese sehr einfache Art der Feststoffisolation aus einer Latexsuspension hat jedoch den Nachteil, dass der Prozess zumindest für den unfunktionalisierten Latex irreversibel ist. Das heißt, dass der Rückstand nicht mehr in einen stabilen Latex umgewandelt werden kann. Agglomerierter Latex ist kaum wieder in eine stabile Suspension zu überführen.

Im Gegensatz zu den unfunktionalisierten Latices ließen sich aminierte Produkte nach dem Ausfällen mit Aceton anschließend in Wasser erneut dispergieren. Die geladenen Latexpartikel sind aufgrund ihrer Hydrophilie in der Lage sich selbst zu stabilisieren und benötigen keinen Emulgator.

Vergleichend wurden die Größen einer ausgefallten und einer nicht ausgefallten Latexprobe bestimmt.

Tabelle 10-11: Vergleich von ausgefälltem und nicht ausgefälltem Latex

Ident_{AL}	d_{VL} [nm]	SD [nm]	PI
AL040803	108.1	8.0	0.006
AL040803_ausgef.	119.0	34.1	0.122

Aus Tabelle 10-11 ist zu entnehmen, dass der Latex nach dem Ausfällen und Resuspendieren einen geringfügig größeren mittleren Partikeldurchmesser und eine breitere Größenverteilung aufweist. Das Material verklumpte nach dem Ausfällen und konnte danach nicht mehr in eine Suspension überführt werden.

Dennoch kam dem dargestellten Reinigungsschritt bei der Charakterisierung von Latexchargen eine Bedeutung zu. Man konnte den Latex auf diese Weise isolieren und ihn somit für Analysemethoden wie Elementanalyse und Elektronenmikroskopie zugänglich machen.

10.4.3 Dialyse

Das Prinzip der Dialyse beruht darauf, dass Konzentrationsunterschiede genutzt werden, um Substanzen zu reinigen. Die treibende Kraft ist der osmotische Druck. Die hier verwendete Dialyseform ist auch als osmotische Filtration beschreibbar. Dieses Verfahren findet breite Anwendung in der Biochemie.

Bei der Synthese der Grundmaterialchargen, die in dieser Arbeit verwendet wurden, wurde der als Vorstufe hergestellte Saatlatex mittels Dialyse gereinigt. Das bei der Grundmaterialherstellung angewendete Verfahren soll auf die Reinigung des VBC-DVB-Latex angewendet werden. Hierzu wird der VBC-DVB-Latex in einen Dialyseschlauch (Nadir Dialyseschlauch von Roth, Durchmesser: 38 mm, Porengröße 25-30 Å) überführt. Nach dem Verschließen wurde dieser in ein 5L-Wasserbehälter gegeben und dieses mit entionisiertem, bidestilliertem oder Reinstwasser befüllt. Die Reihenfolge der Wasserqualität spielte hierbei insofern eine Rolle, dass man zu Beginn eine niedrigere Wasserqualität wählte, um den Osmosedruck langsam zu steigern. Bei sofortigem Einsatz von Reinstwasser wurde zuvor eine Beschädigung des Saat-Latex für das Grundmaterial beobachtet^[70]. Restmonomer und Lösungsmittelrückstände sorgten bei hohem osmotischem Druck förmlich zum Aufplatzen der Latexpartikel. Bei Einhaltung der Reihenfolge, entionisiertes, bidestilliertes und danach erst Reinstwasser, blieben die Partikel stabil.

Innerhalb des Dialyseschlauchs herrscht eine wesentlich höhere Konzentration an Polymer, Salz, Emulgator und Monomerrest als in der außen liegenden Wasserphase. Der osmotische Druck führt dazu, dass permeable Substanzen den Dialyseschlauch passieren, bis sich eine Gleichgewichtskonzentration auf beiden Seiten eingestellt hat. Durch wiederholten Wasserwechsel war es so möglich alle Latex-Begleitstoffe aus dem Schlauchinnern zu entfernen. Da der Latex zu groß ist, um die Dialysemembran passieren zu können, verbleibt dieser im Innern des Schlauchs. Der Fortschritt der Dialyse konnte durch die

Geruchsintensität der Monomerreste abgeschätzt und durch Messung der Leitfähigkeit des Wassers verfolgt werden.

Latex VL160102A wurde zunächst mit entionisierten, dann bidestillierten und zuletzt Reinstwasser dialysiert. Ein Wasserwechsel fand nach einer Anzahl von Tagen t_{WW} statt, an denen die Leitfähigkeit κ_a des Dialysewassers signifikant zugenommen hatte und nicht mehr merklich stieg. Die Leitfähigkeit wurde direkt nach einem Wasserwechsel festgehalten (κ_n).

Tabelle 10-12: Ablauf der Dialyse von VL160103A

t_{WW} [d]	κ_a [μ S]	Wasserart	κ_n [μ S]
0	-	Bidest.	n.b.
4	n.b.	Bidest.	n.b.
2	n.b.	Reinstwasser	n.b.
6	8.0	Reinstwasser	3.0
2	3.7	Reinstwasser	1.8
8	6.2	Reinstwasser	1.3
6	5.0	Ende	-

Tabelle 10-13: Ablauf der Dialyse von VL210703B

t_{WW} [d]	κ_a [μ S]	Wasserart	κ_n [μ S]
0	-	Bidest.	6.0
5	43.0	Reinstwasser	n.b.
29	18.1	Reinstwasser	3.0
>150	8.1	Ende	-

Tabelle 10-14: Ergebnisse der Größenbestimmung

Ident _{VL}	d_{VL} [nm]	SD [nm]	PI
VL210703B	62.2	21.9	0.245
VL210703B_dialy	58.2	19.7	0.213
VL160103A	64.3	20.3	0.164
VL160103A_dialy	70.5	22.3	0.168

Die Partikeldurchmesser und -verteilungen wurden kaum durch die Dialyse beeinträchtigt. Somit bleibt Latex auch nach der Dialyse stabil. Man muss jedoch beachten, dass die Latexkonzentrationen vor und nach der Dialyse nicht identisch sind, da Wasser durch die Dialysemembran diffundieren kann und eine Volumenänderung im Innern des

Dialyseschlauchs bewirkt. Von Bedeutung ist diese Tatsache beim Mischen des aminierten Latex mit dem Trägermaterial. Da die Latexkonzentration von Charge zu Charge variieren kann, ist man stets darauf angewiesen eine Säule zu mischen und zu charakterisieren, um anschließend die Latexmenge auf die gewünschte Austauschkapazität der Säule einzustellen. Alternativ ist es möglich den Inhalt des Dialyseschlauchs vollständig in ein volumetrisches Glasgefäß zu überführen und auf ein definiertes Volumen aufzufüllen.

Latexchargen, die keiner Aufarbeitung unterzogen wurden, neigten dazu innerhalb von Tagen und Wochen zu verklumpen. Restliches Monomer wirkt hierbei wie ein Kleber, der die einzelnen Polymerpartikel irreversibel verbindet. VBC-DVB-Latex wurde deshalb meist direkt nach der Synthese der Funktionalisierungsreaktion unterzogen. Nach der Aminierung war stets eine Lagerung über mehrere Wochen möglich, ohne dass sich die Qualität des Latex verschlechterte.

Die Dialyse ist vorteilhaft, wenn der Latex längere Zeit gelagert werden muss. Dem Latex werden Monomer- und Initiatorreste entzogen. Somit werden nachträgliche Polymerisationen gehemmt. Durch Entfernung des Lösungsmittels ist es auf diesem Weg auch möglich, das Polymer zu isolieren und beispielsweise an einem REM abzubilden (Abschnitt 12.1).

10.4.4 Ionenaustausch

Eine Möglichkeit ionische Bestandteile aus dem Latex zu entfernen stellt der Ionenaustausch dar. Haeng-Boo Kim hat dies zur Reinigung und Isolation von PBMA-PMA-Latex angewendet^[89]. Zum Einsatz kam hierbei ein Mischbetaustauscher, der simultan kationische und anionische Bestandteile binden kann. Stevens berichtet die Reinigung des Latex durch Behandlung mit einem Kationenaustauscher gefolgt von einem Anionenaustauscher, nachdem ein nicht-ionisches Tensid zugesetzt wurde^[80]. Der ungeladene VBC-DVB-Latex bleibt nicht an der Ionenaustauschphase haften und kann dekantiert oder filtriert werden.

Um diese Möglichkeit der Latexaufreinigung auf eigens hergestellte VBC-DVB-Latices anzuwenden, wurden 20 mL des VBC-DVB-Latex VL280103 mit 3 g des in der OH⁻-Form befindlichen, stark basischen Anionenaustauschers Dowex 1-X8 gemischt und nach 10 min Rühren über Glaswolle filtriert. Das Filtrat wurde anschließend mit 3 g des in der H⁺-Form befindlichen, stark sauren Kationenaustauschers Dowex W50-X8 gemischt und erneut 10 min gerührt. Bei diesem Schritt beobachtete man eine ausgeprägte Destabilisierung des Latex. Während des Mischens mit dem Anionenaustauscher fiel der Latex großvolumig aus. Die Ursache für das plötzliche Ausfallen des Feststoffs VL280103A_IE ist die Entfernung des Emulgators. Beim Anionenaustausch wird das im Latex befindliche Dodecylsulfat-Anion gegen ein Hydroxid-Anion ausgetauscht. Die Latexpartikel werden nicht mehr ausreichend vom Emulgator stabilisiert, woraufhin sie bestrebt sind ihre Oberfläche durch Koagulation zu verkleinern und schließlich ausfallen.

Tabelle 10-15: Ergebnisse der PCS für die Reinigung von VBC-DVB-Latex durch Ionenaustausch

Ident_{VL}	d_{VL} [nm]	SD [nm]	PI
VL280103A	70.4	18.8	0.100
VL280103A_IE	2715.2	1214.2	1.000
VL280103A_IE+Berol09	97.9	34.2	0.238

Um die Destabilisierung des Latex zu verhindern wurde vor dem Ionenaustausch ein nichtionischer Emulgator zugesetzt. Berol 09® ist ein nichtionisches Tensid, welches zur Gruppe der Nonylphenoethoxylaten gehört und somit nicht an Ionenaustauschprozessen teilnimmt. Bei einer Wiederholung der Aufreinigung des Latex unter Zugabe von 0.12 g Berol 09® konnte das Ausfallen des Latex verhindert werden. Die Entfernung von ionischen Bestandteilen wurde durch Leitfähigkeitsmessung vor und nach dem Ionenaustausch verfolgt. Die Leitfähigkeit des Latex konnte von 11.8 mS auf 0.83 mS reduziert werden.

Eine Latexsäule, die aus dem gereinigten Latex VL280103A_IE+Berol09 hergestellt wurde, zeigte keine wesentliche Verbesserung der Trenneigenschaften im Vergleich zu Säulen mit unbehandeltem Latex.

Der Ionenaustausch stellt eine schnell und einfache Art dar Latex zu Reinigen. Die Aufarbeitung ist jedoch auf ionische Bestandteile beschränkt. Das heißt, dass Monomerreste im Latex verbleiben. Dennoch wird die Lagerungsbeständigkeit mit diesem Verfahren gesteigert, da wasserlösliche Initiatorreste entfernt werden.

10.5 Funktionalisierung von VBC-DVB-Latex

Die Funktionalisierung von VBC-DVB-Latex erfolgt über die nukleophile Substitution der Chlor-Gruppe am VBC. Will man eine quartäre Ammoniumgruppe erhalten, eignen sich eine Vielzahl von tertiären Aminen als Nukleophile. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die in Abschnitt 7.4 vorgestellten Amine eingesetzt. Als Lösungsmittel werden üblicherweise Methanol oder Ethanol verwendet aber auch der Einsatz von Wasser ist möglich^[90], sodass diese Funktionalisierung auch in Latex-Suspensionen durchführbar ist.

Die Aminierungsreaktion basiert auf einem klassischen SN₂ Mechanismus^[91] und wird seit einigen Jahren im Arbeitskreis zur Funktionalisierung oberflächenfunktionalisierter Ionenaustauscher angewendet^[22, 83]. Diese Reaktion soll auf VBC-DVB-Latex übertragen werden: Ein bestimmtes Latexvolumen wurde in einen Rundkolben mit dem gleichen Volumen Wasser und mit dem doppelten Volumen des Amins versetzt. Die Mischung wurde dann 18 h bei 80 °C gerührt. Eine Ausnahme bildet das EDMA, welches einen Siedepunkt von 34-36 °C besitzt und deshalb die Mischung nur auf 50 °C erhitzt werden konnte. In wenigen Fällen wurde als Lösungsvermittler Ethanol zugesetzt.

Beim Mischen mit dem Amin entstanden oftmals Agglomerate, die sich am Rand des Glasgefäßes absetzten. Um diese zu entfernen, wurde nach der Aminierungsreaktion der Kolbeninhalt 10 bis 15 min im Ultraschallbad behandelt.

Die Dauer der Aminierungsreaktion wurde verfahrenstechnisch 18 h lang gewählt, da auf diese Weise die Reaktion über Nacht erfolgen konnte.

Die beschriebene Vorgehensweise ermöglicht keine Aussage darüber, wann die Reaktion beendet ist, oder wann ein für den Latex ausreichend hoher Aminierungsgrad erreicht ist. In Patenten sind Reaktionszeiten von 3 h bei $70\pm 5^\circ\text{C}$ zu finden^[80, 92] sowie 2 h bei 40°C ^[93] und 4 h bei Raumtemperatur (EDMA)^[94].

10.5.1 Austauschkapazität des aminierten VBC-DVB-Latex

Zur Charakterisierung von Latexsäulen wurde in fast allen Fällen die Austauschkapazität der Säule, durch das in Abschnitt 3.3 beschriebene Verdrängungsverfahren, bestimmt. Dieser Wert gibt jedoch keine Auskunft über die Anzahl der funktionellen Gruppen bezogen auf den aminierten Latex, bevor er auf dem Trägermaterial fixiert wird.

Zur Bestimmung der Kapazität des aminierten Latex wurden ausgewählte Chargen mit Aceton aus der Suspension ausgefällt, filtriert und mit Aceton gewaschen. Wasser ist zum Waschen des Niederschlages ungeeignet, da sich der Latex gut darin dispergieren lässt und daraufhin der Filter verstopft.

Nach dem Trocknen im Exsikkator und im Hochvakuum wurde über eine Elementaranalyse der Stickstoffgehalt bestimmt, woraus man die theoretische Austauschkapazität Q_{th} berechnen kann.

Des Weiteren wurden die Latexchargen gegen AgNO_3 titriert. Dies ist möglich, da der Latex nach der Funktionalisierung in Chloridform (aus dem VBC) vorliegt. Dass ein signifikanter Anteil der Austauschergruppen in Hydroxidform vorliegt, wurde ausgeschlossen, indem zuvor eine Probe gegen HCl titriert wurde, wobei keinerlei Hydroxid-Ionen nachgewiesen werden konnten. Im Gegensatz zum Stickstoffgehalt durch Elementaranalyse gewinnt man so eine Auskunft über die chemisch verfügbare Austauschkapazität Q_{ex} .

Tabelle 10-16: Ergebnisse der CHN-Analyse und Titration

Ident_{AL}	Färbung	N-Gehalt [% (w/w)]	Q_{th} [mEq/g]	Q_{ex} [mEq/g]
AL310703_DMEA	gelb	5.22	3.73	2.69
AL300307_DMEA	gelb	5.25	3.75	2.82
AL040803_DMEA	weiß	4.85	3.46	2.82
AL290703_DMEA	weiß	4.92	3.51	2.82
AL280703_DMEA	hellgelb	5.21	3.72	1.71

Der aminierte Latex besitzt einen Stickstoffgehalt von ca. 5 % (w/w). Die Elementaranalyse der zugehörigen unfunktionalisierten Latices zeigte keinerlei Stickstoffanteile.

Die experimentellen Austauschkapazitäten sind mit Ausnahme des Latex AL280703_DMEA innerhalb der Probenreihe sehr ähnlich und liegen erwartungsgemäß niedriger als die theoretischen Werte.

Die gewonnenen Daten veranschaulichen den hohen Funktionalisierungsgrad der Partikel. Die theoretisch maximale Austauschkapazität ergibt sich aus der Anzahl der für eine Funktionalisierung zugänglichen Chlorgruppen des VBC. Bei der Verwendung eines 3.3 % (w/w) quervernetzten VBC-DVB Copolymer Latex besteht der Partikel zu 21.9 % (w/w) aus dem Element Chlor. Pro Gramm Latex ergibt sich somit eine Stoffmenge für Chlor von 6.17 mmol pro Gramm Polymer, unter der Annahme, dass bei der Latexsynthese präfunktionelles und quervernetztes Monomer in dem Verhältnis einpolymerisiert wurden, welches der Zusammensetzung der Monomermischung entspricht. Wenn bei der Aminierungsreaktion alle Chlorgruppen durch eine quartäre Ammoniumgruppe ersetzt würden, erreichte man eine Austauschkapazität von 6.17 mEq/g. Somit beträgt die Ausbeute der Funktionalisierungsreaktion ca. 50 %.

10.5.2 Konditionierung des aminierten Latex – Entfernung von Agglomeraten

10.5.2.1 Behandlung des Latex mit Ultraschall

Wie in Abschnitt 10.5 erwähnt, entstehen bei der Aminierungsreaktion von VBC-DVB-Latex mit einem tertiären Amin teilweise große Aggregate mit einem Partikeldurchmesser von bis zu 80 μm . Die Behandlung des aminierten Produkts mit Ultraschall kann die Agglomerate größtenteils zerstören^[92].

Bis auf wenige Ausnahmen wurden alle Latexchargen nach der Aminierungsreaktion für eine Dauer von 15 min im Ultraschallbad behandelt. Eine vergleichende Lichtmikroskopaufnahme mit einem 3 h lang behandelten Latex zeigte, dass der Agglomeratanteil durch die längere Behandlungsdauer wesentlich reduziert werden konnte. Sollte also die Ultraschallzeit mit 15 min zu kurz gewählt worden sein, überführt man einen erheblichen Anteil Latex-Agglomerate in den Säulenkörper, was die Effizienz der Säule negativ beeinflusst. Große Agglomerate können sich aufgrund von Sedimentationseffekten nicht so gleichmäßig in einer Suspension verteilen, wie es die einige hundert nm kleinen Latexpartikel tun, sodass Unregelmäßigkeiten in der Packung entstehen.

Um den Einfluss der Agglomerate genauer zu untersuchen, wurde folgendes Experiment durchgeführt:

200 mL des aminierten Latex AL060503mh wurden in einer 250 mL Laborflasche in ein Ultraschallbad gestellt. Nach bestimmten Zeitabständen t_{US} wurde eine Probe entnommen und am Lichtmikroskop, sowie mittels PCS untersucht.

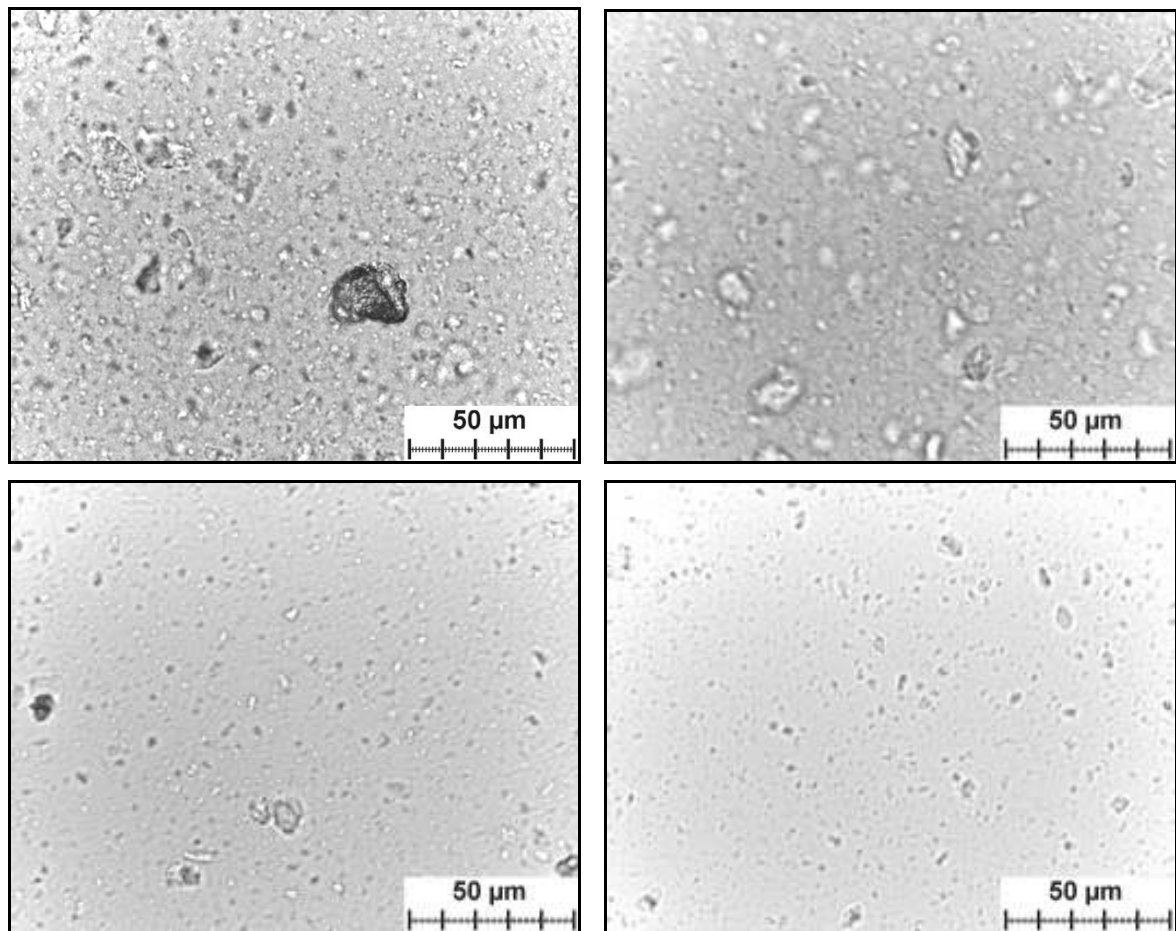


Abbildung 10-10: Agglomeraterstörung durch Ultraschall an Latex AL060503mh; links-oben: $t_{US}=60$ min; rechts-oben: $t_{US}=210$ min; links unten: $t_{US}=380$ min; rechts-unten: $t_{US}=560$ min

Tabelle 10-17: Partikeldurchmesser in Abhängigkeit von der Ultraschallzeit

Ident_{AL}	t_{US} [min]	d_p [nm]	SD [nm]	PI
AL060503mh	0	329.8	142.3	0.365
	60	247.6	105.9	0.342
	210	230.7	101.9	0.445
	380	234.4	104.1	0.467
	560	183.4	82.1	0.507
AL110603mh	0	1046.8	497.6	1.174
	5	766.8	283.4	0.151
	360	154.2	57.6	0.158
AL040122Apc	0	1517.9	681.4	0.520
	15	1245.2	551.5	0.455
	195	566.6	203.1	0.132
	375	241.8	110.7	0.649
	375*	193.9	86.0	0.461

*285 min in Laborflasche (V=250 mL) + 90 min in PP-Reaktionsgefäß (V=1.5 mL)

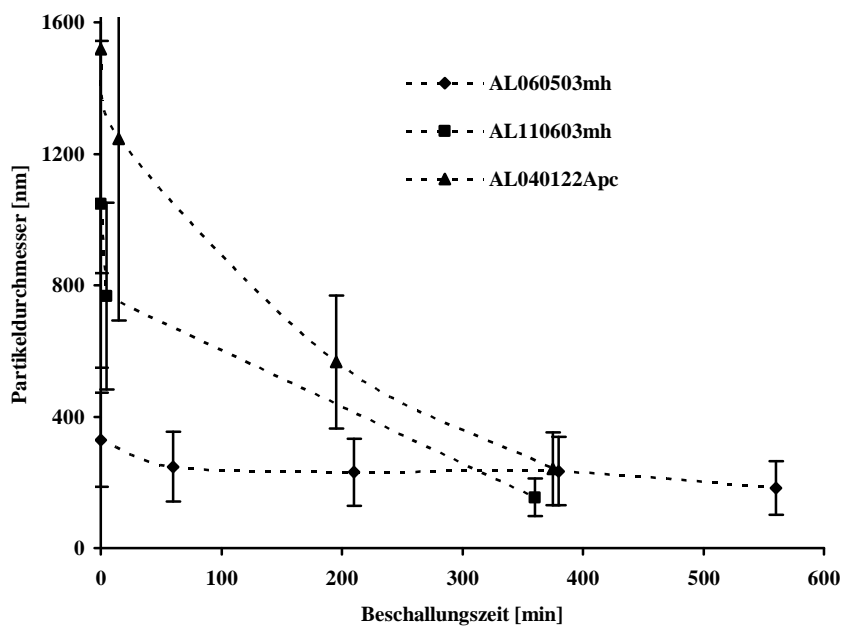


Abbildung 10-11: Abhängigkeit des mittleren Partikeldurchmessers von der Dauer der Ultraschallbehandlung

Wie die Lichtmikroskopaufnahmen und die Ergebnisse der PCS zeigen, ist die Beschallungszeit mit 15 min für große Latexansätze zu kurz gewählt. Unter den bestehenden Bedingungen muss der in der Laborflasche vorgelegte Latex ca. 500 min behandelt werden, bevor er als agglomeratarm bezeichnet werden kann.

Kleinere Ansätze sind innerhalb dieser Zeit besser zu zerkleinern, da die Ultraschalleistung auf ein kleineres Volumen wirken kann. Außerdem spielt unter Umständen die Gefäßwanddicke eine Rolle. Dickwandige Laborflaschen aus Glas übertragen die Ultraschalleistung weitaus schlechter als zum Beispiel ein 100 mL Rundkolben. Bestätigt werden diese Thesen dadurch, dass im letzten Ultraschall-Zeitraum eine Probe des Laborflascheninhaltes in ein 1.5 mL Reaktionsgefäß aus PP überführt wurde und beide Gefäße weitere 90 min im Ultraschallbad verbrachten. Abbildung 10-12 zeigt, dass die Zerkleinerung des Latex im PP-Reaktionsgefäß wesentlich schneller erfolgt als in der Laborflasche.

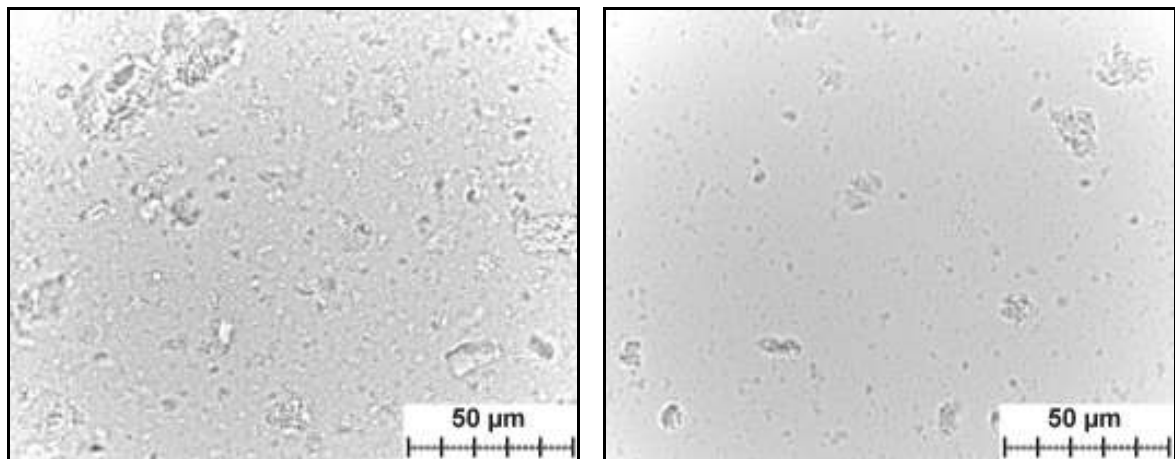


Abbildung 10-12: Vergleich zwischen Glas-Laborflasche (links) und PP-Reaktionsgefäß (rechts) von Latex AL040122

Um zu überprüfen, ob die Trennleistung von Säulen, mit agglomeratarmen Latex effizienter sind, wurden 5 Säulen aus 2 g des sulfonierten Grundmaterials P210703CmhS2 mit jeweils 5 mL des agglomeratarmen Latex AL110603mh_t360 gemischt und in Säulenkörper gepackt. Anschließend wurden diese an einem Ionenchromatographen getestet. Zum Vergleich sind Phasen aus dem sulfonierten Grundmaterial P210703CmhS1 und agglomeratreichen Latexchargen AL110603mh und AL190803mh in Tabelle 10-18 dargestellt.

Tabelle 10-18: Trennleistungs- und Kapazitätsvergleich zwischen agglomeratreichen und agglomeratarmen stationären Phasen

agglomeratreiche Phasen			agglomeratarme Phasen		
Säule	N _{Cl} [Tp/m]	Q [µEq/Säule]	Säule	N _{Cl} [Tp/m]	Q [µEq/Säule]
S1-031216	31800	103	S5-040123	66000	97
S2-031216	34500	72	S6-040123	55900	108
S3-031216	30500	89	S7-040123	67300	104
S4-031216	31100	112	S8-040123	65800	103
			S10-040123	72100	97

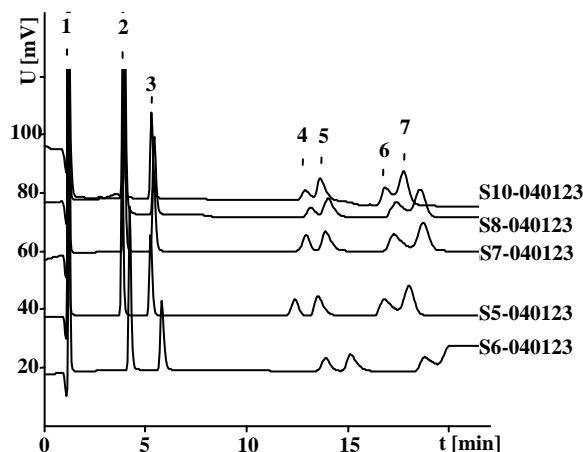


Abbildung 10-13: Überlagerung von Chromatogrammen der agglomeratarmen stationären Phasen aus Tabelle 10-18 1=Fluorid, 2=Chlorid, 3=Nitrit, 4=Phosphat, 5=Bromid, 6=Nitrat, 7=Sulfat (jeweils 10 mg/L)

Man sieht, dass die Trennleistung durch die Entfernung von Agglomeraten drastisch gesteigert werden kann. Mit einer Trennleistung von über 72000 Tp/m liegt man sogar weit oberhalb der angestrebten Spezifikation von 40000-50000 Tp/m. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass reproduzierbare Säulen hergestellt werden können. Sowohl Trennleistung als auch Selektivität und Kapazität sind für die in Abbildung 10-13 dargestellten Säulen sehr ähnlich.

In diesem Abschnitt konnte der Grund für die teilweise niedrige Trennleistung und schlechte Reproduzierbarkeit der Säulen ermittelt werden. Die Agglomerate im Latex stellen einen kritischen Faktor dar, der die Eigenschaften der daraus gepackten Säulen entscheidend beeinflusst. Es ist darauf zu achten, dass der Latex vor dem Mischen mit dem sulfonierten Grundmaterial möglichst homogen und agglomeratfrei hergestellt wird.

Für eine weniger zeitintensive Zerstörung der Agglomerate kann ein Ultraschallhomogenisator^[95] direkt in das Medium eingetaucht werden. Hierbei wird die Ultraschalleistung direkt auf die Latexsuspension übertragen, was eine effiziente Agglomeratzerkleinerung bewirkt.

10.5.2.2 Behandlung des Latex mit einem Ultra-Turrax-Homogenisator

Die Entfernung von Agglomeraten ist nicht nur durch die Behandlung mit Ultraschall möglich. Alternativ kann der Latex mit einem Ultra-Turrax-Homogenisator behandelt werden. Die sehr hohen Scherkräfte sind in der Lage zumindest große Aggregate zu zerkleinern. Um herauszufinden in wie weit eine Latexbehandlung mit dem Ultra-Turrax-Homogenisator Auswirkungen auf die Trenneigenschaften hat, wurde eine Latexcharge unterschiedliche Zeiten am Ultra-Turrax-Homogenisator bei einer Drehzahl von 30000 U/min behandelt. In bestimmten Zeitabständen wurden Proben entnommen und am Lichtmikroskop und mittels PCS untersucht. Säulen wurden aus den unbehandelten und behandelten Proben gepackt und charakterisiert.

Tabelle 10-19: Trenneigenschaften der Säulen aus dem Ultra-Turrax-Experiments

Säule	t_{UT} [min]	N [Tp/m]	Q [μ Eq/Säule]
040126-S5	0	21500	129
040126-S6	0	26300	126
040126-S7	60	41700	107
040126-S8	60	44600	122

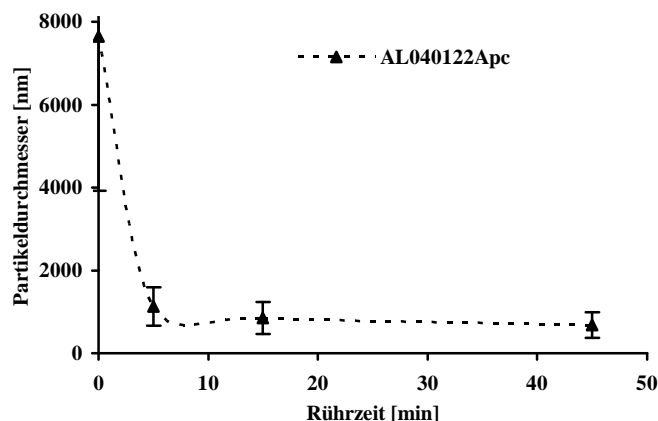


Abbildung 10-14: Zeitliche Entwicklung des Partikeldurchmessers bei Behandlung mit einem Ultra-Turrax-Homogenisator

Die Ergebnisse der PCS zeigen, dass man die Agglomerate mit dem Ultra-Turrax-Homogenisator bis zu einem gewissen Grad zerkleinern kann. Nach einer Behandlungsdauer von 55 min findet jedoch keine Verbesserung der Latexqualität mehr statt.

Die Trennleistungsverbesserung durch die Behandlung mit dem Ultra-Turrax-Homogenisator wird in Tabelle 10-19 deutlich. Dennoch ist die Zerstörung von Agglomeraten mit Ultraschall die Methode, die ein homogeneres Produkt liefert. Deshalb ist die Ultraschallbehandlung der Ultra-Turrax-Methode vorzuziehen. Viel versprechend könnte eine Kombination aus beiden vorgestellten Methoden sein, wobei zunächst der Latex kurze Zeit mit dem Ultra-Turrax-Homogenisator vorkonditioniert wird und danach mit Ultraschall verbliebene Agglomerate zerstört werden.

10.5.3 Einfluss des Amins auf die Selektivität von VBC-DVB-Latexsäulen

Die chemische Struktur der funktionellen Gruppe hat Einfluss auf die Trenneigenschaften der Säule. Nowak zeigte an oberflächenfunktionalisierten PS-DVB-Phasen, dass die Polarität des verwendeten Amins die Selektivität stark beeinflusst. Je polarer die funktionelle Gruppe, desto stärker verschieben sich die Retentionszeiten aller Ionen hin zu kürzeren Retentionszeiten^[21]. Eine Veröffentlichung von Slingsby und Pohl beschreibt diesen Einfluss für Latexsäulen, die mit Diethanolmethylamin (DEMA), Dimethylethanolamin (DMEA) Trimethylamin (TMA) und Triethylamin (TEtA) funktionalisiert wurden. Hierbei wurde die

Zunahme der Retention für das multivalente Ion Sulfat an funktionellen Gruppen mit Hydroxid-Struktureinheiten beobachtet, während die Retention für die einfach geladenen Anionen abnahm^[96].

In diesem Experiment soll untersucht werden, in wie weit man durch den Einsatz unterschiedlicher Amine die Selektivität der eigens hergestellten VBC-DVB-Latexsäulen steuern kann. Um den Einfluss desamins zu beobachten, wurden die Latexchargen VL161201 und VL141102B mit den Aminen EDMA, DMEA, DEMA und TEA umgesetzt.

Tabelle 10-20: Reaktionsbedingungen und Größenbestimmung aminierter Latices

Ident_{VL}	Amin	T [°C]	Ident_{AL}	d_{VL} [nm]	SD [nm]	PI	Säule	N_{Cl} [Tp/m]	Q [µEq]
VL161201	EDMA	50	AL120202	230.0	20.6	0.241	L120201	40300	105
d _{VL} : 79.1 nm	DMEA	80	AL110102	376.9	168.8	1.013	L280102	28400	56
SD: 16.4 nm	DEMA	80	AL310102	307.8	133.7	0.771	L300102	37600	86
PI: 0.052	TEA	80	AL250102	241.6	81.7	0.211	L290102	7390	8
VL141102B	EDMA	50	AL271102	237.9	87.1	0.289	L041202	19400	104
d _{VL} : 66.6 nm	DMEA	80	AL261102	144.1	46.2	0.175	L291102	47900	56
SD: 16.7 nm	DEMA	80	AL021203	113.1	42.2	0.028	L051202	46700	60
PI: 0.084	TEA	80	AL281102	335.6	130.5	0.383	L061202	8630	55

Man erkennt, dass die Größe des Latex nach der Aminierung zunimmt. Die Vergrößerung kommt dadurch zustande, dass die Teilchen nach der Aminierung wesentlich polarer sind. Die Hydrophilie wird durch die Etablierung der quartären Ammoniumgruppen am Latex gesteigert. Der Partikel quillt auf und Wassermoleküle können besser ins polymere Netzwerk eingelagert werden. Eine Abhängigkeit der Partikelgröße vom eingesetzten Amin ist nicht zu beobachten.

Die aminierten Latexchargen wurden mit einer Suspension des sulfonierten Grundmaterials in Wasser gemischt und nach dem filtrieren in Säulenkörper gepackt.

Abbildung 10-15 stellt vier Chromatogramme dar, die aus den aminierten Latexchargen basierend auf VL141102B durch Mischen mit dem sulfonierten Material S280902 erhalten wurden.

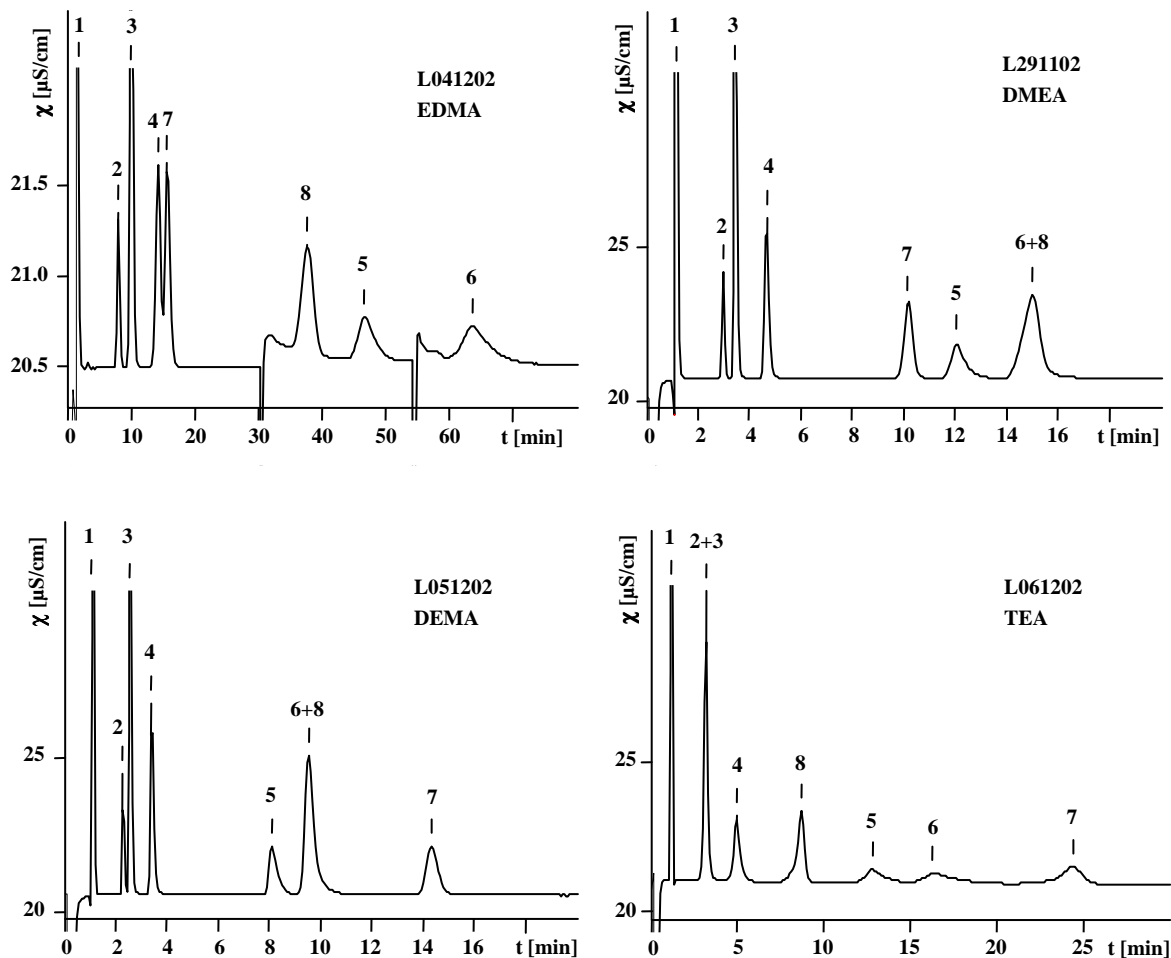


Abbildung 10-15: Anionentrennung an Latexsäulen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen; Eluent: 7.5 mmol/L Na_2CO_3 ; Flussrate: 1.0 mL/min; v_s : 20 μL ; $T=25^\circ\text{C}$ 1=Fluorid, 2=Bromat, 3=Chlorid, 4=Nitrit, 5=Bromid, 6=Nitrat, 7=Phosphat, 8=Sulfat (jeweils 10 mg/L)

Man sieht, dass die mit TEA funktionalisierten Säulen nur geringe Trennleistung liefern. Die schlechte Peakform konnte auch durch einen erneuten Packversuch nicht verbessert werden. Die mit EDMA, DMEA und DEMA funktionalisierten Säulen zeigen gute Trennleistungen. Sie verhalten sich jedoch im Hinblick auf ihr Retentionsvermögen unterschiedlich. Dies wird anhand der gemessenen Austauschkapazität für jede Säule deutlich.

Die unterschiedliche Austauschkapazität kommt durch die ungleiche Reaktivität der Amine in der SN_2 Reaktion zustande. Besonders schwierig ist es mit dem polaren Amin TEA hohe Austauschkapazitäten zu erreichen. Dieser Befund wird von Beobachtungen an oberflächenfunktionalisierten PS-DVB- und MA-Phasen^[22] gestützt.

Des Weiteren sieht man Selektivitäts- und Symmetrieunterschiede, die in den nachfolgenden Diagrammen veranschaulicht sind.

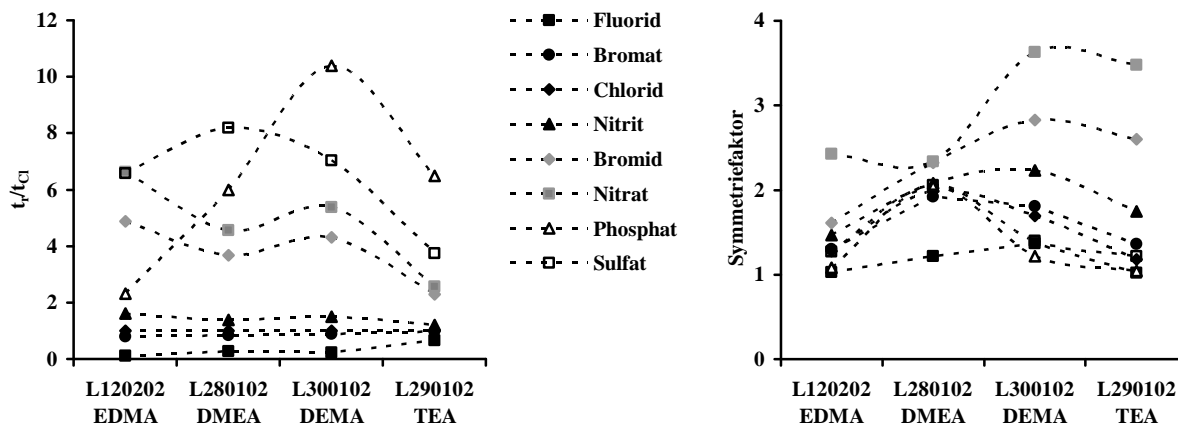


Abbildung 10-16: Relative Retention in Bezug auf Chlorid (links) und Signalsymmetrie (rechts) an Latexsäulen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen. Trägermaterial: S240102, Latex: VL161201; Eluent: 3.0 mmol/L Na₂CO₃

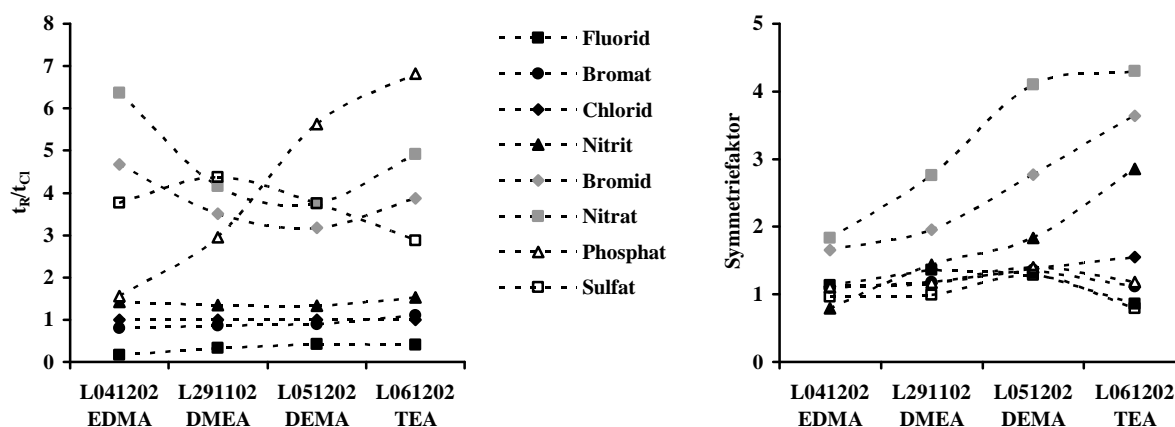


Abbildung 10-17: Relative Retention in Bezug auf Chlorid (links) und Signalsymmetrie (rechts) an Latexsäulen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen; Trägermaterial: S280902, Latex: VL141102B; Eluent: 7.5 mmol/L Na₂CO₃

Am stärksten wirkt sich die Polarität der funktionellen Gruppe auf die leicht polarisierbaren Anionen Bromid und Nitrat, sowie auf die mehrfach geladenen Anionen, insbesondere Phosphat aus. Die relative Retention für Bromid und Nitrat ist an funktionellen Gruppen mit Hydroxyl-Gruppen schwächer als für das OH-Gruppen-freie Alkylamin EDMA. Die vergleichsweise hohe Polarität der Amine DMEA, DEMA und TEA führt dazu, dass die lipophilen Anionen Bromid und Nitrat weniger mit der funktionellen Gruppe in Wechselwirkung treten. Letztgenannte werden bevorzugt am weniger polaren EDMA retardiert.

Phosphat erfährt mit steigender Polarität der funktionellen Gruppe wesentlich stärkere Retention. Das höher geladene Ion kann besser mit polaren Aminen in Wechselwirkung treten und erfährt die von Slingsby formulierte Hydroxid-Selektivität: An polaren Aminen reichern sich OH⁻ Ionen aus dem Carbonat-Eluenten bevorzugt an. Da OH⁻ ein wesentlich schwächeres Eluent-Ion als CO₃²⁻ ist, verweilen mehrfach geladene Anionen länger auf der Phase. Dieser

Trend kann jedoch nicht für das Sulfat formuliert werden. Innerhalb der Amine mit Hydroxyl-Gruppen nimmt die Retention mit steigender Polarität ab, und verhält sich somit invers zum Phosphat. EDMA als Amin ohne OH-Gruppe fügt sich überhaupt nicht in die Betrachtung für Sulfat ein.

Erwähnenswert ist noch, dass das Bromat bei den höher polaren Aminen hinter das Chlorid wandert. Dies könnte ein Hinweis auf unterschiedliche Ladungsdichten auf den Phasen sein. Beispielsweise eluiert Bromat bei oberflächenfunktionalisierten Materialien, die im Vergleich zu Latexphasen eine niedrigere Funktionalisierungsdichte aufweisen als Latexsäulen, immer nach dem Chlorid.

Die Betrachtung der Peaksymmetrie liefert ein wesentlich einheitlicheres Bild. Für so gut wie alle Anionen nimmt das Peaktailing mit steigender Polarität der funktionellen Gruppe zu. Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt an den polarisierbaren Anionen Bromid und Nitrat sowie am Nitrit zu beobachten.

10.6 Kapazitätsanpassung von VBC-DVB-Latexsäulen

Der Funktionalisierungsgrad des Latex ist neben strukturellen Parametern (Quervernetzungsgrad, Porosität) von der Art des eingesetzten Amins (siehe Abschnitt 10.5.1) sowie von Reaktionstemperatur und -dauer abhängig.

Die Kapazität von Latexsäulen hängt, abgesehen von verfahrenstechnischen Größen wie die Dimension des Säulenkörpers und Packungsdichte, noch von folgenden Faktoren ab:

- Größe der Latexpartikel
- Belegungsgrad des sulfonierten Grundmaterials mit Latexpartikeln

Kleine Latexpartikel bilden auf der Grundmaterialoberfläche eine höhere Partikeldichte und erzeugen damit eine höhere Austauschkapazität. Je kleiner die Latexpartikel, desto höher wird die Austauschkapazität der Latexsäule bei einer vollständigen Belegung.

Führt man das Mischen des Grundmaterials mit einem aminierten Latex so durch, dass der Latex im Überschuss vorliegt, erhält man eine vollständige Belegung des Grundmaterials. Die Austauschkapazität einer Latexsäule wird somit durch den Belegungsgrad des Trägermaterials mit Latexpartikeln beeinflusst.

In diesem Abschnitt soll die Kapazitätsänderung an stationären Phasen durch dosierte Zugabe von aminiertem Latex zum sulfonierten Grundmaterial beobachtet werden. Dazu wurden Säulen mit unterschiedlichen Latex-Belegungsgraden hergestellt. Der Einfluss der aufgetragenen Latexmenge auf die Trenncharakteristik der Säulen wurde durch Injektion eines 8 Anionen-Standardgemisches untersucht. Des Weiteren wurden die Austauschkapazitäten der Säulen bestimmt.

Die Durchführung dieses Experimentes erfolgte in zwei Varianten:

1. Das Grundmaterial S140402 wurde mit 15 mL des Latex AL280202_DMEA gemischt und in einen Säulenkörper gepackt. Nach der Charakterisierung und Kapazitätsbestimmung wurde die stationäre Phase aus dem Säulenkörper entfernt,

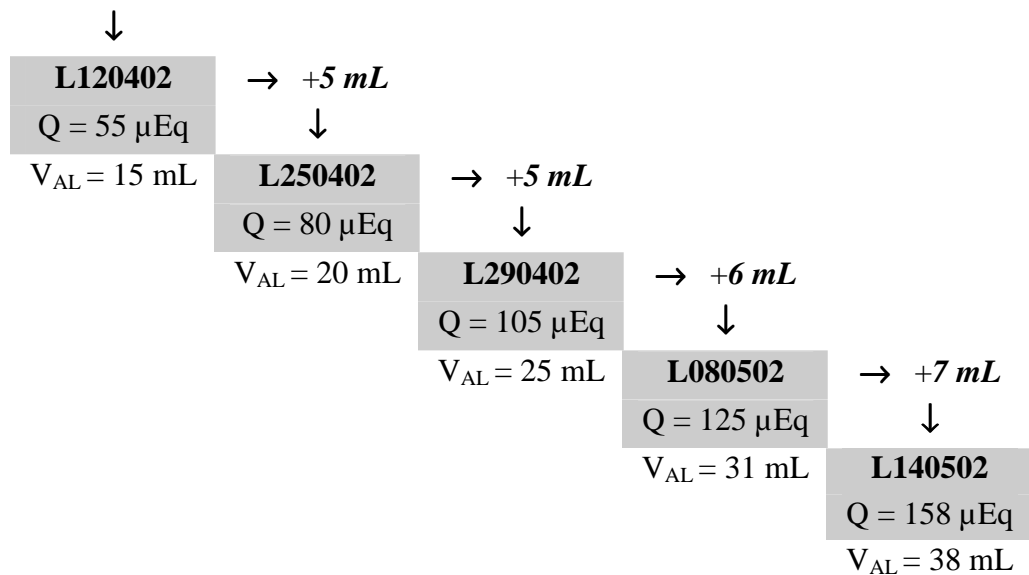
wieder aufgeschlämmt, mit Packrückständen vereint und daraufhin mit einem weiteren definierten Latexvolumen versetzt. Das heißt, für die komplette Versuchsreihe wurde dasselbe Grundmaterial wieder verwendet und dadurch mehrfach gepackt.

- 9 Proben (je 2 g) des sulfonierten Grundmaterials P110902BmhS2 wurden mit unterschiedlichen Volumina des aminierten Latex AL270303mh_DMEA versetzt und in Säulenkörper gepackt. Man erhielt 9 Säulen, mit unterschiedlichen Latexanteilen. Die Säulen mussten zur Experimentfortführung nicht entleert werden, und jede Säule enthielt zuvor ungepacktes Grundmaterial.

Zum anschaulichen Vergleich sind beide Experimente in Tabelle 10-21 und Tabelle 10-22 schematisiert. Experiment 1 folgt einem vertikalen Ablauf, während Experiment 2 horizontal dargestellt wird.

Tabelle 10-21: Schematische Darstellung des Experiments nach Variante 1

2 g S140404 + 15 mL AL280202_DMEA



Da die Austauschkapazitäten für die Säulen aus Variante 2 nicht experimentell bestimmt wurden, sind die Kapazitäten folgendermaßen berechnet worden: Wie das Retentionsmodell in Abschnitt 2.3.4 zeigt, hat die Säulenkapazität direkten Einfluss auf die Retention des Analyten. In Abbildung 10-18 ist die Abhängigkeit des Retentionsfaktors für Chlorid von der Säulenkapazität dargestellt.

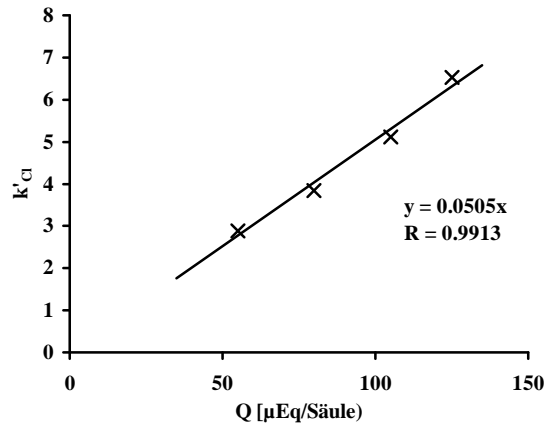


Abbildung 10-18: Zusammenhang zwischen Kapazität und Retentionsfaktor des Chlorids für Variante 1

Aus der Geradengleichung lassen sich die Kapazitäten von Säulen anhand des Retentionsfaktors bestimmen. Somit mussten die Austauschkapazitäten nicht für jede einzelne Säule durch potentiometrische Titration bestimmt werden, sondern konnten direkt aus den Retentionszeiten berechnet werden (Q_{ber}). Auf diese Weise wurden die Kapazitäten der Säulen aus Variante 2 bestimmt.

Tabelle 10-22: Schematische Darstellung des Experiments nach Variante 2

P110902BmhS2	AL270303mh_DMEA	Säule	Q_{ber} [µMol/Säule]
2 g	2.5 mL	S1-070403mh	19
2 g	3.0 mL	S2-070403mh	28
2 g	3.5 mL	S3-070403mh	33
2 g	4.0 mL	S4-070403mh	38
2 g	5.0 mL	S1-080403mh	47
2 g	6.0 mL	S2-080403mh	57
2 g	7.0 mL	S3-080403mh	63
2 g	8.0 mL	S4-080403mh	74
2 g	9.0 mL	S5-080403mh	86

Qualitativ erkennt man eine Zunahme der Kapazität und des Staudrucks mit steigendem Latexvolumen. Abbildung 10-19 stellt vergleichend die Abhängigkeiten dieser beiden Größen von der eingesetzten Latexmenge dar. Bei der Betrachtung der Diagramme ist zu beachten, dass der Latex in Variante 1 nur die halbe Massenkonzentration aufweist wie in Variante 2.

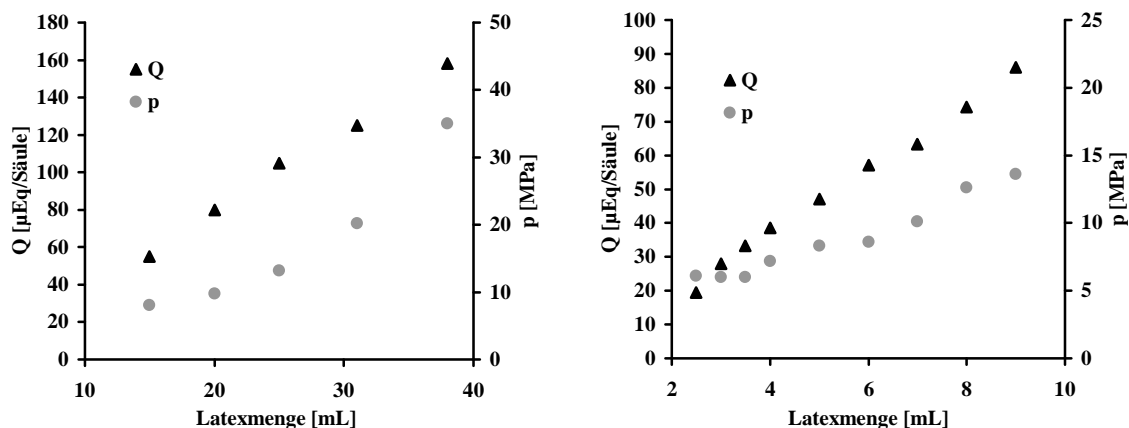


Abbildung 10-19: Abhängigkeit der Austauschkapazität und des Säulenstaudruckes von der Latexmenge. Variante 1 (links); Variante 2 (rechts)

Man erkennt einen linearen Anstieg der Kapazität mit der Latexmenge. Der Säulendruck nimmt ebenso zu. Laut Abbildung 10-19 wäre man in der Lage Latexsäulen mit beliebig hoher Kapazität herzustellen. Irgendwann muss das sulfonierte Material jedoch eine Latex-Sättigung erreichen. An diesem Punkt ist die Oberfläche aller Grundmaterialteilchen vollkommen belegt, sodass noch freier, nicht ionisch an das sulfonierte Harz gebundener Latex vorliegt. Überschüssiger Latex ist als Trübung des Filtrats beim Absaugen der stationären Phase nach dem Mischen erkennbar.

Eine darüber hinausgehende Kapazitätssteigerung ist dennoch in der Praxis möglich, wenn der zugegebene Latex Anteile von Agglomeraten enthält. Diese können den Filter nicht passieren und verbleiben somit im Säulenmaterial. Sie werden zusammen mit dem agglomerierten Material in den Säulenkörper gepackt und tragen zur Erhöhung der Kapazität bei. Da solche Agglomerate die Trennleistung der Säule verringern, sollte das Material nicht zu weit oberhalb der Sättigungsgrenze gemischt werden.

In Abbildung 10-19 wird deutlich, dass die Säulen mit hoher Kapazität einen solch hohen Staudruck aufweisen, dass sie in einem Ionenchromatographen nicht mehr betrieben werden können. Auch hier spielen die Agglomerate eine entscheidende Rolle: Wie schon in Abschnitt 10.5 erwähnt, sind die deformierbaren und quellbaren Latexagglomerate in der Lage die Säule zu verstopfen. Dies ist ein weiterer Grund die Latexmenge nicht zu weit oberhalb der Sättigungsgrenze zu wählen.

In der Versuchsreihe gemäß Variante 1 fällt auf, dass der Staudruck wesentlich stärker zunimmt als in der Versuchsreihe mit vorher nicht gepackten Grundmaterialien. Das mehrfache Packen ein und derselben stationären Phase bedeutet eine große mechanische Beanspruchung für das Material. Die wiederholte Durchführung der Misch- und Packprozedur erzeugt Bruchstücke. Diese kleinen Teilchen sorgen für eine dichter gepackte Säule. Sie verstopfen die Räume zwischen den Polymerkugeln und erhöhen den Widerstand für den Fluss der mobilen Phase.

Ein weiteres Augenmerk gilt der Trenncharakteristik der untersuchten Säulen. Abbildung 10-20 enthält eine Überlagerung der aufgezeichneten Chromatogramme an Säulen mit einer Kapazität von 60 bis 170 $\mu\text{Eq}/\text{Säule}$.

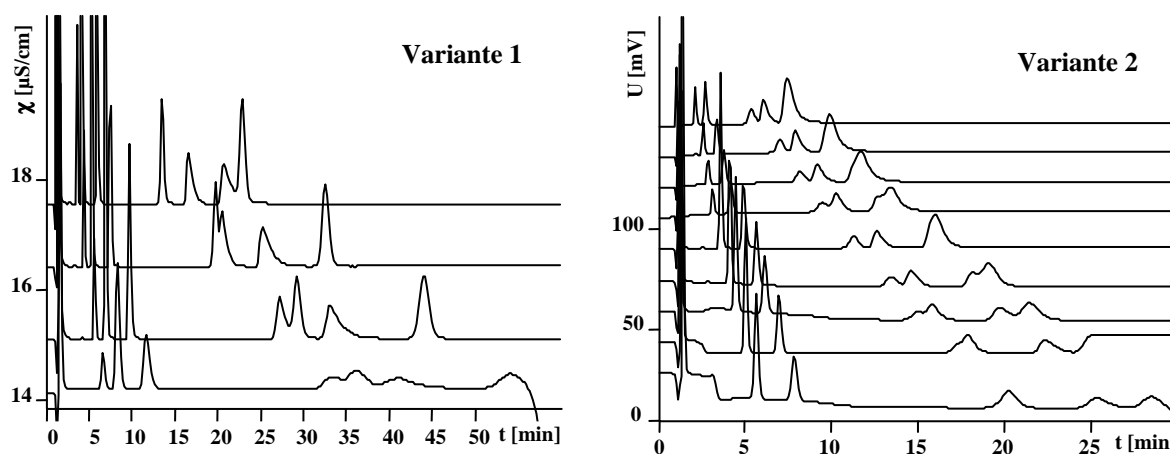


Abbildung 10-20: Überlagerung der Chromatogramme des Kapazitätsexperiments. Variante 1 (links); Variante 2 (rechts); Eluent 7.5 mmol/L Na_2CO_3 ; Standardanionengemisch (10 mg/L für jedes Anion)

In Übereinstimmung mit den ermittelten Kapazitätswerten verlängern sich die Retentionszeiten für die injizierten Analyten bei Säulen mit hoher Kapazität. Eine Änderung der Elutionsreihenfolge ist in Abbildung 10-20 nicht eindeutig zu erkennen. Dennoch sieht man bei Variante 1 leichte Verschiebungen der relativen Signallagen.

An niederkapazitiven Anionenaustauschern wurde gezeigt, dass die Kapazität keinen Einfluss auf die Selektivität von Ionenaustauschern hat^[97]. Auch aus einer Reihe von nieder- bis hochkapazitiven Anionen-Säulen konnte keine Selektivitätsänderung beobachtet werden^[21]. Da eine Erhöhung der Kapazität gleichzeitig eine Erhöhung der Ladungsdichte bedeutet, wurden bei hochkapazitiven ($>500 \mu\text{Eq}/\text{Säule}$) Kationenaustauschern hingegen Einflüsse auf die Selektivität beobachtet^[98]. Da die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Säulen zwar niederkapazitiv sind aber aufbaubedingt hohe Ladungsdichten aufweisen, war der Einfluss der Kapazität auf die Selektivität zu untersuchen.

Zur besseren Beurteilung von Selektivitätsänderungen wurden die Retentionszeiten auf Chlorid normiert und in Abbildung 10-21 in Abhängigkeit von der Säulenkapazität aufgetragen.

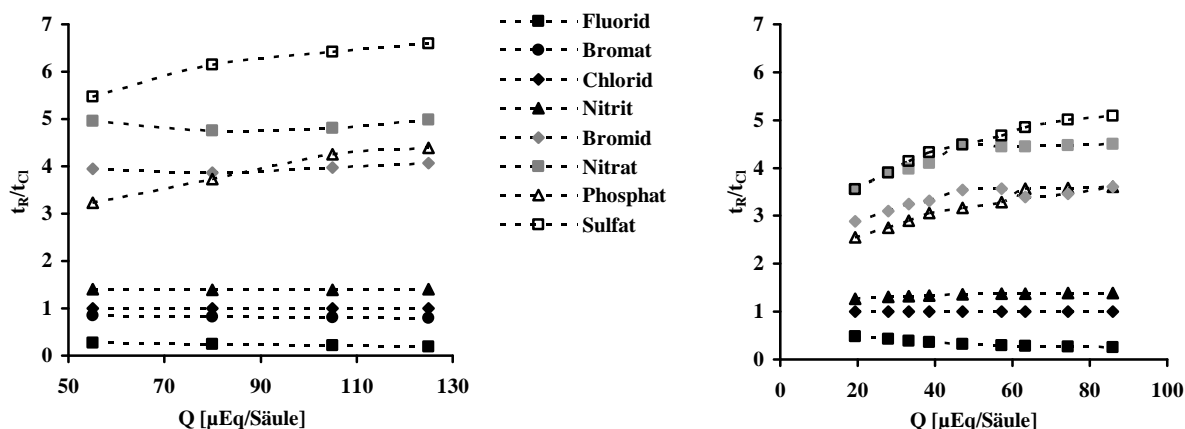


Abbildung 10-21: Änderung der relativen Retention in Abhängigkeit von der Austauschkapazität. Variante 1 (links), Variante 2 (rechts)

In Variante 2 erkennt man einen Anstieg der relativen Retention für die Anionen Bromid, Nitrat, Phosphat und Sulfat mit der Säulenkapazität. Ab einer Kapazität von ca. 50 $\mu\text{Mol/Säule}$ bleibt die relative Retention für Bromid und Nitrat konstant, während sie für die mehrfach geladenen Anionen Sulfat und Phosphat weiter steigt. Demnach ist die Selektivität für VBC-DVB-Latexsäulen nicht unabhängig von der Kapazität. Die Selektivitätsänderung macht sich bei einer Kapazität von über 80 μMol sogar durch eine Änderung der Elutionsreihenfolge bemerkbar. Phosphat eluiert dann hinter Nitrat.

Als Erklärung für diese Beobachtung muss die Ladungsdichte des agglomerierten Ionenaustauschers bei unterschiedlichen Latex-Belegungsgraden betrachtet werden. Des Weiteren muss man sekundäre Wechselwirkungen berücksichtigen: Bei niedrigen Austauschkapazitäten sind die Trägermaterialteilchen nur teilweise mit Latexpartikeln belegt. Die Erhöhung der relativen Retention für die leicht polarisierbaren Anionen Bromid und Nitrat erfolgt dadurch, dass mit einer Erhöhung der Austauschkapazität immer mehr Latexpartikel zur Verfügung stehen, an denen Sekundärwechselwirkungen stattfinden. Ab einer Kapazität von 50 $\mu\text{Eq/Säule}$ treten Sekundärwechselwirkungen in den Hintergrund und der Ionenaustausch wird der dominierende Retentionsmechanismus. Die relative Retention bleibt konstant. Hingegen steigt die relative Retention der mehrfach geladenen Anionen Sulfat und Phosphat weiterhin, da sich die Ladungsdichte der stationären Phase mit der Zugabe von Latex sukzessive erhöht.

Die Betrachtungen berücksichtigen nur die Gesamtaustauschkapazität der stationären Phase. Da die Ladungsdichte signifikant die Selektivität beeinflusst, ist es erstrebenswert, Latices mit unterschiedlichen Ladungsdichten herzustellen. Dazu sind strukturelle Modifizierungen direkt am Latex nötig, um die mikroskopische Kapazität des Latex zu verändern. Dies kann z.B. durch Anhebung des Quervernetzungsanteils oder durch Copolymerisation mit Derivaten des funktionellen Monomers erfolgen. Für eine anschließende Aminierung stehen weniger präfunktionelle Gruppen zur Verfügung. Dies bedeutet eine niedrigere Austauscherdichte pro Latexpartikel. Untersuchungen in diese Richtung werden derzeit von M. Raskop betrieben^[99].

10.7 Anwendung des Retentionsmodells an VBC-DVB-Latexsäulen

Um zu überprüfen in wie weit das in Abschnitt 2.3.4 vorgestellte Retentionsmodell für VBC-DVB-Latexsäulen anwendbar ist, wurde der dekadische Logarithmus des Retentionsfaktors k' in Abhängigkeit vom Logarithmus der Austauschkapazität $\log Q$ aufgetragen. Die Auftragung in Abbildung 10-22 erfolgte jeweils für beide Durchführungsvarianten des Experiments, wie im vorangegangenen Abschnitt dargestellt. Die Steigungen aller Anionen sollten laut Gleichung 2-28 identisch sein und 1 ergeben. Eine Abweichung vom Wert 1 ist als Maß für Wechselwirkungen anzusehen, welche nicht auf den Mechanismus des Ionenaustauschs beruhen. Man erhält auf diese Weise eine Übersicht, welche Ionen bevorzugt durch sekundäre Prozesse beeinflusst werden.

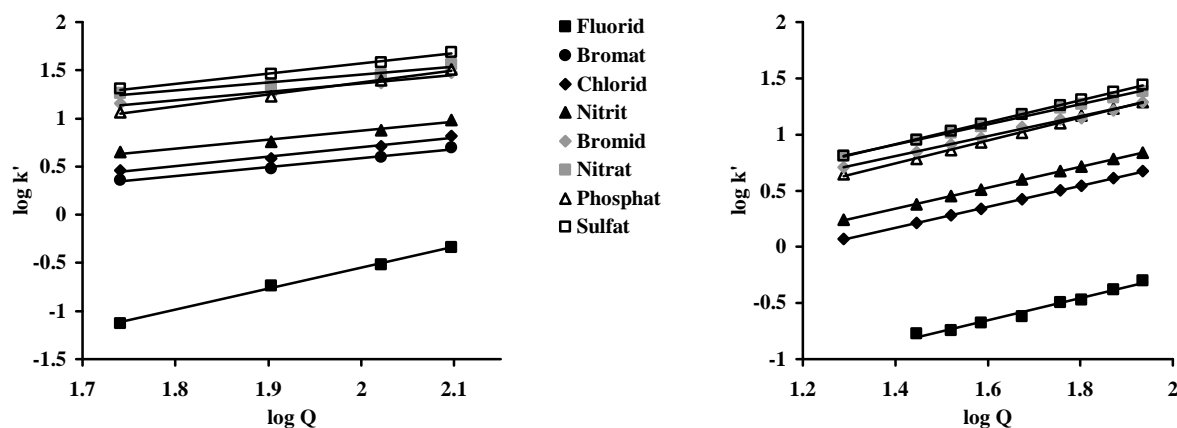


Abbildung 10-22: Auftragung von $\log k'$ gegen $\log Q$ für Variante 1 (links) und Variante 2 (rechts)

Tabelle 10-23: Geradensteigungen und Achsenabschnitte der Anionen

Variante 1		Anion	Variante 2	
Steigung	Achsenabschnitt		Steigung	Achsenabschnitt
2.18	-4.91	Fluorid	0.99	-2.24
0.94	-1.29	Bromat	-	-
0.98	-1.26	Chlorid	0.93	-1.14
0.92	-0.97	Nitrit	0.93	-0.96
0.87	-0.37	Bromid	0.89	-0.43
0.82	-0.19	Nitrat	0.90	-0.34
1.25	-1.12	Phosphat	1.02	-0.68
1.05	-0.53	Sulfat	0.98	-0.46

Wie man sieht, sind alle Geradensteigungen sehr ähnlich und bewegen sich um den Wert 1. Ausnahmen bilden das Fluorid und das Phosphat in Variante 1, welche höhere Steigungen aufweisen. Für Fluorid besteht grundsätzlich das Problem, dass dieses Signal nicht aufgelöst

vom Totvolumenpeak eluiert und somit die Bestimmung des Retentionsfaktors besonders fehlerbehaftet ist. Die Abweichung am Beispiel des Phosphats ist dadurch zu erklären, dass die Selektivität für dieses Anion sehr stark durch den pH-Wert des Eluenten verändert werden kann. Selbst kleine Änderungen des pH-Wertes durch Auffüllen des Eluenten können diesen Effekt verursachen.

In beiden Varianten fällt auf, dass die Steigungen für die leicht polarisierbaren Anionen Bromid und Nitrat die größte Abweichung vom angestrebten Wert 1 zeigen. Die Retention dieser Anionen wird demnach nicht ausschließlich vom Ionenaustausch, sondern offensichtlich durch weitere Mechanismen wie z.B. Adsorption bestimmt. Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Symmetriefaktoren in Abschnitt 10.5.3. Hier zeigen Bromid und Nitrat das mit Abstand ausgeprägte Peak tailing.

Weiterhin kann die Auftragung von $\log k'$ gegen die Eluentkonzentration c_E erfolgen. Die Steigungen der Geraden sollten laut Gleichung 2-28 dem Ladungsverhältnis von Analyt-Ion zu Eluent-Ion entsprechen. Dazu wurden an der IC-Säule L040303 Chromatogramme bei Eluentkonzentrationen von 1.5 mmol/L bis 15 mmol/L Na_2CO_3 aufgezeichnet und die logarithmierten Retentionsfaktoren gegen den Logarithmus der Eluentkonzentration c_E aufgetragen.

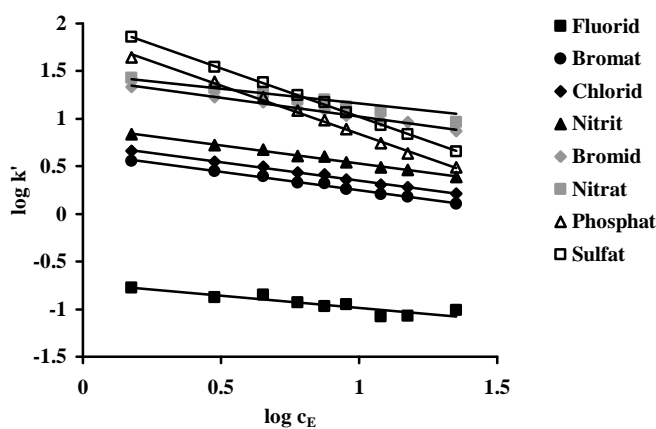


Abbildung 10-23: Auftragung von $\log k'$ gegen $\log c_E$

Tabelle 10-24: Geradensteigungen und Achsenabschnitte der Anionen

Anion	Steigung	Achsenabschnitt
Fluorid	-0.25	-0.73
Bromat	-0.39	0.63
Chlorid	-0.39	0.74
Nitrit	-0.38	0.91
Bromid	-0.39	1.41
Nitrat	-0.31	1.47
Phosphat	-1.02	1.86
Sulfat	-1.02	2.04

Da mit dem Carbonat-Anion ein zweifach negativ geladenes Eluent-Anion eingesetzt wurde, betragen die erwarteten Werte für die einfach geladenen Anionen -0.5, für zweifach geladene -1.0 und für dreifach geladene -1.5.

Tabelle 10-24 zeigt, dass die ermittelten Steigungen der einfach geladenen Anionen einen Wert von -0.4 haben und somit in der Nähe des angestrebten Wertes von -0.5 liegen. Fluorid muss auch in dieser Auswertung ausgeschlossen werden, bedingt durch die Koelution mit dem Totvolumenpeak. Erneut fällt das leicht polarisierbare Anion Nitrat mit der größten Abweichung auf. Auch in dieser Auftragsung konnte die Dominanz von Sekundärwechselwirkungen für dieses Anion bestätigt werden. Bromid zeigt hier vergleichbare Werte mit den anderen einfach geladenen Anionen.

Für Sulfat und Phosphat als mehrfach geladene Anionen beträgt die Steigung -1.0. Somit entspricht sie für Sulfat dem erwarteten Wert. Die Retention dieses Anions ist demnach ausschließlich auf den Ionenaustausch beziehbar und Sekundärprozesse fallen nicht ins Gewicht. Die Steigungen von Phosphat sind identisch mit denen des Sulfats. Aufgrund der guten Peakform und den ermittelten Steigungen in Tabelle 10-23 können Sekundärwechselwirkungen vernachlässigt werden. Somit besitzen beide Ionen nahezu identische Ladungen. Das heißt, dass das Phosphat nicht als PO_4^{3-} sondern als Hydrogenphosphat HPO_4^{2-} vorliegen muss und somit gleich geladen mit dem SO_4^{2-} ist.

Die Anwendung des Retentionsmodells auf die untersuchte Phase bestätigt den bedeutenden Einfluss von Sekundärwechselwirkung auf leicht polarisierbare Anionen. Zusammen mit der Bestimmung des Symmetriefaktors aus den Chromatogrammen können Sekundärwechselwirkungen quasi quantifiziert werden, was den Vergleich mit anderen stationären Phasen ermöglicht. Der mit dem Retentionsmodell verbundene Messaufwand ermöglichte es leider nicht die im Rahmen dieser Arbeit angefertigten Methacrylat-Säulen zu untersuchen, da diese keine ausreichend hohe Stabilität zeigten (Abschnitt 12.2.5). Da hier aber gezeigt werden konnte, dass es einen Zusammenhang zwischen den Peakformen und den Ergebnissen des Retentionsmodells gibt, wird als Maß von Sekundärwechselwirkung die Signalsymmetrie betrachtet.

10.8 Reproduzierbarkeit des Säulenherstellungsverfahrens

10.8.1 Kombination von Latex- und Grundmaterialchargen

Wie in Abschnitt 10.1 gezeigt, verläuft die Latexsynthese in baugleichen Reaktorgefäßen gut reproduzierbar. In diesem Experiment soll überprüft werden, ob das gesamte Säulenherstellungsverfahren stabil genug läuft, um aus identisch hergestellten Latex- und Grundmaterialchargen vergleichbare Trennsäulen zu erhalten. Die Charakterisierung der Latexchargen und der Säulen erfolgte mittels PCS und Testchromatogrammen am Ionenchromatographen.

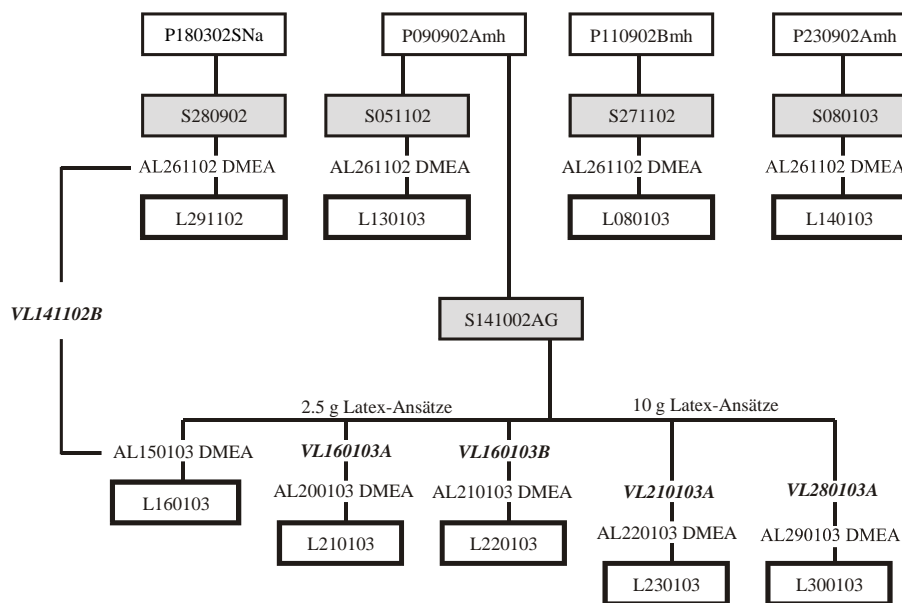


Abbildung 10-24: Flussdiagramm des Reproduzierbarkeitsexperiments

Tabelle 10-25: Ergebnisse der PCS für das Reproduzierbarkeits-Experiment

Ident_{VL}	d_{VL} [nm]	SD [nm]	PI	Ident_{AL}	d_{VL} [nm]	SD [nm]	PI
VL141102B	66.6	16.7	0.084	AL261102_DMEA	144.1	46.2	0.175
				AL150103_DMEA	151.0	53.0	0.243
VL160103A	64.3	20.3	0.164	AL200103_DMEA	164.1	53.8	0.188
VL160103B	64.1	16.1	0.084	AL210103_DMEA	155.6	53.7	0.228
VL210103A	88.3	28.2	0.168	AL220103_DMEA	170.3	60.3	0.251
VL280103A	70.4	18.8	0.100	AL290103_DMEA	180.1	64.0	0.254
Mittelwert	71				161		
Stdabw.	9				12		
rel. Stdabw.[%]	13.0				8.0		

Die Abweichungen der Partikelgrößen der hergestellten Latexchargen liegen innerhalb tolerierbarer Fehlergrenzen und sind reproduzierbar.

Nachfolgend sind die Chromatogramme der Säulen dargestellt. Auf die Darstellung der Chromatogramme von L300103 wird verzichtet, da es zu Problemen beim Packvorgang kam, was sich in Form ausgeprägter Doppelpeaks bemerkbar machte.

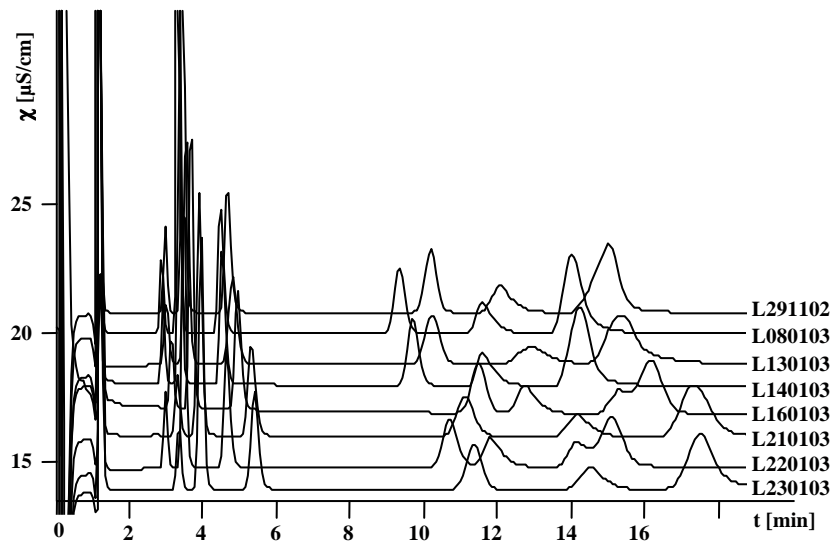


Abbildung 10-25: Chromatogramme eines 8 Anionen Gemischs (jeweils 10 mg/L)

Tabelle 10-26: Trennleistung und Austauschkapazität der Säulen

Säule	N_{Cl} [Tp/m]	Q [µEq/Säule]
L291102	47900	56
L080103	51100	49
L130103	25200	53
L140103	54300	54
L160103	46100	60
L210103	33300	61
L220103	42100	55
L230103	38600	61
Mittelwert	42300	56
Stdabw.	9050	4
rel. Stdabw. [%]	21.0	7.0

Ein qualitativer Blick auf die Chromatogramme zeigt gute Trennleistungen für die meisten Säulen. Die Trennleistungsspanne von 25000 bis 54000 Tp/m ist jedoch zu groß, als dass man das Gesamtverfahren als gut reproduzierbar bezeichnen könnte. Die Austauschkapazität

bewegt sich in einem Bereich von 49 bis 61 $\mu\text{Eq}/\text{Säule}$ und ist wesentlich enger verteilt als die Trennleistungen der Säulen. Verantwortlich für die Unterschiede ist der in Abschnitt 10.5.2 eingehend untersuchte Einfluss der Latex-Agglomerate.

Zur Betrachtung der Selektivität wurden die Retentionszeiten auf Chlorid normiert und in Abbildung 10-26 dargestellt.

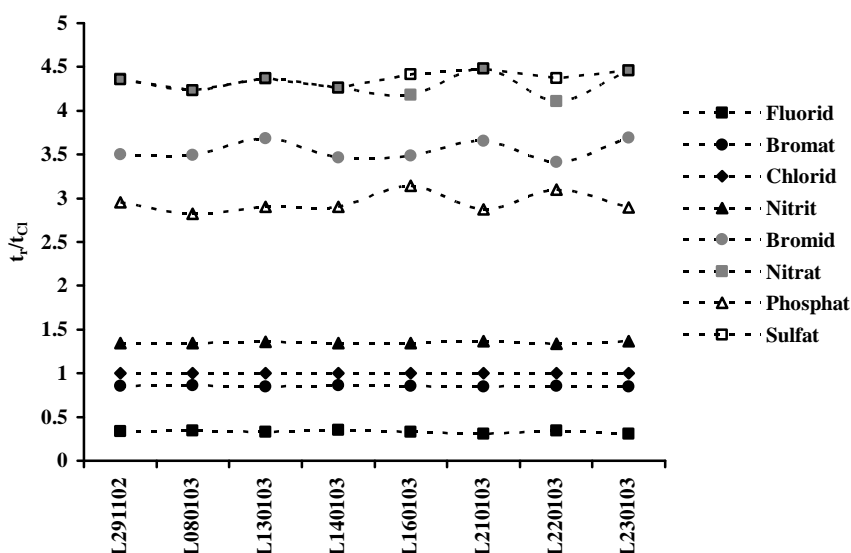


Abbildung 10-26: Relative Retention von Säulen nach gleicher Herstellungsprozedur

Man erkennt, dass sich die Selektivitäten nur wenig unterscheiden. Somit ist das Verfahren diesbezüglich gut wiederholbar, wenn man alle Verfahrensschritte mit hoher Genauigkeit einhält. Abweichungen entstehen unter anderem durch den schwer zu reproduzierenden Säulenpackvorgang und Abweichungen der Eluentenkonzentration.

10.8.2 Einfluss der Mischreihenfolge

Das Mischen von Trägermaterial und Latex kann prinzipiell auf zwei verschiedene Wege erfolgen:

1. Mischen außerhalb des Säulenkörpers: Das Trägermaterial wird vor dem Packvorgang mit Latex gemischt^[73]
2. Mischen innerhalb des Säulenkörpers: Das Trägermaterial wird zuerst in einen Säulenkörper gepackt. Der Latex wird anschließend mit Hilfe einer HPLC-Pumpe über die Säule gefördert^[80].

Für fast alle Chromatographiesäulen, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, legte man stets gemäß Variante 1 eine ca. 7 %ige (w/w) Suspension des Grundmaterials in Wasser vor und tropfte den Latex unter Rühren langsam hinzu. Dies ermöglicht eine gleichmäßige und sukzessive Belegung des Grundmaterials mit Latex. Die Grundmaterialteilchen sind in

dieser Ausführungsform gleichberechtigt und verfügen über identische Latexkonzentration auf deren Oberfläche.

Während der Zugabe des Latex beobachtete man, dass die Mischung größere Flocken bildet, die nach weiterer Latexzugabe kleiner werden. Ursache für diese Flockung ist vermutlich die Bildung von Latexbrücken zwischen den sulfonierten Grundmaterialteilchen: Treffen einige wenige Latexteilchen auf eine weitaus größere Anzahl Grundmaterialteilchen, können durch ionische Bindung größere Aggregate entstehen, die als Flocken in der Reaktionsmischung wahrnehmbar sind. Nimmt die Latexkonzentration während der Zugabe von Latex weiter zu, können durch elektrostatische Abstoßung die Latexbrücken wieder aufgelöst werden. Abbildung 10-27 veranschaulicht den beschriebenen Vorgang.

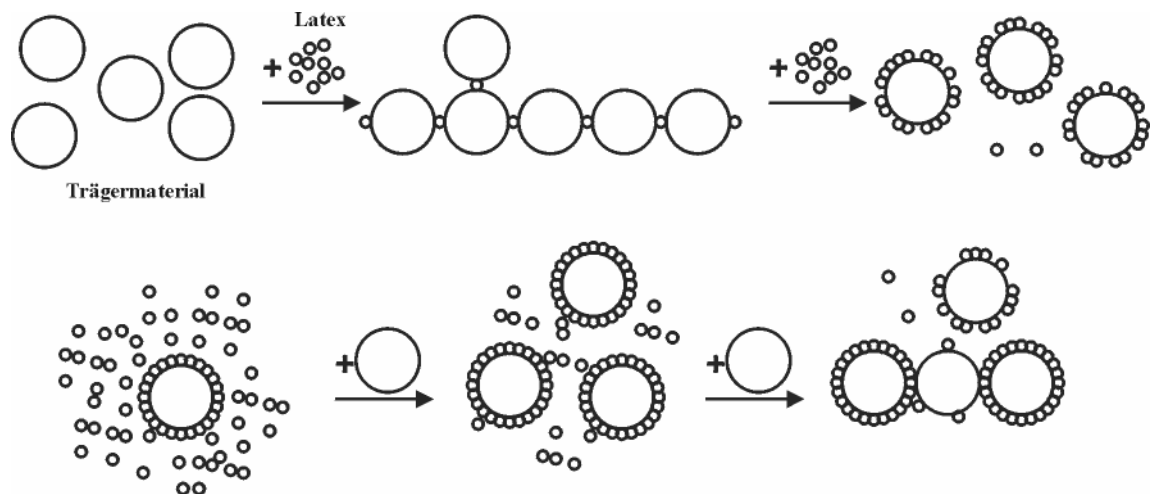


Abbildung 10-27: schematische Darstellung der Flockenbildung; oben: Vorlegen von sulfoniertem Grundmaterial, Zutropfen von Latex; unten: Vorlegen von Latex, Zutropfen von sulfoniertem Grundmaterial.

Obwohl die Flockung bei der weiteren Behandlung bis kurz vor dem Packen nahezu verschwindet, soll versucht werden durch die Veränderung der Zugabereihenfolge homogeneres Material herzustellen. Bei der Vorlage einer hohen Latexkonzentration und Zutropfen der Grundmaterial-Aufschlämmung sollte folgendes passieren: Aufgrund der Mengenverhältnisse werden die zugetropften Grundmaterialteilchen sofort vollständig mit Latex belegt. Dies verhindert die Bildung der oben erwähnten Latexbrücken und führt zu geringerer Flockung als bei der konventionellen Mischung.

Nachteil dieser Vorgehensweise ist, dass die Konzentration des zur Verfügung stehenden Latex stetig abnimmt, was den Belegungsgrad der zum Ende zugetropften Grundmaterialteilchen unter Umständen dezimiert. Dadurch erhält man ungleich agglomerierte Teilchen.

Um den Einfluss der Vorgehensweise beim Mischprozess zu untersuchen, wurde eine Charge des sulfonierten Grundmaterials P210703mhS2 nach der herkömmlichen Vorgehensweise mit dem aminierten Latex AL110603mh_t360 bzw. AL260503mh_t620 gemischt und Säulen aus

den Materialien gepackt. Zum Vergleich wurden entsprechende Latexchargen in einem Erlenmeyerkolben vorgelegt und unter Rühren tropfenweise mit einer Suspension von 2 g des sulfonierten Grundmaterials in 30 mL Wasser versetzt.

Tabelle 10-27: tabellarische Zusammenstellung des Misch-Experiments

Säule	Mischreihenfolge	Ident _{AL}	N _{Cl} [Tp/m]	Q [μEq/Säule]
040123-S5sh	1. SM 2. AL	AL110603mh_t360	66000	97
040123-S6sh	1. SM 2. AL	AL110603mh_t360	55900	108
040123-S7dsch	1. SM 2. AL	AL110603mh_t360	67300	104
040123-S8dsch	1. SM 2. AL	AL110603mh_t360	65800	103
040128-S6dsch	1. SM 2. AL	AL260503mh_t620	61900	83
040128-S1sh	1. AL 2. SM	AL110603mh_t360	70100	97
040128-S2sh	1. AL 2. SM	AL110603mh_t360	66700	92
040128-S3sh	1. AL 2. SM	AL110603mh_t360	67900	97
040128-S4dsch	1. AL 2. SM	AL260503mh_t620	59600	84
040128-S5dsch	1. AL 2. SM	AL260503mh_t620	64500	92

In der herkömmlichen Vorgehensweise (Variante 1) konnte die beschriebene starke Flockenbildung beobachtet werden, die mit weiterer Latexzugabe abnahm. Das vergleichende Experiment, in dem der Latex vorgelegt wurde, zeigte während der Zugabe des Grundmaterials zu Beginn überhaupt keine Flockung. Erst gegen Ende der Grundmaterialzugabe waren kleine Flocken zu erkennen.

Beide Mischprodukte zeigten ein nahezu identisches Erscheinungsbild, sodass durch rein optische Einschätzung der Mischung keine Aussage getroffen werden kann, welcher Weg der bessere ist.

Eine weitergehende Beurteilung der beiden Mischvarianten erfolgte durch die Charakterisierung der aus den Materialien gewonnen IC-Säulen. Tabelle 10-27 enthält die Trennstufenzahlen aller in diesem Experiment relevanten Säulen. Die Säulen zeigen hohe und sehr ähnliche Trennleistungen, so dass keine Aussage darüber getroffen werden kann, welcher Weg zu effizienteren Säulen führt. Die Säulenqualität ist demnach unabhängig von der Mischreihenfolge. Abbildung 10-28 zeigt exemplarisch an 6 Säulen, dass auch die Selektivität durch eine Änderung des Mischmodus unbeeinflusst bleibt.

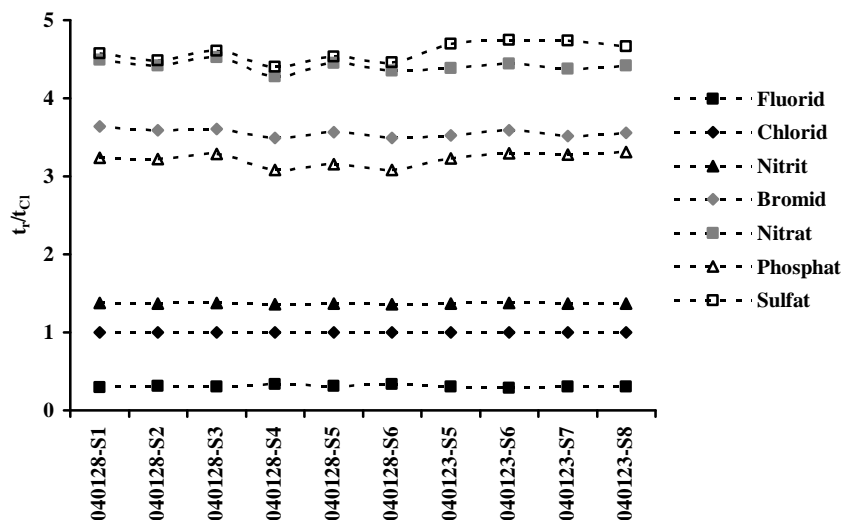


Abbildung 10-28: Selektivitätsvergleich der unterschiedlich gemischten Säulen

Durch eine Änderung der Mischreihenfolge konnte die Trennleistung nicht gesteigert werden. Positiv an diesem Ergebnis ist dennoch die Robustheit dieses Herstellungsschrittes, was die Gesamtproduzierbarkeit dieses Säulentyps verbessert.

10.8.3 Sieben der stationären Phase

In Abschnitt 9.3 konnte gezeigt werden, dass die Trennleistung von Latexsäulen, durch die Abtrennung großer Trägermaterialteilchen der stationären Phase, gesteigert werden kann, da große Teilchen die Trennleistung einer stationären Phase verringern^[96]. Die Entfernung von Agglomeraten im Grundmaterial erfolgte durch Sieben. Die Zerstörung von Latex-Agglomeraten erzielte man durch die Behandlung im Ultraschallbad.

Da beim Mischen des Grundmaterials Flockung zu beobachten war, lag die Vermutung nahe, dass auch hierbei größere Aggregate entstehen können, die die Trennleistung der Säule negativ beeinflussen. Um zu überprüfen, ob man durch Sieben des fertig gemischten Grundmaterials nochmals die Trennleistung steigern kann, wurde ein 4-facher Ansatz aus dem Grundmaterial P210703CmhS2 und dem Latex AL110603_t360 gemischt. Die gesamte Materialmenge wurde so gewählt, dass nach dem Sieben mindestens noch 3 Säulen gepackt werden konnten. Da man mit Verlusten beim Nasssieben zu rechnen hatte, die vor allem in der letzten Siebstufe (20 µm) auftreten, wurde dementsprechend viel Material in 80 mL Wasser aufgeschlämmt und 1.6 g Na₂CO₃ zugegeben. Dazu wurden 8 g des Trägermaterials mit 32 mL des Latex gemischt. Der packfertige Slurry wurde über drei Analysensiebe mit 71 µm, 40 µm und 20 µm Maschenweite gegeben. Die ersten beiden Siebe passierte das Material schnell. Mit dem kleinen Sieb dauerte es wesentlich länger, bis das Material durchgesiebt worden war. Ein nicht unerheblicher Teil des Materials blieb auf dem Sieb zurück. Dies ist nicht darauf zurückzuführen, dass alle Partikel oberhalb des Siebs zu groß gewesen wären. Vielmehr trocknet die Slurrymischung mit dem Fortschreiten des Siebens immer weiter ein, da das Wasser das Sieb wesentlich schneller passierte als das Material. Im

Auffanggefäß erhielt man 50 mL des Slurrys. Das Volumen wurde aufgeteilt und zum Konfektionieren zweier Ionenchromatographiesäulen genutzt. Die Charakterisierung der Säulen ergab folgendes Ergebnis.

Tabelle 10-28: Trennleistung der Säulen mit gesiebttem Säulenmaterial

ungesiebttes Material			gesiebttes Material		
Säule	N _{Cl} [Tp/m]	Q [μEq/Säule]	Säule	N _{Cl} [Tp/m]	Q [μEq/Säule]
040123-S1	55400	85	040126-S3	53400	88
040123-S2	51800	98	040126-S4	57400	108

Wie Tabelle 10-28 zeigt, liegt die Trennleistung der hergestellten Säulen im gleichen Bereich wie die konventionell hergestellten. Ein Trennleistungsgewinn ist hier nicht so ausgeprägt, wie beim Sieben des sulfonierten Grundmaterials. Demnach ist es frei gestellt, wann man den Siebprozess durchführt. In der Praxis hat sich das nasse Sieben des sulfonierten Grundmaterials vor dem Mischprozess am besten bewährt (Abschnitt 9.3.2).

11 Untersuchungen zur Herstellung von Methacrylat-Latex und dessen Anwendung in agglomerierten Anionenaustauschern

Wie in Abschnitt 10.5.3 gezeigt, zeichnen sich Latexsäulen auf VBC-DVB-Basis durch ihre hohe Trennleistung aus. Die Auflösung des Totvolumenpeaks und Fluorids ist jedoch unzureichend. Des Weiteren erhält man ausgeprägtes Peaktailing bei polarisierbaren Anionen, wie Bromid und Nitrat.

Säulenmaterialien auf Methacrylat-Basis zeigen aufgrund ihres nicht-aromatischen Aufbaus schwächere sekundäre Wechselwirkungen mit oben genannten Analyten und sind für eine bessere Fluorid-Selektivität bekannt^[19, 23]. Aus diesem Grund besteht ein grundsätzliches Interesse an der Herstellung alternativer Latices, die sich für den Einsatz in der Anionenchromatographie eignen.

Methacrylate stellen neben den Styrol-Derivaten eine weit verbreitete Substanzklasse dar, die zur Herstellung funktionalisierter Latexpartikel eingesetzt werden kann. Die endständige Vinylgruppe des Methacrylsäureesters kann radikalisch polymerisiert werden. Analog zur VBC-DVB Latexsynthese erhält man durch Emulsionspolymerisation kleine Partikel im Submicron-Bereich^[89].

Methacrylat-Latexpartikel müssen die gleichen Anforderungen erfüllen, wie sie für das VBC-DVB System in Abschnitt 4.1 bereits formuliert wurden: mechanische Stabilität erreicht man durch Copolymerisation mit einem Dimethacrylat als quervernetzendes Monomer. Funktionelle Einheiten an der Estergruppe, wie Alkohole oder zyklische Ether, ermöglichen eine anschließende Aminierung. Ein häufig eingesetztes präfunktionelles Methacrylat-Monomer stellt das Glycidylmethacrylat dar. Der endständige Epoxidring kann durch den Angriff eines Nucleophils geöffnet werden und ist daher für Funktionalisierungen gut geeignet. Tetrahydrofurfurylmethacrylat ist weniger verbreitet. Die Aminierung kann durch eine Zwei-Stufensynthese erfolgen. Zunächst wird THFMA mit HBr in Eisessig geöffnet und anschließend werden die Bromgruppen über den Angriff eines nucleophilen, tertiären Amins durch eine quartäre Ammoniumgruppe ersetzt.

Hydroxypropylmethacrylat (HPMA) und Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) bieten zur Funktionalisierung eine OH-Gruppe. Diese kann mit HBr in Eisessig bromiert und anschließend mit einem tertiären Amin umgesetzt werden.

Methacrylat-Polymere sind chemisch instabiler als die Styrol-Derivate, da die Esterbindung sowohl im sauren, als auch basischen Milieu hydrolysiert werden kann. Aus diesem Grund werden in der Anionenchromatographie hier nur schwach basische Eluenten eingesetzt.

11.1 Synthese und Charakterisierung von GMA-EGDMA-Latex

Einer Reihe Japanischer Patente zeigt, dass Glycidylmethacrylat (GMA) bereits als Latexpartikel in der Ionenchromatographie Anwendungen gefunden hat^[100, 101]. GMA neigt dazu, unter bestimmten Bedingungen zu hydrolysieren^[56, 102], weshalb man auf Epoxy-Methacrylate mit längeren Spacergruppen zurückgreift. Derivate des GMA finden in Form von Epoxybutyl- und Epoxypentyl-Methacrylat-Latices Anwendung als stationäre Phase zur Trennung von Anionen^[103-105].

Für die Synthese von Methacrylat-Latices wurde die VBC-DVB Latexsynthese aus Abschnitt 10.1 angepasst. Dazu wurden identische Stoffmengen der Methacrylate eingesetzt. Auf den Zusatz von Natriumcarbonat wurde verzichtet, da der in Methacrylaten verwendete Stabilisator nicht durch Änderung des pH-Wertes in die wässrige Phase überführt und passiviert werden kann. Stattdessen soll der Stabilisator durch den Einsatz höherer Initiator Mengen kompensiert werden.

Zunächst wurde als präfunktionelles Monomer GMA und als quervernetzendes Monomer EGDMA verwendet. Nach der Variation verschiedener Syntheseparameter sollte eine optimierte Synthesevorschrift entwickelt und gegebenenfalls auf weitere Methacrylate angewendet werden. Zur Charakterisierung der Polymerisate wurde wie beim VBC-DVB-System die PCS zur Partikelgrößenbestimmung eingesetzt. Die Anwendbarkeit wurde durch das Mischen mit dem in Abschnitt 9 vorgestellten sulfonierten Grundmaterial und Charakterisierung der gepackten IC-Säulen geprüft.

11.1.1 Variation der Initiatormenge

Die Polymerisationskinetik von Styrol-Derivaten und Methacrylaten ist nicht identisch. Die Geschwindigkeit, mit der die Polymerisation voranschreitet, ist von Substanz zu Substanz unterschiedlich. Für die hier eingesetzte Synthese ist es deshalb wichtig, die optimale Initiatormenge zu bestimmen. Erstrebenswert sind möglichst kleine Latexpartikel mit enger Größenverteilung, die eine hohe Kapazität auf dem Trägermaterial etablieren können. Dazu wurde die Standardsynthesevorschrift mehrmals unter Einsatz unterschiedlicher Radikalstartermengen wiederholt und die mittlere Partikelgröße der Latexchargen mittels PCS bestimmt.

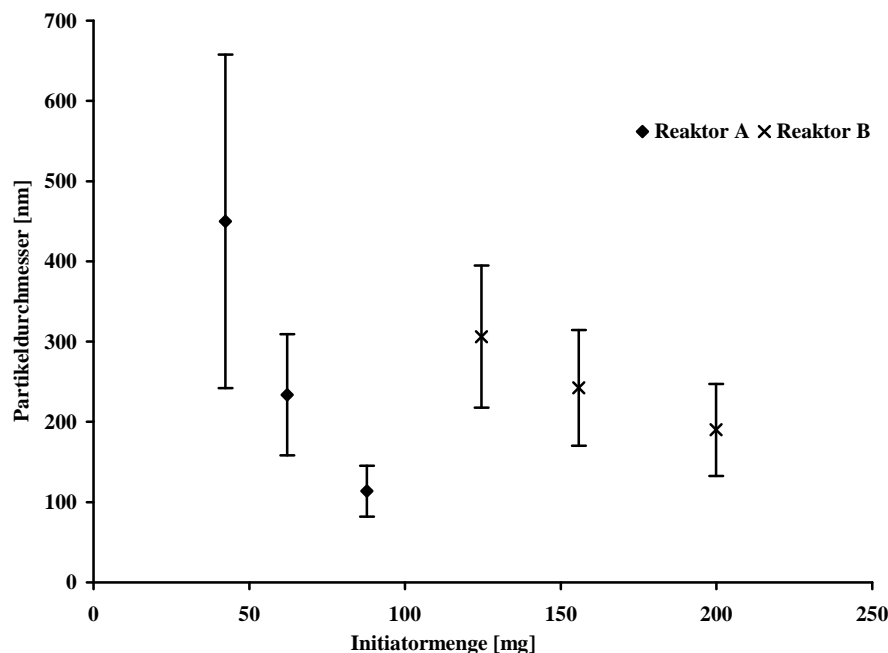


Abbildung 11-1: GMA-EGDMA-Latexpartikelgröße in Abhängigkeit von der eingesetzten Initiatormenge. Übrige Syntheseparameter: 4.4 g GMA, 0.5 g EGDMA, 0.1 g SDS, 20 mL H₂O, T=36 °C, t=18 h, $v_{RF}=700$ U/min

In Abbildung 11-1 ist zu sehen, dass ein Partikelgrößenminimum beim Einsatz von ca. 80 mg K₂S₂O₈ (0.3 % (w/w)) liegt. Außerdem ist in diesem Fall auch die Größenverteilung am engsten. Auffällig ist eine systematische Abweichung in Bezug auf den verwendeten Reaktor. Für jeden Reaktor kann eine eigene Kurve konstruiert werden. Während dieser Untersuchung müssen unterschiedliche Reaktionsbedingungen innerhalb der Polymerisationsgefäße vorgelegen haben. Als Ursache kommen die Rührerdrehzahl, die Schutzbegasung und die Temperierung in Betracht. Eine eindeutige Ursachenermittlung kann jedoch nicht erfolgen. Systematische Reaktorabweichungen wurden bei allen anderen Versuchen nicht beobachtet. Betrachtet man die Kurven der beiden Reaktoren isoliert, ist eine Analogie zum VBC-DVB System zu erkennen: Die Partikelgröße nimmt im untersuchten Bereich mit der Initiatormenge ab, was in Übereinstimmung mit der Smith-Ewart-Theorie ist.

11.1.2 Variation der Emulgatorkonzentration

Wie in Abschnitt 10.3.1 gezeigt, hat die Menge des eingesetzten Emulgators Einfluss auf die Partikelgröße. Beim Einsatz von mehr Emulgator entstehen kleinere Teilchen. Dieser Befund für das VBC-DVB-System war in diesem Experiment für das GMA-EGDMA-System auf Gültigkeit zu überprüfen. Dazu wurde die Emulgatormenge zwischen 50 und 250 mg variiert und die erhaltenen Latexchargen charakterisiert.

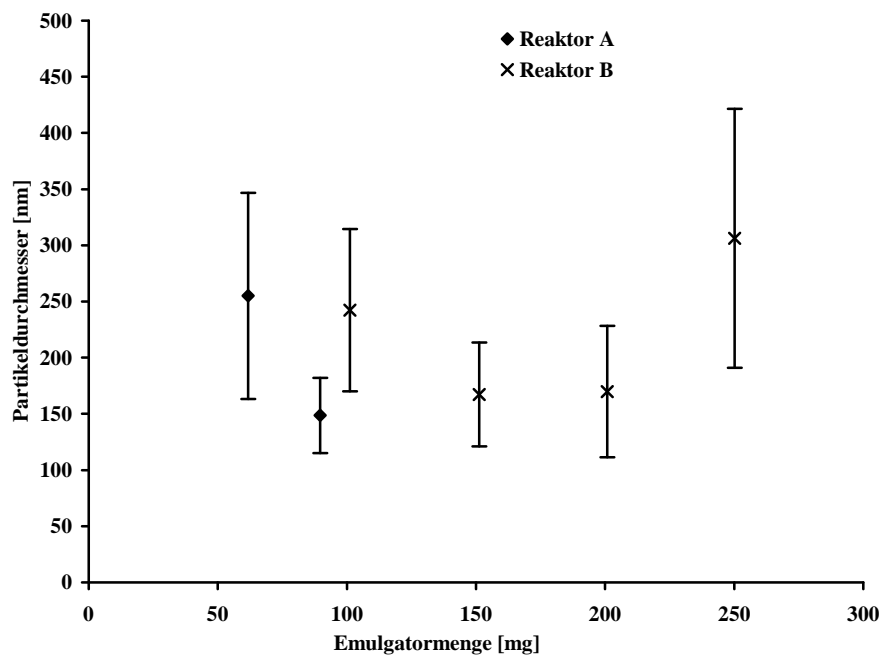


Abbildung 11-2: GMA-EGDMA-Latexpartikelgröße in Abhängigkeit von der eingesetzten Emulgatormenge. Übrige Syntheseparameter: 4.4 g GMA, 0.5 g EGDMA, 0.16 g $K_2S_2O_8$, 20 mL H_2O , $T=36\text{ }^\circ\text{C}$, $t=18\text{ h}$, $v_{RF}=700\text{ U/min}$

Laut der dargestellten Messreihe lässt sich kein Zusammenhang zwischen der Emulgatormenge und der Partikelgröße formulieren. Die Theorie nach Smith und Ewart ist hier nicht anwendbar. GMA ist zu einem kleinen Teil wasserlöslich. Die Stabilisierung der Emulsion durch Emulgatoren spielt keine so ausgeprägte Rolle, wie bei vollständig wasserunlöslichen Monomeren. Da Methacrylate ein gewisses Maß an Hydrophilie besitzen, stabilisieren sie sich teilweise selbst und polymerisieren in Lösung. Dadurch entstehen sekundäre Polymerisationsprodukte, die den gemessenen mittleren Partikeldurchmesser mitbestimmen.

Die absolute Partikelgröße kann nicht auf unter 100 nm eingestellt werden. Die im Vergleich zu Styrol-Derivaten polareren Methacrylate lagern mehr Wasser in ihr Netzwerk ein und sind dadurch voluminöser.

11.1.3 Variation des Quervernetzungsgrades

Der Grad der Quervernetzung ist ausschlaggebend für die mechanische Stabilität eines Polymerharzes. Bei Latexsäulen ist diese hauptsächlich durch das hochquervernetzte PS-DVB als Trägermaterial gewährleistet. Der Quervernetzungsanteil kann deshalb bei den Latexpartikeln niedriger gewählt werden.

Das Ziel des folgenden Versuchs war herauszufinden, wie sich der Quervernetzungsanteil auf die Größe des GMA-Latex auswirkt. Dazu wurden Monomermischungen unterschiedlicher Zusammensetzung bei identischen Reaktionsbedingungen polymerisiert und die mittleren Partikeldurchmesser der Produkte bestimmt.

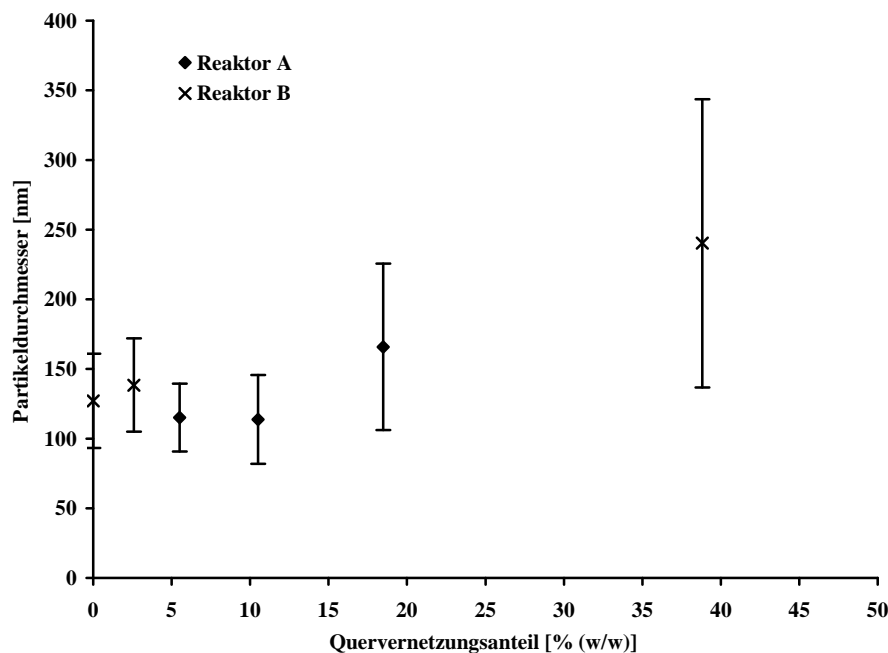


Abbildung 11-3: mittlerer Partikeldurchmesser von GMA-EGDMA-Latex in Abhängigkeit vom Quervernetzungsanteil der Monomermischung. Übrige Syntheseparameter: 4.9 g (GMA+EGDMA), 0.08 g $K_2S_2O_8$, 20 mL H_2O , $T=36\text{ }^\circ\text{C}$, $t=18\text{ h}$, $v_{RF}=700\text{ U/min}$

Man sieht, dass sich die Größe bis zu einem Quervernetzungsanteil von 10 % kaum ändert. Bei höheren Quervernetzungsgraden steigt die Größe der Partikel an und man erhält breite Größenverteilungen. Das quervernetzende Monomer ist dafür verantwortlich, dass die Polymerketten in einem Latexpartikel länger wachsen können, da mit dem Anteil der Doppelbindungen die Wahrscheinlichkeit ein weiteres Monomermolekül anzulagern steigt. Für die Synthese wurde ein Anteil von 10 % des Quervernetzlers gewählt. Die Latexpartikel sind so mechanisch stabil genug und der Anteil des präfunktionellen Monomers ist für anschließende Funktionalisierungsreaktionen ausreichend hoch.

11.1.4 Variation des Phasenverhältnisses

Das Verhältnis von kontinuierlicher Phase zu diskontinuierlicher Phase beeinflusst die Größe des Latex^[106]. Je niedriger der Monomeranteil, desto kleiner werden die Partikel. Dabei ist zu beachten, dass man für praktische Anwendungen die Verdünnung des Latex nicht unendlich groß wählen kann. Man muss einen Kompromiss zwischen Latexverdünnung und Partikelgröße finden, was das Ziel dieses Experiments ist.

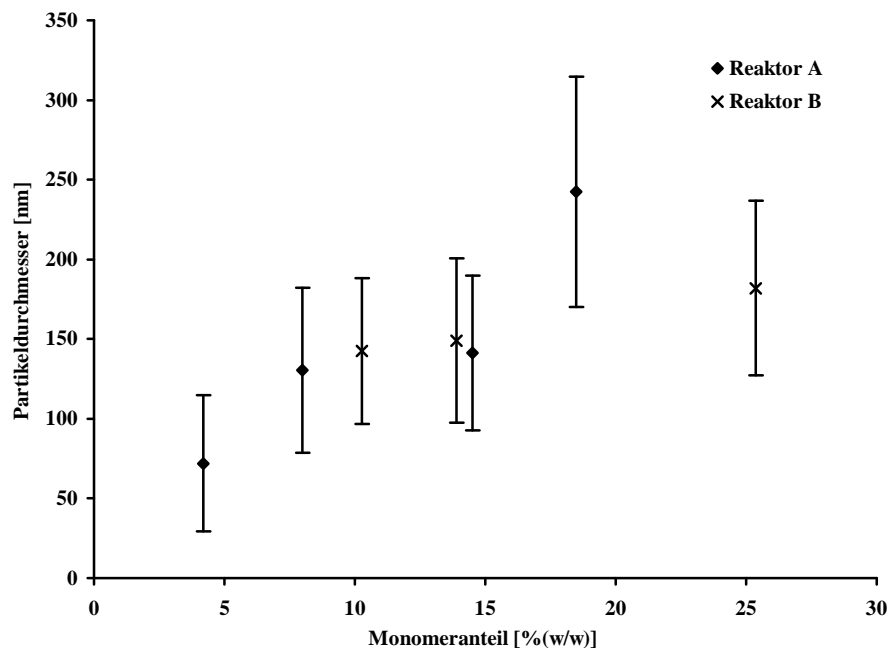


Abbildung 11-4: Methacrylat-Latexpartikelgröße in Abhängigkeit vom Phasenanteil der Monomermischung. Übrige Syntheseparameter: 1.8 – 4.9 g (GMA+EGDMA), 0.08 g $K_2S_2O_8$, 20 mL H_2O , $T=36\text{ }^\circ\text{C}$, $t=18\text{ h}$, $v_{RF}=700\text{ U/min}$

Die Punkte im oben dargestellten Diagramm liegen nicht ideal auf einer Gerade. Dennoch erkennt man folgenden Trend: Die Partikel werden mit dem Anteil der Monomerphase größer. Die Mizellen werden mit mehr Monomer gefüllt, wodurch größere Partikel entstehen. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der von M. Raskop durchgeführten Versuchsreihe für VBC-DVB Latexpartikel.

Nachdem einige Parameter der Methacrylat-Latexsynthese untersucht wurden, konnte folgende Standardrezeptur für GMA-Latexpartikel entwickelt werden:

20 mL H_2O , 0.1 g SDS, 4.4 g GMA, 0.5 g EGDMA, 0.08 g $K_2S_2O_8$, $T=36\text{ }^\circ\text{C}$, $t=18\text{ h}$, $v_{rot}=700\text{ U/min}$ (3 cm Magnetrührstab)

Sie berücksichtigt die aus den letzten Abschnitten gewonnenen Erkenntnisse und bildet die Grundlage für weitere Untersuchungen.

11.2 Funktionalisierung von GMA-EGDMA-Latex

Der Epoxidring am präfunktionellen Monomer lässt sich durch ein Nukleophil öffnen. Der im vorangegangenen Kapitel entwickelte Latex kann direkt mit einem tertiären Amin umgesetzt werden, um eine quartäre Ammoniumgruppe zu etablieren. Auf diese Weise funktionalisierte Latexchargen wurden mit sulfoniertem Grundmaterial gemischt und die Leistungsfähigkeit des Materials am Ionenchromatographen bestimmt.

11.2.1 Einfluss des Amins auf die Selektivität von GMA-EGDMA-Latexsäulen

Wie bereits in Abschnitt 10.5.3 für VBC-DVB-Latexsäulen durchgeführt, sollen an diesen Materialien Selektivitätsunterschiede in Abhängigkeit vom eingesetzten tertiären Amin untersucht werden

Für dieses Experiment wurde der GMA-EGDMA-Latex ML051103A mit den Aminen TEtA, EDMA, TMA, DMEA, DEMA und TEA funktionalisiert. Die Amine unterscheiden sich in Länge der Kohlenwasserstoffreste und Anzahl der Hydroxygruppen.

Nach dem Mischen mit dem Trägermaterial P190503BmhS1 wurden die daraus gepackten Säulen in Hinblick auf Ihre Trennleistung und Selektivität untersucht.

Tabelle 11-1: Charakterisierung von GMA-EGDMA Latexpartikeln und Trenncharakteristika der Latexsäulen

Typ	GMA-EGDMA					
Ident _{SM}	P190503BmhS1					
Ident _{VL}	ML051103A					
d _p [nm]	113.8					
SD [nm]	31.8					
PI	0.113					
Amin	TEtA	EDMA	TMA	DMEA	DEMA	TEA
Ident _{AL}	AM171103	AM181103	AM101103	AM191103	AM201103	AM241103
d _p [nm]	209.8	258.9	187.2	235.4	172.1	1012.1
SD [nm]	50.8	76.9	1.2	48.5	33.4	438.3
PI	0.076	0.136	0.001	0.051	0.044	0.751
Säule	M181103	M191103	M141103	M201103	M211103	ML251103
Q [μEq/Säule]	23*	56	52	56	43	4
N _{Cl} [TP/m]	22900	61000	28100	57800	4670	13700
R _{F-,H2O}	0.48	0.89	0.66	0.81	0.52	0
R _{Br⁺O3, Cl⁻}	2.06	5.68	3.54	4.47	0.62	0
R _{Br⁺, NO3⁻}	3.30	1.45	0.48	1.14	3.24	0.89
Eluent	7.5 mM Na ₂ CO ₃	7.5 mM Na ₂ CO ₃	7.5 mM Na ₂ CO ₃	7.5 mM Na ₂ CO ₃	7.5 mM Na ₂ CO ₃	1.5 mM Na ₂ CO ₃
flow [mL/min]	0.7	0.5	0.7	0.7	1.0	0.5
p [MPa]	15.9	19.2	13.1	19.3	16.9	7.1

*Batch-Verfahren nach Auspressen der Säule

Nachstehend sind exemplarische Chromatogramme eines Gemisches bestehend aus acht anorganischen Anionen abgebildet.

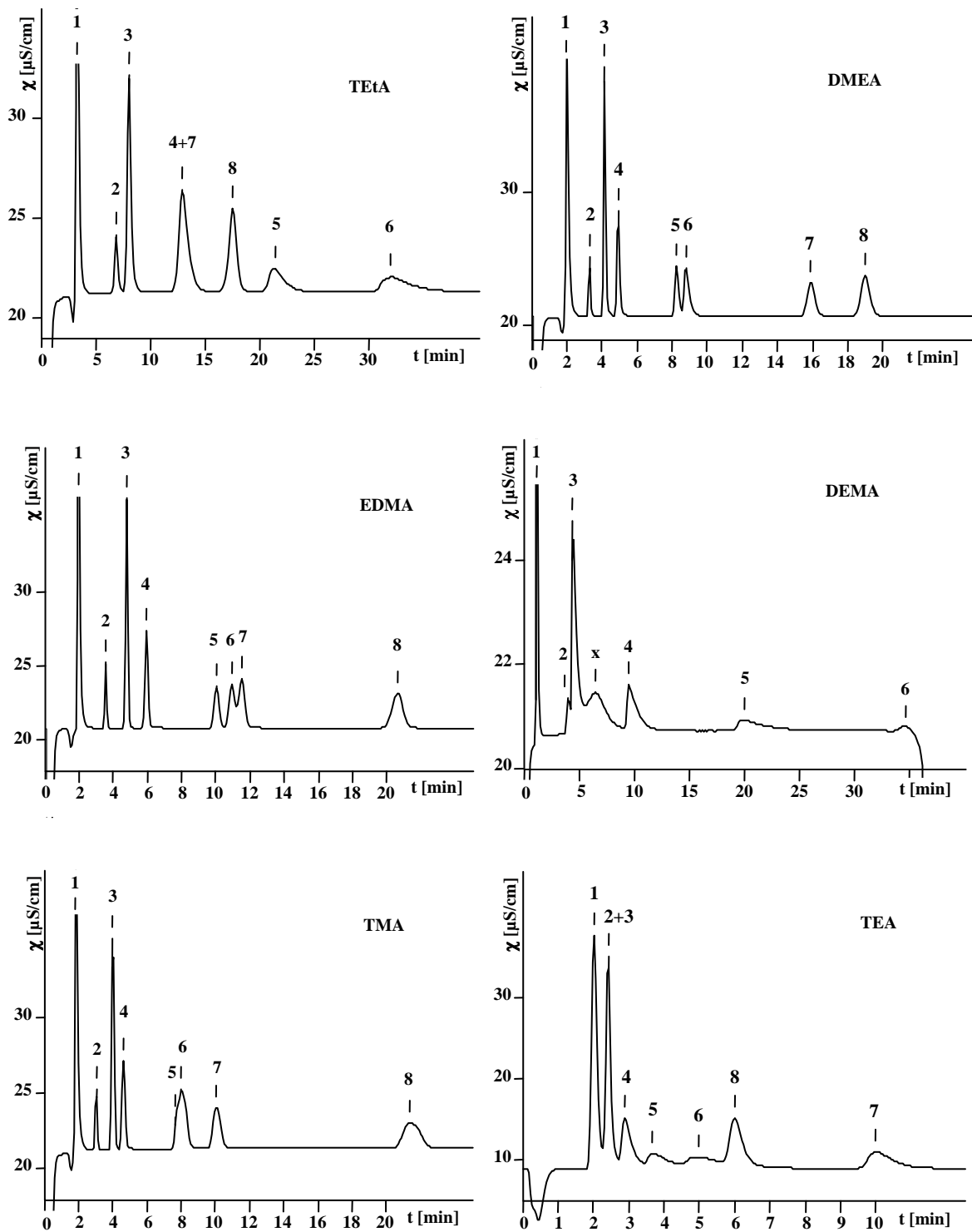


Abbildung 11-5: Chromatogramme einer Probe aus 8 anorganischen Anionen an GMA-EGDMA-Latexsäulen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen. Spalte 1 (OH-Gruppen-freie Amine): TETA, EDMA, TMA; Spalte 2 (Amine mit OH-Gruppen): DMEA, DEMA, TEA; v_s : 20 μL , $T=25^\circ\text{C}$ 1=Fluorid, 2=Bromat, 3=Chlorid, 4=Nitrit, 5=Bromid, 6=Nitrat, 7=Phosphat, 8=Sulfat, (jeweils 10 mg/L) x=Verschleppung

Wie man sieht, zeigen alle dargestellten Chromatogramme ausreichende Retention für die meisten Analyten und gute Trennleistungen.

Die in Abschnitt 7.3 dargestellte Funktionalisierungsreaktion ist auf das GMA-EGDMA-System übertragbar. Die im oberen Abschnitt angesprochene Hydrolyse der Epoxygruppe ist unter den vorliegenden Synthesebedingungen von untergeordneter Bedeutung und greift nicht störend in die Aminierungsreaktion ein.

Die Chromatogramme sollen anhand folgender Retentionsparameter verglichen werden:

- Trennleistung
- Auflösung von Fluorid und Totvolumenpeak
- Auflösung von Bromat und Chlorid
- Auflösung von Bromid und Nitrat
- Selektivität und Elutionsreihenfolge von Bromid, Nitrat, Sulfat und Phosphat.

Die Trenncharakteristik von DEMA und TEA funktionalisierten Säulen wird aufgrund der schlechten Effizienz in diesen Vergleich nicht einbezogen. Die mit DMEA funktionalisierte Säule (in Abbildung 11-6 straffiert gekennzeichnet) wird in die Betrachtung mit aufgenommen, obwohl sie sich nicht in die Reihe der Alkyl-Amine ohne OH-Gruppen eingliedert.

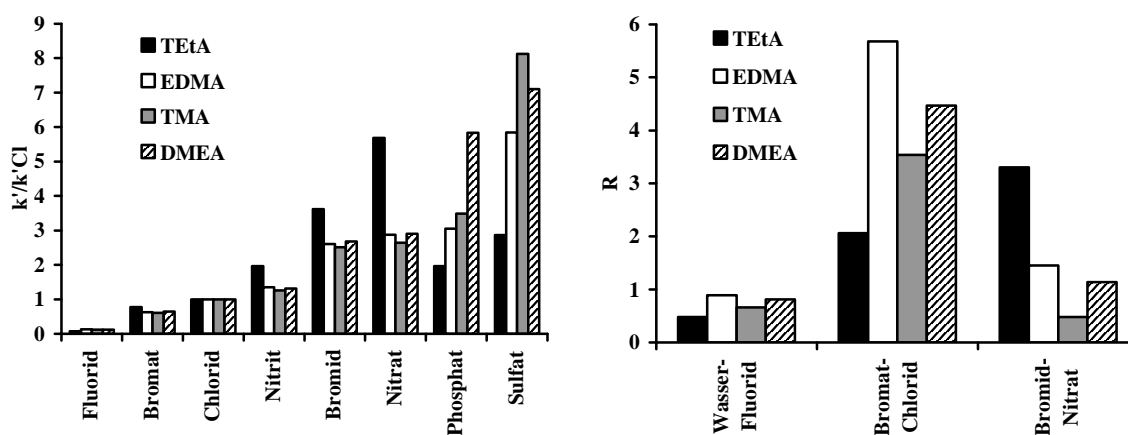


Abbildung 11-6: Selektivität und Auflösungsvermögen von GMA-Latexsäulen in Abhängigkeit von der Art des eingesetztenamins

In Bezug auf die Elutionsreihenfolge sind bei den untersuchten Säulen folgende Zusammenhänge zu beobachten: Mit zunehmender Größe des Alkylanteils der funktionellen Gruppe ($TMA < EDMA < TEtA$) steigt die relative Retention der polarisierbaren Anionen Bromid und Nitrat. Des Weiteren erkennt man, dass die Auflösung für Bromid und Nitrat mit der Größe des Alkylrestes steigt.

Im Gegenzug eluieren die mehrfach geladenen Anionen Sulfat und Phosphat früher. Der lipophile Charakter der polarisierbaren Anionen führt zu stärkerer Retention an Aminen mit großen Kohlenwasserstoffketten. Die höher geladenen Ionen treten hingegen wesentlich schwächer in Wechselwirkung.

Die Beobachtungen sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von umfangreichen Untersuchungen zum Einfluss des Amins, die sich vom TMA bis zum Trioctylamin (TOA) erstrecken^[107, 108]. Die beobachteten Effekte lassen sich durch die Hydratisierung und Polarisierbarkeit der funktionellen Gruppen und der Analyten erklären^[109, 110]. Mit steigendem Alkylanteil steigt die Basizität des Ammonium-Ions, ausgelöst durch den +I-Effekt. Dadurch steigt die Ladung am Stickstoff-Atom. Die Ladungsdichte auf der stationären Phase sinkt jedoch durch das größere Volumen der Alkyl-Substituenten. Dadurch entstehen weiche, schwach hydratisierte funktionelle Gruppen, die besonders gut mit weichen, polarisierbaren Anionen wie Bromid und Nitrat in Wechselwirkung treten können. Für Bromat und Nitrit gilt das gleiche Prinzip, der Effekt ist nur weitaus weniger ausgeprägt. Der Einfluss auf das Fluorid-Anion ist aufgrund der schwachen Retention nicht interpretierbar.

Die multivalenten Anionen Sulfat und Phosphat besitzen hohe Ladungsdichten und sind gut hydratisiert. Sie können deshalb besser mit funktionellen Gruppen in Wechselwirkung treten, die eine hohe Ladungsdichte erzeugen. Beim TMA wird der positiv geladen Stickstoff am wenigsten von den Substituenten abgeschirmt, weshalb es hier zur stärksten Retention kommt. Man bezeichnet dies als Elektroselektivität^[19].

Daran anlehnend kann durch das Einfügen einer OH-Gruppe ebenso die Retention der mehrfach geladenen Anionen gesteigert werden. Vergleicht man die EDMA-funktionalisierte stationäre Phase mit der DMEA-funktionalisierten, erkennt man eine ausgeprägte Erhöhung der Retention für Sulfat und Phosphat. Die leicht polarisierbaren Anionen bleiben hingegen so gut wie unbeeinflusst, da sich das Volumen der funktionellen Gruppe nur relativ wenig ändert.

Die oben beschriebenen Effekte wirken sich direkt auf das Auflösungsvermögen aus. Auffällig ist die hohe Auflösung für Bromat und Chlorid an der EDMA funktionalisierten Säule. Hier lässt sich jedoch keine Abhängigkeit vom eingesetzten Amin formulieren.

Die Auflösung des Fluorids vom Totvolumenpeak ist für TtEtA am schlechtesten. Keine der untersuchten Säulen vermag diese beiden Signale besonders gut zu trennen. Das harte Fluorid Anion bleibt von den Änderungen der funktionellen Gruppe weitgehend unbeeinflusst.

Die Ergebnisse zeigen, dass jede funktionelle Gruppe für ausgewählte Trennprobleme seine eigene Stärke aufweist. Es gibt keinen Aminierungstyp, welcher den anderen in Bezug auf Trennleistung und Selektivität absolut überlegen wäre. Die beobachteten Selektivitätsunterschiede kann man sich zunutze machen, indem man für bestimmte Applikationen gezielt ein geeignetes Amin für die Latexsäule bestimmt.

11.3 Synthese und Charakterisierung von THFMA-EGDMA-Latex

Latices aus THFMA konnten bereits in Mikroemulsionspolymerisationen^[111, 112] sowie Copolymerisationen mit Styrol^[113] synthetisiert werden.

Basierend auf den Erfahrungen, die im Rahmen dieser Untersuchungen am VBC-DVB- und am GMA-EGDMA-System gewonnen wurden, soll die Latexherstellung auf ein weiteres Monomergemisch erweitert werden. Tetrahydrofurfurylmethacrylat ist ein Methacrylsäureesterderivat, welches an der Estergruppe einen 5-Ring in Form eines zyklischen Ethers besitzt. Dieser kann gemäß der in Abschnitt 7.3 dargestellten Reaktion mit HBr in Eisessig geöffnet werden. Dadurch entsteht mindestens eine, bei nachfolgender Substitution der OH-Gruppe sogar zwei Bromatome. Diese können durch eine nachfolgende Aminierungsreaktion mit einem tertiären Amin zu quartären Ammonium-Ionen umgesetzt werden.

11.3.1 Einfluss der Initiatormenge

Da THFMA ebenso wie GMA mit Hydroxychinolinmonomethylether (HQME) stabilisiert angeliefert wird, soll zunächst der Einfluss der Radikalstartermenge überprüft und die optimale Konzentration ermittelt werden. Dazu wurde die Latexsynthese mit Initiatormengen von 50 bis 380 mg (0.18-1.03 % (w/w)) durchgeführt. Die Synthesebedingungen wurden gemäß der in Abschnitt 11.1 entwickelten Rezeptur gewählt. Der Radikalstarter wurde hier in Form einer entgasten, wässrigen $K_2S_2O_8$ -Lösung ($c_I=32$ mg/mL) zugegeben. Abbildung 11-7 stellt die gemessenen Latexpartikelgrößen in Abhängigkeit von der eingesetzten Initiatormenge dar.

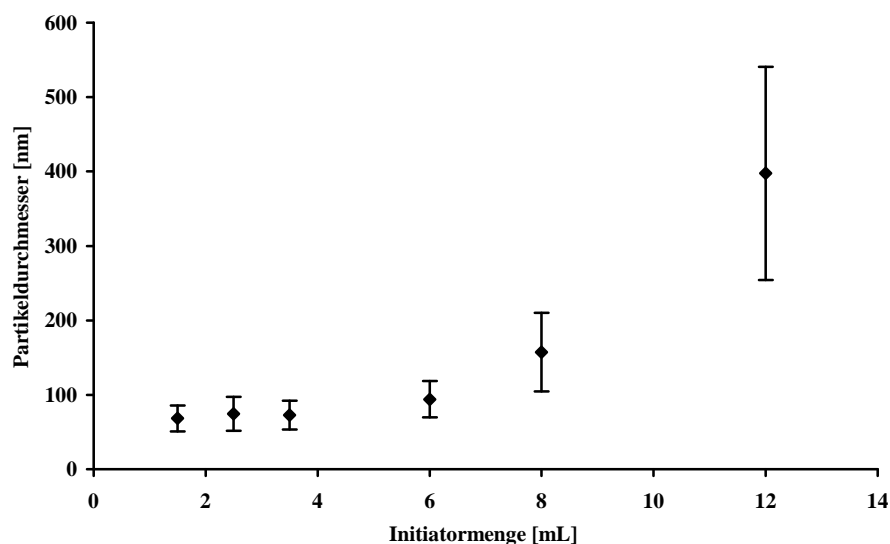


Abbildung 11-7: THFMA-EGDMA-Latexpartikelgröße in Abhängigkeit von der Initiatormenge. Übrige Syntheseparameter: 4.5 g THFMA, 0.5 g EGDMA, 0.1 g SDS, 20 mL H_2O , $T=36$ °C, $t=18$ h, $v_{RF}=700$ U/min

Die Partikelgröße nimmt mit steigender Initiatormenge zu. Damit zeigt dieses System im untersuchten Bereich keine Übereinstimmung mit der Smith-Ewart-Theorie. Das dargestellte Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass beim Einsatz von großen Radikalstartermengen die Wahrscheinlichkeit für die Tröpfchenpolymerisation steigt. Tröpfchen sind wesentlich größer als die Latex-Mizellen und tragen zur Erhöhung des mittleren Teilchendurchmessers bei.

Man erhielt Partikel, die bis zu 70 nm klein sind, und somit eine ähnliche Größe, wie VBC-DVB Latices aufweisen. Die im Diagramm aufgeführten Standardabweichungen sind wesentlich kleiner als bei vergleichbaren GMA-EGDMA Chargen. Für die Herstellung eines Latex, mit einem Partikeldurchmesser von unter 100 nm, kann die Initiatorkonzentration in einem Bereich von 0.2 und 0.5 % (w/w) $K_2S_2O_8$ gewählt werden, ohne dass der Partikeldurchmesser signifikant beeinflusst wird.

Um die Anwendbarkeit als stationäre Phase für die IC zu testen, wurde der THFMA-Latex TL030204A mit HBr in Eisessig umgesetzt und anschließend mit DMEA aminiert. Vor dem Packvorgang wurde mit Hilfe eines Lichtmikroskops auf Agglomerate kontrolliert. Nach einer Behandlungsdauer von 3 h im Ultraschallbad konnte man keine Verbesserung der Suspension mehr beobachten. Obwohl im Mikroskopbild noch Agglomerate zu erkennen waren, wurde eine Säule aus dem sulfonierten Trägermaterial P190503BmhS1 und dem aminierten Latex AT100204_DMEA gepackt und Chromatogramme dieser Säule aufgezeichnet.

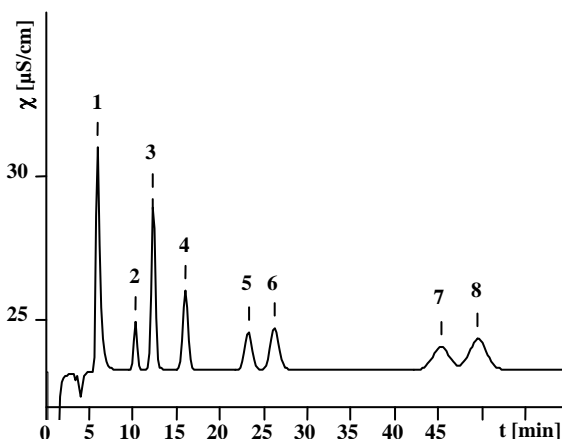


Abbildung 11-8: Anionenchromatogramm an einer THFMA-EGDMA-Säule (TL120204_DMEA)
 Flussrate: 0.5 mL/min, Eluent: 7.5 mmol/L Na_2CO_3 , Druck: 19 MPa; v_S : 20 μL ; T: 25 °C;
 1=Fluorid, 2=Bromat, 3=Chlorid, 4=Nitrit, 5=Bromid, 6=Nitrat, 7=Phosphat, 8=Sulfat
 (jeweils 10 mg/L)

Zunächst fallen die guten Peakformen des Bromid- und des Nitrat-Signals auf. Mit Ausnahme des Fluorids zeigt keines der Signale eine ausgeprägte Asymmetrie. Des Weiteren sieht man eine hervorragende Auflösung des Fluorid-Signals und des Totvolumenpeaks. Eine quantitative Analyse von Fluorid ist mit dieser Säule ohne Bedenken durchführbar. Stoffe, die im Totvolumen eluieren, werden ausreichend gut vom Analytsignal getrennt.

Die Struktur des präfunktionellen Monomers wirkt sich positiv auf die Retention des Fluorids aus. Die Funktionalisierungsreaktion liefert zwei quartäre Ammonium-Ionen an einer präfunktionellen Einheit. Durch die erhöhte Ladungsdichte kann eine stärkere Wechselwirkung zwischen dem hoch geladenen Fluorid-Anion und den Austauschgruppen stattfinden.

Ein weiterer Erklärungsansatz ist der im Vergleich zum GMA-EGDMA-Latex größere Abstand der funktionellen Gruppe vom Polymergrundkörper (Spacerlänge). Findet der Ionenaustausch in der Nähe des polymeren Grundgerüsts statt, kann es neben dem Ionenaustausch zu Abstoßungsprozessen aufgrund hydrophober Wechselwirkungen mit Struktureinheiten der stationären Phase kommen. Analyten mit hoher Ladungsdichte werden versuchen, sich so weit als möglich von der stationären Phase fern zu halten. Bei größerer Entfernung der funktionellen Gruppe zur stationären Phase werden Austauschprozesse begünstigt, da sie in der Umgebung der mobilen Phase besser in Wechselwirkung treten können. Es findet ein beschleunigter Massentransfer statt und der Einfluss sekundärer Wechselwirkungen wird geringer^[114].

Ein Hinweis, dass sekundäre Wechselwirkungen die Retention des Fluorids stark beeinflussen, liefert die Peakform dieses Signals. Als einziger Analyt zeigt Fluorid ausgeprägtes Tailing und die niedrigste Trennstufenzahl. Dieser Effekt konnte innerhalb dieser Arbeit bei dieser Säule am besten beobachtet werden. Für alle anderen Säulen war bisher die Auflösung vom Totvolumenpeak nicht hoch genug. Warum gerade das hochbeladene Fluorid-Anion an dieser Phase unsymmetrisch eluiert, bleibt bis dahin ungeklärt.

11.3.2 Reproduzierbarkeit der THFMA-EGDMA-Latexsynthese

Um zu überprüfen, ob die Latexherstellung stabil verläuft, wurden identische Rezepturen polymerisiert und mittels PCS charakterisiert.

Tabelle 11-2: Vergleich verschiedener THFMA-Latexchargen mittels PCS. Syntheseparameter: 20 mL H₂O, 0.1 g SDS, 4.5 g THFMA, 0.5 g EGDMA, 0.08 g K₂S₂O₈, T=36°C, t=18 h, v_{rot}=700 U/min (3 cm Magnetührstab)

Ident_{TL}	d_{TL} [nm]	SD [nm]	PI
TL030204A	74.5	22.7	0.147
TL030204B	72.8	18.4	0.100
TL020304A	74.5	14.7	0.046
TL020304B	73.9	12.7	0.034
Mittelwert	73.9	17.1	
Stdabw.	0.7	3.8	
rel. Stdabw. [%]	0.9	22.3	

Für die Reaktoren A und B konnten Produktchargen mit nahezu identischen mittleren Partikeldurchmessern und engen Größenverteilungen erhalten werden. Der Syntheseweg zur Herstellung von monodispersen THFMA-EGDMA-Latexpartikeln verläuft stabil und reproduzierbar.

11.3.3 Einfluss des Amins auf die Selektivität von THFMA-EGDMA-Latexsäulen

Die unterschiedlichen chemischen Strukturen, der in Abschnitt 7.4 vorgestellten tertiären Amine, ermöglichen die Beeinflussung der Trenncharakteristik von IC-Säulen. Dies wurde bereits in Abschnitt 10.5.3 für VBC-DVB-Latexsäulen und in Abschnitt 11.2.1 für GMA-EGDMA-Latexphasen gezeigt.

Der Einfluss des Amins soll durch Umsetzung eines THFMA-EGDMA-Latex mit unterschiedlichen tertiären Aminen untersucht werden.

Dazu wurde jeweils 5 g des THFMA-EGDMA-Latex TL030204A bzw. TL030304A mit 5 mL HBr in Eisessig 18 h bei 50°C behandelt und anschließend mit den tertiären Aminen TEtA, EDMA, DMEA, DEMA und TEA 18 h bei 60°C gerührt. Die aminierten Latices wurden mittels PCS charakterisiert und mit 2 g des sulfonierten Grundmaterials P190503BmhS1 gemischt und zu IC-Säulen gepackt.

Tabelle 11-3: Ergebnisse der Größenbestimmung aminierter THFMA-EGDMA-Latexchargen

Ident_{AT}	d_{AT} [nm]	SD [nm]	PI
AT100204_DMEA*	358.8	158.0	0.864
AT090304_TEA	8829.2	3957.8	1.024
AT090304_TEtA	2060.9	951.5	1.446
AT040304_EDMA	168.5	67.5	0.449
AT040304_DEMA	7987.7	3875.2	4.021

*aus TL030204A

Wie die Ergebnisse der PCS zeigen, konnte man nur für die mit EDMA und DMEA aminierte Latexchargen Partikelgrößen im angestrebten Bereich erzielen. Die Standardabweichungen und die Polydispersitätsindices signalisieren, dass es sich um stark polydisperse Materialien handelt. Dementsprechend wenige Säulen wurden hergestellt und untersucht.

Die beiden Säulen TL120204_DMEA und TL050304a_EDMA werden im Abschnitt 12.2 im Rahmen eines Vergleichs näher charakterisiert. Wie bei den GMA-EGDMA-Säulen wurde die relative Retention des Phosphats an der DMEA-funktionalisierten durch die gesteigerte Polarität Säule erhöht.

Mit TEtA, DEMA und TEA funktionalisierte Säulen zeigten keine Retention.

Trotz der stabilen Synthese von THFMA-EGDMA-Latex wurde die Qualität des Latex nach der Funktionalisierung verschlechtert. Das aminierte Produkt ist reich an Agglomeraten und führt zu hohem Staudruck der daraus hergestellten Säulen.

Auf der Suche nach der Ursache gibt es als Ansatzpunkte die Bromierungsreaktion und die Aminierungsreaktion. Da die Aminierung beim GMA-EGDMA-System keine Störungen verursachte, liegt das Problem vermutlich im ersten Schritt der Funktionalisierung.

Während der Bromierungsreaktion ist es denkbar, dass Monomerreste kationisch polymerisiert werden und dadurch die Latexteilchen miteinander verkleben. Optisch war während der Reaktion folgender Effekt zu beobachten: Nach der Zugabe von HBr in Eisessig flockte das Material kurz aus und wandelte sich rasch danach wieder in eine stabile Suspension um. Nach der Bromierungsreaktion wurden einige mL Wasser zugesetzt, woraufhin wieder eine Flockenbildung zu beobachten war. Die Mischung wurde danach mit einem Überschuss des tertiären Amins versetzt und bei 60°C gerührt.

Die Probleme der Funktionalisierung schränken die Anwendbarkeit dieses Materialtyps stark ein. Angesichts der hervorragenden Trenncharakteristik hat dieser Säulentyp trotzdem das Potential für eine universelle Trennsäule zur Bestimmung anorganischer Anionen.

11.4 Synthese und Charakterisierung von HPMA-EGDMA-Latex

Nachdem Synthesewege für GMA und THFMA Latices entwickelt werden konnten, sollte die Herstellung von HPMA-EGDMA-Latex versucht werden. Bei dem verwendeten präfunktionellen Monomer handelt es sich um 2-HPMA, d.h. der Abstand von Estergruppe zur präfunktionellen Hydroxygruppe beträgt zwei Kohlenstoffatome. Die funktionelle Gruppe befindet sich, verglichen mit den beiden anderen Methacrylat-Latices, am nächsten zum Grundgerüst.

11.4.1 GMA-EGDMA-analoger Syntheseversuch

Als Syntheserezeptur wurde die in Abschnitt 11.1 optimierte Vorschrift für GMA-EGDMA-Latex verwendet und die Initiatormenge über einen Bereich von 2.5 bis 7.5 mL Initiatorlösung variiert. Leider lieferte diese Vorgehensweise kein brauchbares Produkt. Entweder entstanden Hydrogele, in Form von voluminösen Feststoffen, oder es fiel überhaupt kein Polymer aus. Durch Anpassungen der Rezeptur wurde versucht, ein HPMA-Latex herzustellen. Variiert wurden unter anderem der Quervernetzungsanteil, die Emulgatormenge und das Phasenverhältnis.

Tabelle 11-4 stellt die durchgeführten Polymerisationsversuche mit deren Ergebnissen dar.

Tabelle 11-4: Polymerisationsversuche von HPMA-EGDMA-Latex

Variable	HPMA [g]	EGDMA [g]	SDS [g]	K ₂ S ₂ O ₈ [mL]**	H ₂ O [mL]	Produkt
Initiatormenge	4.50	0.51	0.10	2.5	20	FS
	4.50	0.51	0.10	3.5	20	FS
	4.50	0.51	0.10	5.0	20	trübe Mischung
	4.50	0.51	0.10	7.5	20	wenig FS
ohne Vernetzer mehr Emulgator weniger Monomer	2.30	0	0.20	2.5	20	gelartiger FS
	2.30	0	0.30	2.5	20	gelartiger FS
	3.80	0	0.21	2.5	20	kein Produkt
	3.80	0	0.30	2.5	20	kein Produkt
weniger Emulgator mehr EGDMA	2.50	0.52	0.025	3.5	20	FS
	2.50	0.25	0.05	3.5	20	FS
weniger Monomer	1.25	0.25	0.025	2.5	20	HL120204A
	1.00	0.20	0.025	2.5	20	HL120204B
	2.00	0.40	0.025	2.5	20	FS
	0.50	0.10	0.025	2.5	20	FS
Emulgatormenge	1.25	0.25	0.05	2.5	20	FS
	1.25	0.25	0.10	2.5	20	FS
	1.25	0.25	0.20	2.5	20	kein Produkt
	1.25	0.25	0.30	2.5	20	kein Produkt
anderer Emulgator	1.25	0.25	0.15*	3.5	20	kein Produkt
Salz (2.0g NaCl)	1.25	0.25	0.15*	3.5	20	FS

*Berol 09®, **c=32 mg/mL, FS=Feststoff

Die Entwicklung einer geeigneten Rezeptur für HPMA-EGDMA erwies sich bis dahin als schwierig. Hauptgrund für die schlechte Analogie zu den anderen untersuchten Monomer-Systemen stellt die gute Wasserlöslichkeit des HPMA dar. Die Polarität des Monomers verhindert die Bildung von Polymerisationszentren innerhalb einer Mizelle. Das Monomer wird ausreichend vom umliegenden Wasser stabilisiert, sodass ein Emulgator prinzipiell nicht notwendig ist. Auch bei dem Versuch HPMA mit nur sehr wenig Emulgator zu polymerisieren, konnte man kein einsetzbares Produkt erhalten.

Um das wasserlösliche Monomer innerhalb einer Mizelle zu stabilisieren, wurde der Quervernetzeranteil erhöht. EGDMA als unpolare Substanz wird in Mizellen stabilisiert und sollte gleichzeitig einen Teil des funktionellen Monomers HPMA lösen. Gleichzeitig wurde der Gesamtanteil der organischen Phase reduziert, um die Latexkonzentration niedrig zu halten.

Als Ergebnis erhielt man ein Produkt mit der Chargenbezeichnung HL120204A, welches eine annähernd latexartige Erscheinung zeigte. Die Partikel der Suspension neigten bei der Lagerung dazu, sich schnell am Gefäßboden abzusetzen. Die Größe der Partikel war wesentlich höher als bei den anderen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systemen. Die

PCS ergab einen mittleren Partikeldurchmesser von über $11\ \mu\text{m}$ für den unfunktionalisierten Latex und liegt weit oberhalb der angestrebten $100\ \text{nm}$. Außerdem liegt das Messergebnis außerhalb des vom Hersteller angegebenen Arbeitsbereichs von 1 bis $1000\ \text{nm}$ des PCS-Gerätes.

Trotz der bis dahin unzureichenden Latexqualität wurde eine zweistufige Funktionalisierung mit HBr in Eisessig und anschließender Aminierung mit DMEA durchgeführt.

Eine Säule wurde aus $2\ \text{g}$ des sulfonierten Grundmaterials P190503BmhS1 mit $25\ \text{mL}$ des Latex AH170204 (Partikelgröße laut PCS über $40\ \mu\text{m}$) hergestellt und am Ionenchromatographen untersucht. Das Chromatogramm einer aus diesem Material hergestellten Säule ist in Abbildung 11-9 dargestellt.

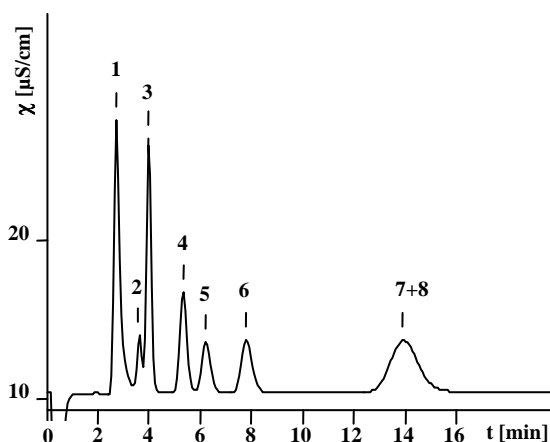


Abbildung 11-9: Anionenchromatogramm an der HPMa-EGDMA-Latexsäule HL190204_DMEA
 Flussrate: $0.5\ \text{mL/min}$, Eluent: $1.5\ \text{mmol/L Na}_2\text{CO}_3$, Druck: $5.7\ \text{MPa}$; v_S : $20\ \mu\text{L}$; T: $25\ ^\circ\text{C}$
 1=Fluorid, 2=Bromat, 3=Chlorid, 4=Nitrit, 5=Bromid, 6=Nitrat, 7=Phosphat, 8=Sulfat (jeweils $10\ \text{mg/L}$)

Die Retention der Säule ist für alle Analyten schwach. Die Kapazität ist so gering, dass man nur mit niedrigen Flussraten Trennungen mit einer Laufzeit von mehr als $10\ \text{min}$ erreicht. Die Kapazitätsbestimmung zeigte eine Kapazität unterhalb der Nachweisgrenze für das durchgeführte Verdrängungsverfahren. Dennoch ist diese Säule in der Lage, 7 der 8 Komponenten des $10\ \text{mg/L}$ Anionengemisches zu trennen. Die Trennleistung für Chlorid ist mit $20000\ \text{Tp/m}$ auf einem ausreichend hohen Niveau.

Im Vergleich zu den THFMA und GMA-Latexsäulen fällt der Staudruck positiv auf. Da die HPMa-Partikel laut PCS größer sind, als das sulfonierte Grundmaterial, kommt es zu keiner Verstopfung der Säule.

Für bessere Trennungen muss die Qualität des Latex verbessert werden. Die Synthese des HPMa-EGDMA Latex bedarf weiterer Optimierungsschritte.

Zumindest konnte mit diesem Experiment gezeigt werden, dass die Funktionalisierungsreaktion an diesem System funktionelle Gruppen etablieren kann. Nebenbei ist indirekt bewiesen, dass die in Abschnitt 7.3 dargestellte Funktionalisierungsreaktion von THFMA wahrscheinlich zu zwei quartären Ammoniumgruppen an einer Monomereinheit führt.

11.4.2 HPMA-Latexsynthese mit Hilfssubstanz und wasserunlöslichem Initiator

Hauptproblem bei der Emulsionspolymerisation von HPMA stellt die gute Löslichkeit des Monomers in der kontinuierlichen Phase dar. Hou-Hsein Chu konnte durch den Einsatz eines hochmolekularen Polyvinylalkohols in Kombination mit dem wasserunlöslichen Initiator AIBN sowohl einen HPMA und einen HEMA Latex herstellen^[115]. Der wasserunlösliche Initiator hat die Aufgabe eine langsam ablaufende Polymerisation zu initiieren.

In Anlehnung an diese Synthesevorschrift wurden die in Tabelle 11-5 dargestellten HPMA-Latices hergestellt. Als hochmolekulare Substanz wurde der Polyvinylalkohol Airvol 805® zugesetzt. Die Hilfssubstanz ist für die Bildung und Stabilisierung der Mizellen verantwortlich, in die das wasserlösliche Monomer eindiffundieren kann. Da HPMA mit HQME stabilisiert vorliegt, wurde die nötige Initiatormenge über einen Bereich von 16 bis 108 mg AIBN variiert und die Partikelgrößen der Latexchargen bestimmt. In zwei Fällen wurde EGDMA als Quervernetzer zugesetzt.

Tabelle 11-5: Zusammenstellung der synthetisierten und charakterisierten HPMA Latices

Ident_{HL}	m_I [mg]	d_{HL} [nm]	SD [nm]	PI
HL140504Ab	16.5	221.2	31.9	0.023
HL140504Bb	31.3	203.1	56.1	0.110
HL170504A*	31.4	121.2	26.6	0.060
HL140504A	28.8	219.5	55.7	0.087
HL170504B*	39.2	122.9	28.5	0.068
HL130504A	50.9	165.2	9.0	0.003
HL140504B	75.5	206.5	35.8	0.034
HL130504B	107.8	239.4	68.9	0.124
HL140504Bb dialy	-	216.1	49.7	0.067
HL170504B dialy	-	n.b.	n.b.	n.b.

*HPMA-EGDMA-Copolymer

Mit den erzielten Partikeldurchmessern liegt man im Bereich der von Chu hergestellten HPMA-Latices. Alle charakterisierten Chargen besitzen enge Partikelgrößenverteilungen und stellen ein viel versprechendes Ausgangsprodukt für funktionalisierte Latices dar.

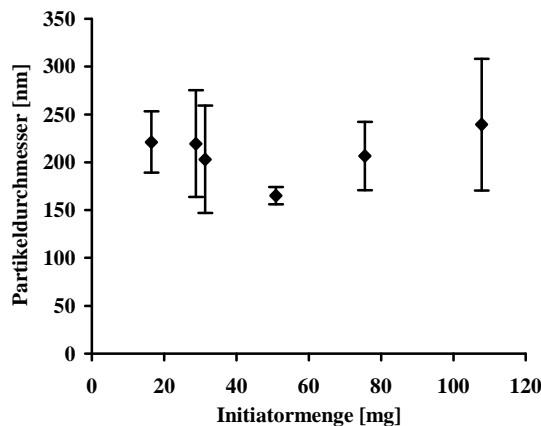


Abbildung 11-10: Partikeldurchmesser von HEMA-Latexchargen in Abhängigkeit von der eingesetzten Initiatormenge

In Abbildung 11-10 ist kein Zusammenhang zwischen der Partikelgröße und der eingesetzten AIBN-Menge zu erkennen. Die Smith-Ewart-Theorie kann hier nicht angewendet werden, da es sich beim untersuchten System um ein wasserlösliches Monomer in Verbindung mit einem wasserunlöslichen Initiator und einer Hilfssubstanz handelt. Somit bestehen bedeutende Unterschiede zur Emulsionspolymerisation des Styrols und dessen Derivate.

Die Funktionalisierung der HEMA-Latexpartikel sollte analog wie in Abschnitt 11.3.3 erfolgen. Die Behandlung mit HBr in Eisessig und die anschließende Aminierungsreaktion mit EDMA und DMEA lieferte schwach trübe Suspensionen. Nach dem Mischen unterschiedlich funktionalisierter HEMA-Latices mit einem sulfonierten Grundmaterial und dem Packen in einen Säulenkörper zeigten die Phasen leider keinerlei Retention. Die Funktionalisierungsreaktion war in allen untersuchten Fällen nicht erfolgreich. Vermutlich führten die stark sauren Bedingungen während der Bromierung zur Esterspaltung. Um qualitativ hochwertigen HEMA-Latices zerstörungsfrei funktionalisieren zu können, bedarf es anderer Reaktionen.

Neben den HEMA-Latices wurde versucht, analoge HEMA-Latices herzustellen. Die erhaltenen Produkte wiesen zu hohe Partikeldurchmesser und breite Größenverteilungen auf, sodass auf weitere Untersuchungen an diesem Methacrylat verzichtet wurde.

12 Vergleich unterschiedlicher Latexsäulentypen

In den Abschnitten 10 und 11 sind Wege erarbeitet worden, die zu trennleistungsstarken IC-Säulen führen. Der Aufbau der Säulen unterscheidet sich in der chemischen Struktur des verwendeten Latex sowie in der Struktur der funktionellen Gruppe.

An dieser Stelle werden jeweils eine VBC-DVB, eine GMA-EGDMA und eine THFMA-EGDMA Säule mit EDMA und DMEA als funktionelle Gruppe gegenübergestellt und folgende Eigenschaften verglichen:

- Latexgröße und -morphologie
- Trennleistung
- Signalsymmetrie
- Selektivität
- Langzeitstabilität

12.1 Latexgrößenvergleich mittels REM und PCS

Zur Charakterisierung von Latexchargen wurde konsequent die PCS eingesetzt. Für die Partikelgrößenbestimmung des Trägermaterials fand das Coulter-Messprinzip Anwendung.

Ergänzend hierzu wurden an ausgewählten Materialien hochauflösende Elektronenmikroskopbilder aufgenommen. Sowohl Trägermaterial als auch der agglomerierte Ionenaustauscher konnten mit Hilfe eines leitfähigen Klebepads auf dem Probenträger fixiert und anschließend mit Gold bedampft werden.

Die Klebepads sind für Latexproben ungeeignet, da die wesentlich kleineren Partikel in die Klebeschicht eindringen können. Bei deren Abbildung ist es deshalb erforderlich, das Substrat auf eine sehr glatte, homogene Probenträgerfläche aufzutragen, damit sich die Partikel von der Oberfläche abheben können. Dazu wurde auf das Pad ein Silizium-Waferplättchen (Fläche ca. 1 cm^2) geklebt. Der Latex wurde als dialysierte Suspension aufgetropft und das Lösungsmittel im Exsikkator entfernt. Nach der Goldbedampfung konnte man diese Partikel mit dem Elektronenmikroskop untersuchen.

Die Aufnahmen sollen Aufschluss über die Größe und Morphologie der Partikel geben, sowie einen Vergleich mit den Ergebnissen der PCS ermöglichen.

12.1.1 VBC-DVB Latex

Tabelle 12-1: Ergebnisse der Latexcharakterisierung mittels PCS

Ident	VL160103A_dialy	AL270203_DMEA
d_p [nm]	70.5	145.6
SD [nm]	22.3	35.3
PI	0.168	0.077

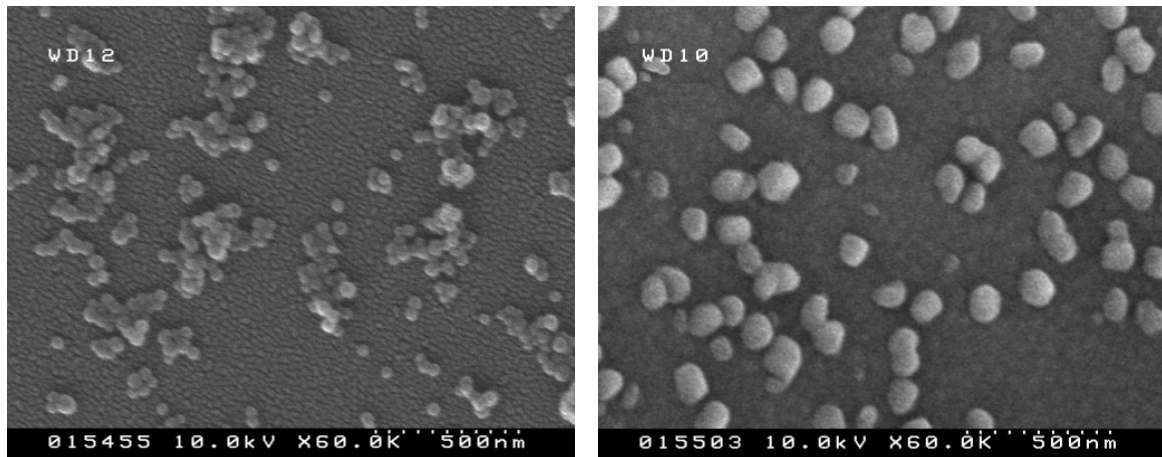


Abbildung 12-1: REM-Aufnahmen des VBC-DVB Latex VL160103A_dialy (links) und des aminierten Latex AL270203_DMEA (rechts)

Die Aufnahmen in Abbildung 12-1 zeigen deutlich, wie die Größe der Latexpartikel nach der Aminierung zugenommen hat. Die Partikel sind sphärisch, auch wenn die Partikel nach der Funktionalisierung etwas deformiert erscheinen. Der abgebildete Skalierungsbalken in den REM-Aufnahmen ermöglicht es, die Partikeldurchmesser abzuschätzen. Sie sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der PCS aus Tabelle 12-1.

12.1.2 Trägermaterial und agglomerierter Ionenaustauscher

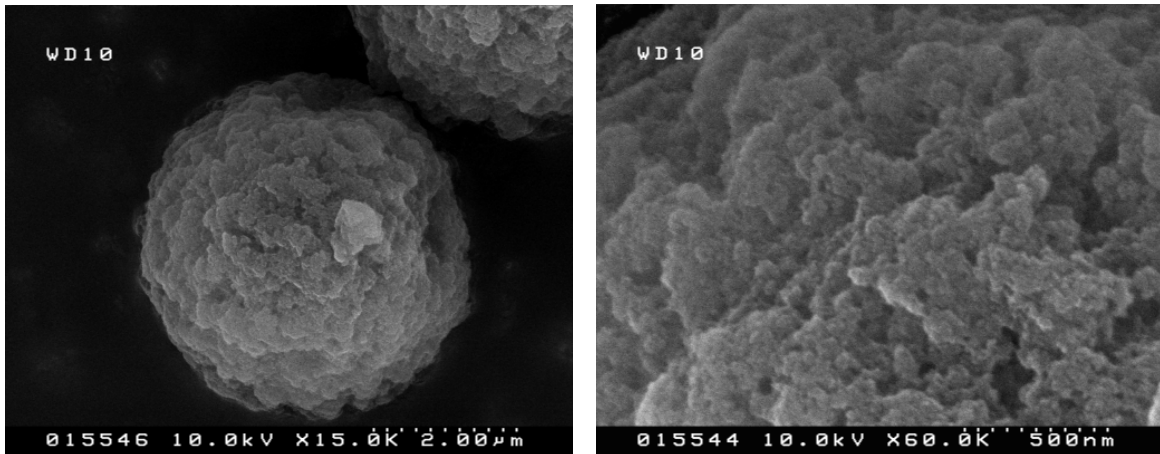


Abbildung 12-2: REM-Aufnahmen des sulfonierten Trägermaterial P110902BmhS2

Die Vergrößerung des sulfonierten Trägermaterials ermöglicht die Abbildung der Oberfläche und der Porenstruktur. Eine ausführliche Charakterisierung und Klassifizierung des Materials wurde von S. Schütze durchgeführt^[70].

Nach der Belegung mit aminiertem Latex entstanden die in Abbildung 12-3 dargestellten Aufnahmen.

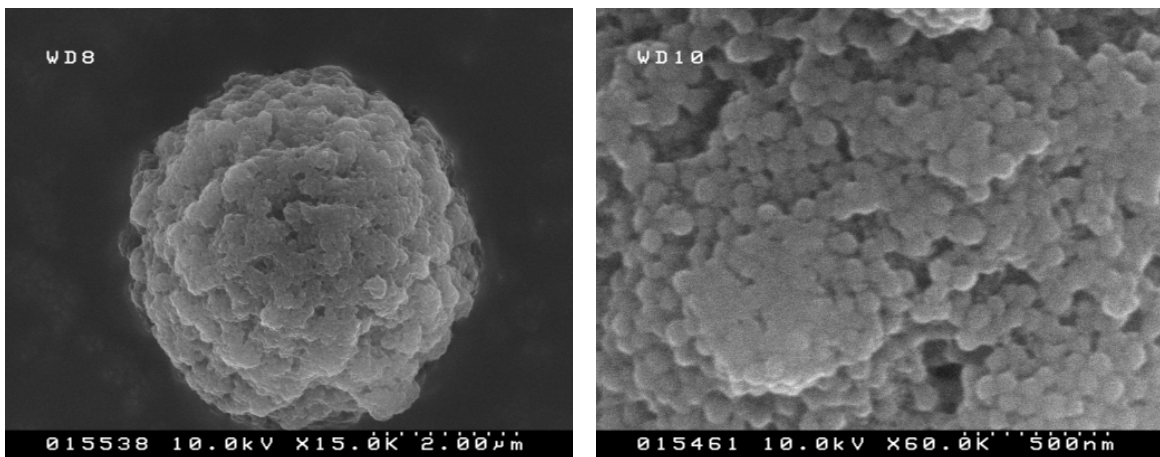


Abbildung 12-3: REM-Aufnahmen des agglomerierten Ionenaustauschers L040303 (sulfoniertes Trägermaterial P110902BmhS2 und aminierter Latex AL270203_DMEA)

Die 60000-fache Vergrößerung des agglomerierten Ionenaustauschers (Abbildung 12-3-rechts) zeigt die Oberfläche des Partikels, auf der die Belegung mit sphärischen Latexpartikeln erkennbar ist. Die Oberfläche des beladenen Trägerpartikels unterscheidet sich deutlich von der des sulfonierten Materials in Abbildung 12-2-rechts, womit die Fixierung der Latexpartikel auf dem Trägermaterial visualisiert werden konnte.

12.1.3 GMA-EGDMA-Latex

Tabelle 12-2: Ergebnisse der Latexcharakterisierung mittels PCS

Ident	ML051103A_dialy	AM191103_DMEA
d_p [nm]	113.8	235.4
SD [nm]	31.8	48.5
PI	0.113	0.051

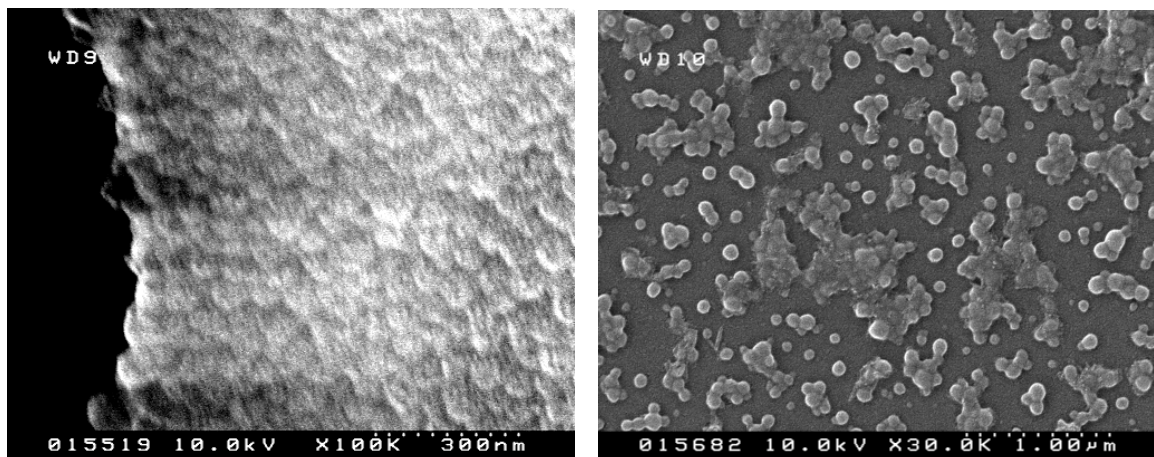


Abbildung 12-4: REM-Aufnahmen des GMA-EGDMA-Latex ML051103A_dialy (links) und des funktionalisierten GMA-EGDMA-Latex AM191103 DMEA (rechts)

Die Aufnahmen in Abbildung 12-4 zeigen, dass die Probenvorbereitung entscheidenden Einfluss auf die Qualität der REM-Aufnahmen hat. Der unfunktionalisierte GMA-EGDMA Latex wurde in zu hoher Konzentration auf das Waferplättchen aufgetragen. Nach dem Verdampfen der flüssigen Phase bildeten sich Schichten, die es nicht erlauben, Latexpartikel isoliert betrachten zu können. Andeutungsweise sind sphärische Partikel zu erkennen, die einen geschätzten Partikeldurchmesser von ca. 100 nm aufweisen. Bei der Probenpräparation ist darauf zu achten, dass die Suspension nicht zu hoch konzentriert vorliegt, damit Aufnahmen in guter Qualität erhalten werden.

Wesentlich besser ist die Aufnahme des funktionalisierten Latex AM191103 DMEA gelungen. Die Partikel liegen frei vor und eine Größe von ca. 150 nm kann mit Hilfe des eingblendeten Skalierungsbalkens abgelesen werden. Dass die Daten der PCS einen größeren Durchmesser liefern, liegt an der ausgeprägten Agglomeratbildung, die auf der REM-Aufnahme ebenfalls zu erkennen ist.

12.1.4 THFMA-EGDMA-Latex

Tabelle 12-3: Ergebnisse der Latexcharakterisierung mittels PCS

Ident	TL020304B_dialy	AT100204_DMEA
d_p [nm]	72.8	358.8
SD [nm]	19.4	158.0
PI	0.100	0.864

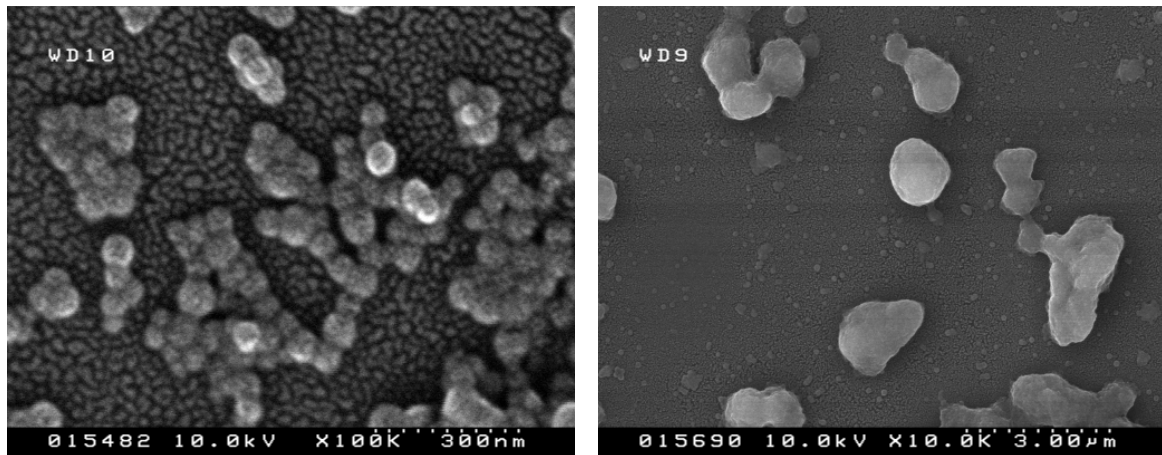


Abbildung 12-5: REM-Aufnahmen des THFMA-EGDMA-Latex TL020304B_dialy (links) und des funktionalisierten THFMA-EGDMA-Latex AT100204_DMEA (rechts)

Die Ergebnisse der PCS für den unmodifizierten THFMA-EGDMA Latex werden durch die REM-Aufnahmen bestätigt. Es liegen monodisperse, sphärische Teilchen vor, die einen Durchmesser von 60 bis 90 nm besitzen.

Der hohe PI des funktionalisierten Latex wird durch die REM-Aufnahme ebenfalls bestätigt (Abbildung 12-5-rechts).

Nach der Funktionalisierung erhielt man große Aggregate, die bis zu einigen μm groß sein können. Die 2-Stufen-Funktionalisierung aus Abschnitt 7.3 ist demnach nur bedingt geeignet. Zwar erfüllt sie den Anspruch funktionelle Gruppen zu etablieren, sie verursacht jedoch eine ungünstige strukturelle Veränderung des Latex. Um die Qualität des funktionalisierten Latex zu erhöhen, muss entweder eine schonendere Funktionalisierung als die sehr reaktive Halogenierung mit HBr in Eisessig eingesetzt werden oder die Sekundärteilchen müssen durch ein geeignetes Verfahren (z.B. Sedimentation) abgetrennt werden.

12.1.5 HPMA-Latex

Tabelle 12-4: Ergebnisse der Latexcharakterisierung mittels PCS

Ident	HL140504Bb_dialy	HL170504 B_dialy
d_p [nm]	211.5	122.9
SD [nm]	31.8	28.5
PI	0.025	0.068

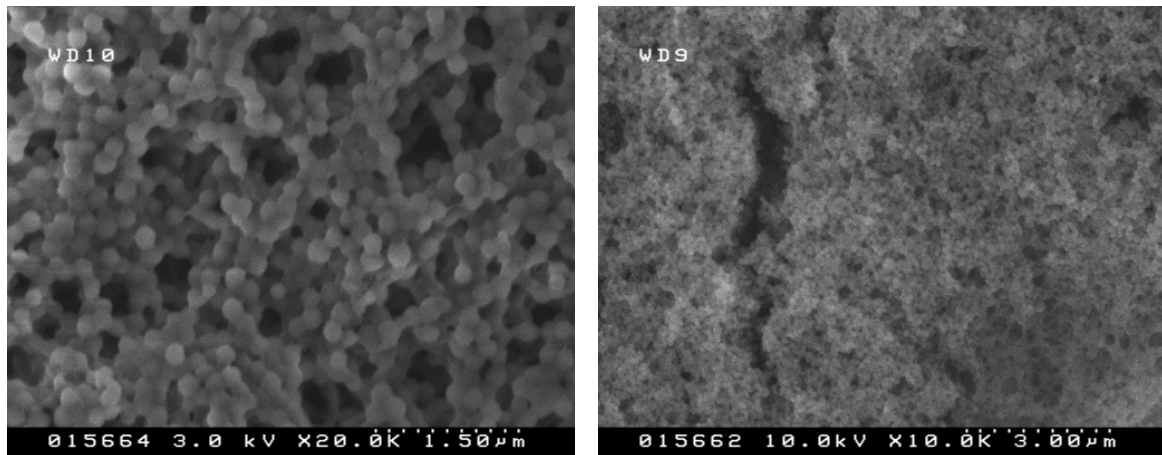


Abbildung 12-6: REM-Aufnahmen des HPMA-Latex HL140504Bb_dialy (links) und des HPMA-EGDMA-Latex HL170504 B_dialy (rechts)

Wie in Abschnitt 11.4 bereits erwähnt, verlief die Funktionalisierung von HPMA-Latex im Rahmen der durchgeführten Experimente ohne Erfolg. Es existieren daher keine REM-Aufnahmen eines funktionalisierten HPMA-Latex und keine HPMA-Latexsäule zum Vergleich von Trenncharakteristika. Trotzdem sollen an dieser Stelle die Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchung dieses Latextyps dargestellt und mit den PCS-Ergebnissen verglichen werden.

Der unfunktionalisierte Latex besteht aus sphärischen Teilchen mit einer Größe von ca. 150 nm. Die REM-Abbildung war für diese Materialien besonders schwierig, da sie beim Beschuss mit Elektronen schnell zerstört wurden. Die rechte Aufnahme zeigt am unteren rechten Bildrand (direkt oberhalb des Skalierungsbalkens) einen Bereich, wo versucht wurde eine vergrößerte Darstellung zu erzielen. Man erkennt eine Verdunklung an der betreffenden Stelle, die durch die hohe Energie der auftreffenden Elektronen erzeugt wurde. Dieses Problem ist vermutlich durch die Natur des Latex bedingt. HPMA-Latex blieb unter den im REM vorliegenden Bedingungen nicht stabil. Des Weiteren ist für diesen Fall auch eine ungünstige Probenpräparation als Ursache möglich, z. B. eine zu dünne Bedampfungsschicht. Dieser Befund kann bis zu diesem Zeitpunkt nicht eindeutig geklärt werden, da nur wenige dieser Proben untersucht wurden.

Abschließend ist festzuhalten, dass die Ergebnisse der PCS mit den Beobachtungen an den REM-Aufnahmen gut übereinstimmen. Die beiden Methoden ergänzen sich gut, wenn Latexpartikel eingehend untersucht werden sollen. Für die routinemäßige Qualitätskontrolle von Latexchargen ist die REM der PCS aufgrund des geringen Probendurchsatzes und der aufwendigeren Probenvorbereitung unterlegen. Die REM liefert wertvolle Informationen über die Morphologie der Partikel, wodurch z. B. Störungen aus Syntheseschritten beobachtet werden können.

12.2 Trenncharakteristika

Durch vergleichende Betrachtung der Trenneigenschaften sollen Vor- und Nachteile der untersuchten Säulentypen hervorgehoben und mögliche Einsatzgebiete entwickelt werden. Nachstehende Säulen werden für den Vergleich herangezogen:

Tabelle 12-5: Zusammenstellung der verglichenen Säulen

Säule	L040303	M201103	TL120204	L060303	M191103	TL050304a
Typ	VBC-DVB	GMA-EGDMA	THFMA-EGDMA	VBC-DVB	GMA-EGDMA	THFMA-EGDMA
Amin	DMEA	DMEA	DMEA	EDMA	EDMA	EDMA
Ident_{AL}	AL270203	AM191103	AT100204	AL050303	AM181103	AT040304
Ident_{VL}	VL100203A	ML051103A	TL030204B	VL280103	ML051103A	TL020304A
Ident_{SM}	P110902B mhS2	P190503B mhS1	P190503B mhS1	S080103	P190503B mhS1	P190503B mhS1
Q_{ex} [μEq/Säule]	65	56	85	63	56	66
N_{Cl} [Tp/m]	61400	57800	34300	41500	61000	15200
Eluent	7.5 mM Na ₂ CO ₃	7.5 mM Na ₂ CO ₃	7.5 mM Na ₂ CO ₃	7.5 mM Na ₂ CO ₃	7.5 mM Na ₂ CO ₃	1.5 mM Na ₂ CO ₃
Flow [mL/min]	1.0	0.7	0.5	1.0	0.7	0.4
P [MPa]	7.6	19.3	15.6	7.2	15.9	18.9

Als funktionelle Gruppen wurden DMEA und EDMA eingesetzt. Obwohl nicht identische Chargen des sulfonierten Materials zum Einsatz kamen, wird aufgrund der guten Reproduzierbarkeit (vgl. Abschnitt 9.2) der Sulfonierungsreaktion, von identischen sulfonierten Grundmaterialien in den Säulen ausgegangen.

Unterschiede in Bezug auf die Trenncharakteristika sind in erster Linie auf die chemische Natur des Latex und auf die Art der funktionellen Gruppe beziehbar. Die ähnlichen Austauschkapazitäten der Säulen erlaubten es alle Messungen (abgesehen von TL050304a) mit einer identischen Eluentenkonzentration von 7.5 mmol/L Na₂CO₃ durchzuführen. Zur

Säulencharakterisierung wurde eine Mischung aus 8 Anionen mit einer Konzentration von 10 mg/L je Analyt injiziert. Abbildung 12-7 stellt die Chromatogramme, die an den unterschiedlichen Phasen aufgenommen wurden, gegenüber.

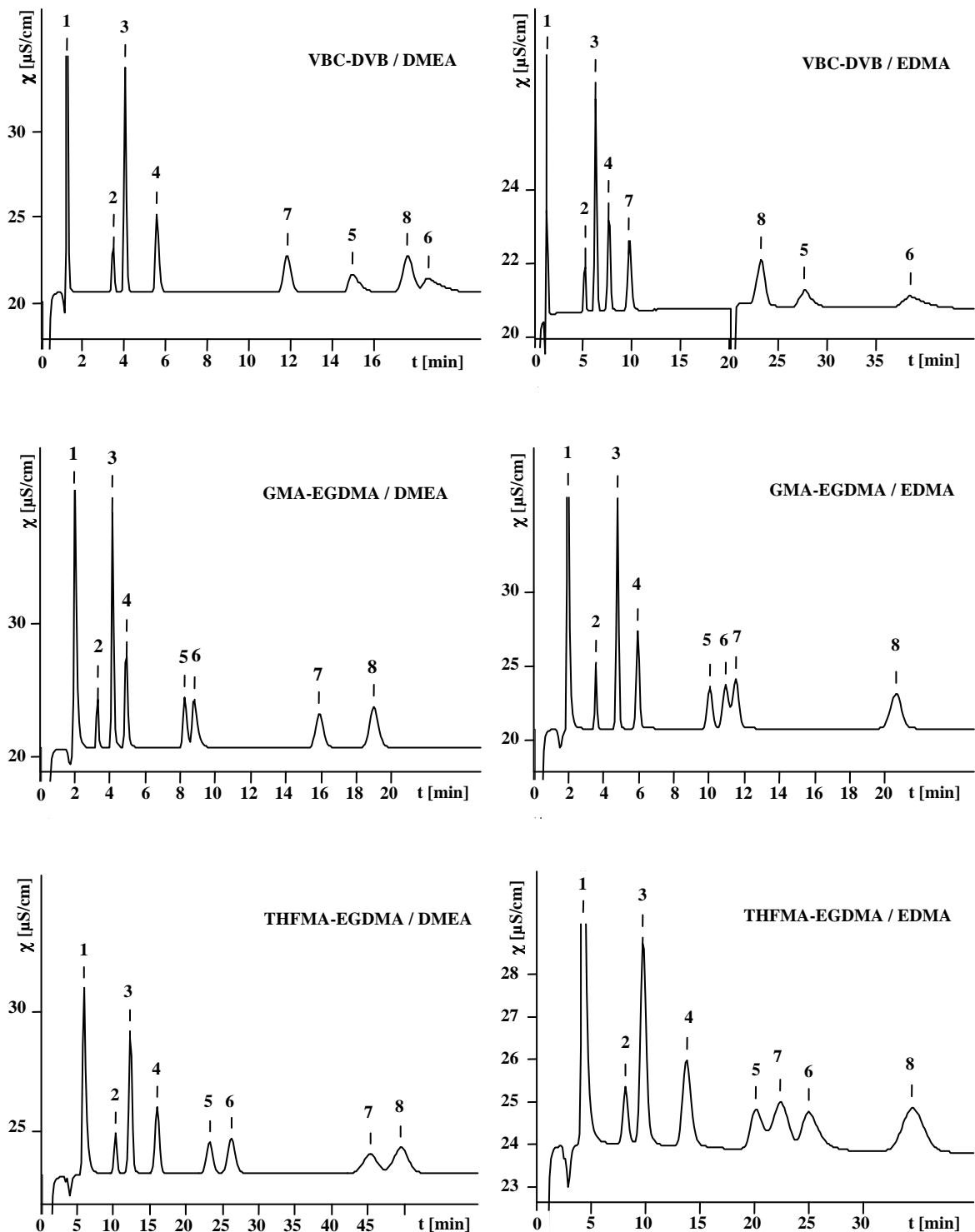


Abbildung 12-7: Vergleich einer Trennung von 8 Anionen an verschiedenen Latexsäulentypen; linke Spalte: DMEA-Säulen, rechte Spalte: EDMA Säulen, v_S : 20 μ L; T: 25 °C; 1=Fluorid, 2=Bromat, 3=Chlorid, 4=Nitrit, 5=Bromid, 6=Nitrat, 7=Phosphat, 8=Sulfat (jeweils 10 mg/L)

Die Darstellung in Abbildung 12-1 ermöglicht einen qualitativen Vergleich der Latexsäulentypen. Innerhalb einer Spalte sind sie anhand ihres chemischen Aufbaus des Latex, innerhalb einer Zeile anhand der funktionellen Gruppe zu unterscheiden.

Die Skalierung der Chromatogramme wurde so gewählt, dass alle 8 Anionen möglichst vollständig dargestellt werden. Dass die Skalierung innerhalb der sechs dargestellten Chromatogramme nicht identisch ist, liegt zum einen am unterschiedlichen Retentionsverhalten der Säulen und zum anderen an den verwendeten Flussraten. Bei allen Säulen, die unter 1.0 mL/min betrieben wurden, war die Flussrate durch den Staudruck der Säulen, auf die in Tabelle 12-5 angegebenen Werte, limitiert.

Nachfolgend werden verschiedene Kenngrößen aus den dargestellten Chromatogrammen bewertet.

12.2.1 Trennleistung

Im weiteren Verlauf des Vergleichs sollen möglichst trennleistungsähnliche Säulen gegenübergestellt werden, da sich Säulen mit geringer Effizienz schlecht mit solchen hoher Effizienz vergleichen lassen. Zur Veranschaulichung werden die Trennleistungen in Abbildung 12-8 dargestellt.

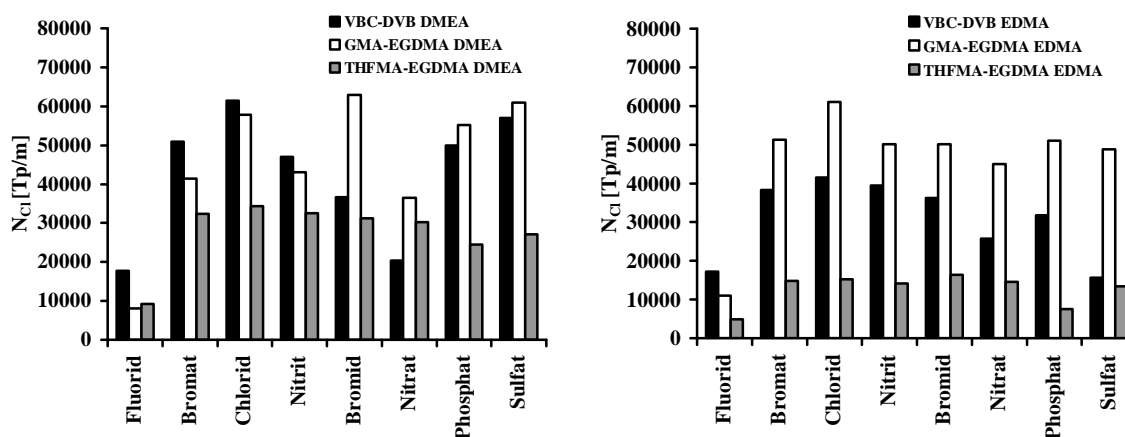


Abbildung 12-8: Trennleistungsvergleich von unterschiedlichen IC-Säulentypen

Die Trennleistungen der meisten Säulen liegen mit 30000 bis 60000 Tp/m für das Chlorid im Bereich von kommerziell erhältlichen Produkten. Somit sind sie auch für den Vergleich anderer Retentionsparameter geeignet.

Das Trennleistungsniveau liegt für VBC-DVB und GMA-EGDMA-Säulen höher als für die THFMA-EGDMA-Säulen. Dafür zeigt der letztgenannte Säulentyp für alle 8 Anionen (mit Ausnahme des Fluorids) nahezu gleiche Effizienzen, während sie vor allem bei VBC-DVB-Säulen einen breiten Bereich einnehmen.

Die höchste Trennleistung für Fluorid ist am VBC-DVB-Säulentyp erzielt worden. Bei einem Blick auf das Chromatogramm fällt auf, dass das Fluorid nicht vom Totvolumenpeak aufgelöst wird. Es wird ein Teil des Peaks abgeschnitten, wodurch er schmaler erscheint. Die

Trennleistungsbetrachtung für Fluorid ist demnach stark fehlerbehaftet und für diesen Vergleich ungeeignet.

Um nicht nur die absoluten Trennleistungen zu beurteilen, sondern auch relative Aussagen treffen zu können, sind in Abbildung 12-9 zusätzlich die auf Chlorid normierte Trennleistungen dargestellt.

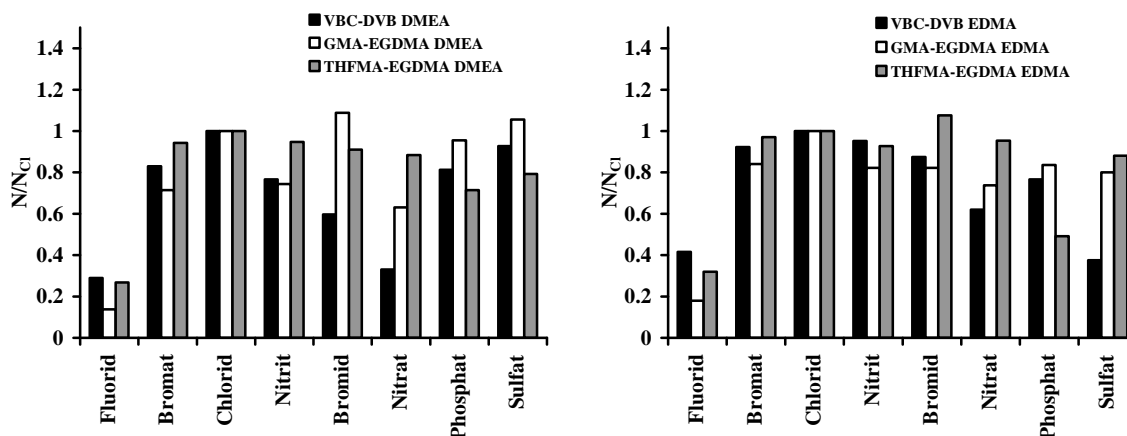


Abbildung 12-9: Darstellung des normierten Trennleistungsvergleichs

Bei der Betrachtung der relativen Trennleistungen fällt besonders auf, dass die Anionen Bromid und Nitrat an der mit DMEA-funktionalisierten VBC-DVB Phase die niedrigsten Effizienzen aufweisen. Grund dafür ist die schlechte Signalsymmetrie, auf die im nächsten Abschnitt eingegangen wird. Bei Verwendung des unpolaren EDMA ist dieser Effekt nicht so ausgeprägt zu beobachten. Dafür fällt hier die niedrige Trennleistung für Sulfat auf.

12.2.2 Peaksymmetrie

In den Abschnitten zur Herstellung und Charakterisierung der Latices wurde bereits qualitativ die Signalsymmetrie an diesen Materialien bewertet. Hierbei zeigten die Methacrylat-Latexphasen bessere Signalsymmetrien als die aus VBC-DVB. An dieser Stelle sollen die Signalformen, der am Vergleich beteiligten Säulen, direkt gegenüber gestellt werden. Auf diese Weise soll untersucht werden, wie sich die Art des verwendeten Latex auf die Signalform auswirkt.

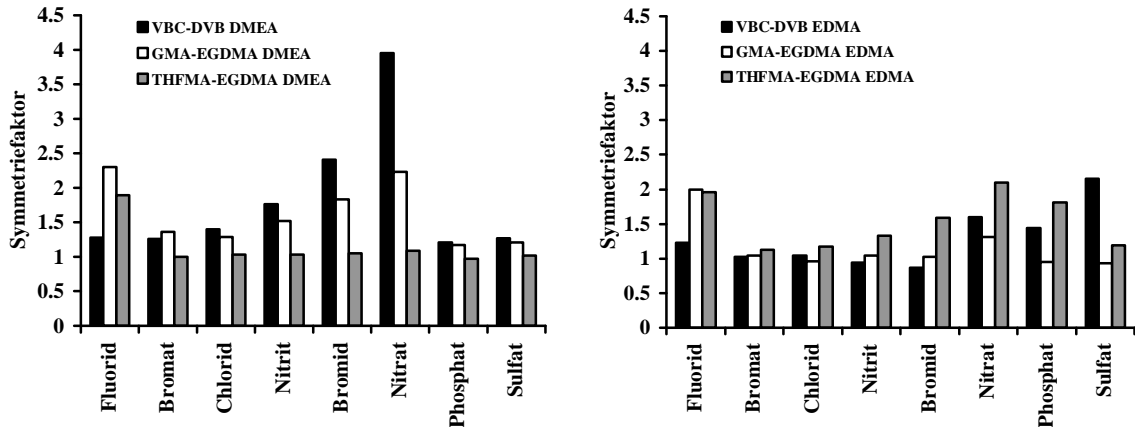


Abbildung 12-10: Vergleichende Darstellung der Signalsymmetrien an unterschiedlichen Latexsäulentypen

Für die Chromatographie sind Symmetriefaktoren von 0,8 bis 1,2 erstrebenswert. In diesen Grenzen kann man einen Peak als symmetrisch bezeichnen. Bei Signalen mit Symmetriefaktoren oberhalb von 2,0 wird die Effizienz für das betreffende Ion stark beeinträchtigt. Vor allem bei der Analyse stark verdünnter Proben kann dies zur Erhöhung der Nachweisgrenze führen. Außerdem ist dies ein Anzeichen für Wechselwirkungen zwischen Analyt und stationärer Phase, die nicht ausschließlich auf den Ionenaustausch beziehbar sind. Bei der mit DMEA funktionalisierten VBC-DVB Säule liegen die Signalsymmetrien der meisten Analyten in den erwünschten Grenzen. Ausnahme bilden die polarisierbaren Anionen Bromid und Nitrat. Mit Symmetriefaktoren von 2,5 beziehungsweise 4,0 liegen die Signalformen für diese Analyten außerhalb der oben genannten Grenzen.

Chromatographiesäulen mit einem Polymer-Grundgerüst aus aromatischen Kohlenwasserstoffeinheiten sind dafür bekannt, dass sie mit stark polarisierbaren Anionen Sekundärwechselwirkungen eingehen. Als Erklärung für diesen unerwünschten Effekt vermutet man, dass das delokalisierte π -Elektronensystem der Aromaten mit der gut deformierbaren Elektronenhülle von leicht polarisierbaren Anionen in Wechselwirkung tritt und Adsorption stattfindet. Eine weitere Vorstellung ist, dass diese Analyten eine gewisse Lipophilie besitzen, wodurch sie mit unpolaren Bestandteilen des Grundgerüsts wechselwirken.

Die EDMA-funktionalisierte VBC-DVB-Säule zeigt weitaus bessere Signalsymmetrien. Dies wurde bereits in Abschnitt 10.5.3 durch den Vergleich mit weiteren Aminen untersucht.

Bei der Betrachtung der Symmetriefaktoren für die beiden GMA-EGDMA-Latexsäulen fällt auf, dass alle Signale, mit Ausnahme des Fluorids, zwischen 1,0 und 2,0 liegen. Das polarere Grundgerüst der Methacrylate zeigt wesentlich weniger sekundäre Wechselwirkungen als die Latexsäulen auf Styrol-Basis.

Noch deutlicher ist dies an den THFMA-EGDMA Latexphasen zu beobachten. Die Symmetriefaktoren bewegen sich mit Ausnahme des Fluorids alle um den Wert 1, was den genannten erstrebenswerten Grenzen genügt. Diese Phase zeigt die beste Signalform und laut

Abbildung 12-10 die homogenste Trennleistungsverteilung in Bezug auf die getesteten Analyten.

Anhand dieses Vergleichs wird deutlich, dass die Art des Latex signifikant die Peaksymmetrie beeinflusst. Trotz des aus aromatischen Monomeren aufgebauten, sulfonierten Trägermaterials, können durch die Fixierung eines nichtaromatischen Methacrylat-Latex auf der Oberfläche Sekundärwechselwirkungen minimiert werden. Somit wird die Trenncharakteristik einer Latexsäule entscheidend von der Art des Latex bestimmt. Um Änderungen der Trenneigenschaften hervorzurufen, reicht es aus die Oberfläche des Austauschers zu modifizieren.

Symmetriesteigerung durch Eluentenzusätze

Peaktailing stellt ein oft anzutreffendes Problem bei einer Vielzahl von chromatographischen Methoden dar und ist Gegenstand ausführlicher Untersuchungen^[116, 117]. Eine für die Praxis wichtige Abhilfe besteht darin, dem Eluenten einen Bestandteil hinzuzufügen, der sich auf der stationären Phase ähnlich verhält wie der unsymmetrisch eluierende Analyt^[118].

Eine Steigerung der Signalsymmetrie für den DMEA-funktionalisierten VBC-DVB-Säulentyp ist durch den Zusatz des sehr „weichen“ Perchlorat Anions im Eluenten zu erzielen. Die Sekundärprozesse mit den polarisierbaren Analyten werden reduziert, indem das im Eluent vorhandene Perchlorat bevorzugt diese Wechselwirkungen eingeht.

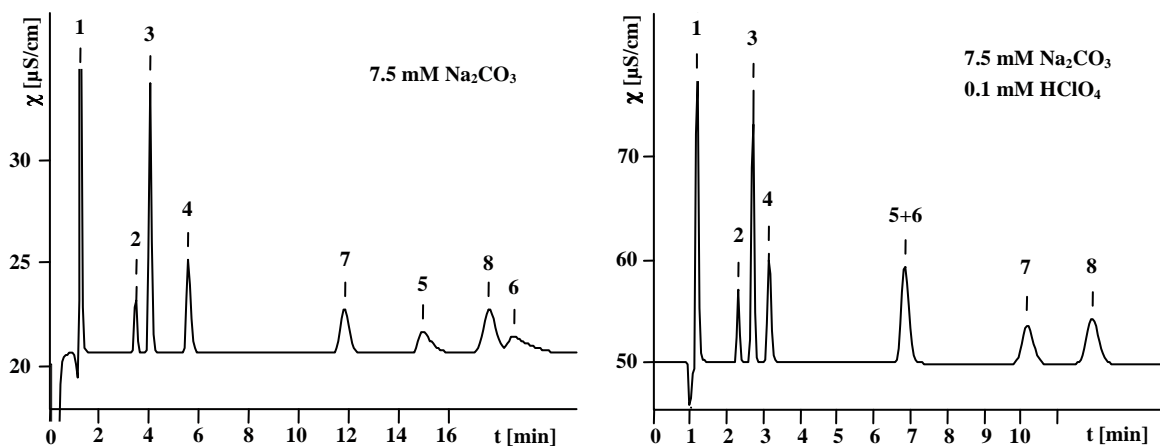


Abbildung 12-11: Vergleich einer Trennung von 8 Anionen ohne (links) und mit (rechts) Perchlorat- Zusatz; v_s : 20 μ L; T:25 $^{\circ}$ C; 1=Fluorid, 2=Bromat, 3=Chlorid, 4=Nitrit, 5=Bromid, 6=Nitrat, 7=Phosphat, 8=Sulfat (jeweils 10 mg/L)

Durch den Zusatz von Perchlorat wurde eine Symmetriesteigerung des Bromid- (Symmetriefaktor: 1.20) und des Nitrat-Signals (Symmetriefaktor: 1.28) erreicht. Unter diesen Bedingungen war jedoch keine Trennung der beiden genannten Analyten mehr möglich. Ob man durch den Einsatz von höheren Perchloratkonzentrationen das Nitrat sogar vor das Bromid schieben kann, wurde nicht weiter verfolgt.

Da man mit Perchlorat ein weiteres Anion dem Eluenten zusetzt, welches in den Ionenaustauschprozess eingreift, werden die Retentionszeiten aller Analyten verkürzt. Des Weiteren ergibt sich, dass die Untergrundleitfähigkeit erhöht wird, was zu Lasten der Nachweisgrenze geht.

Der Einsatz von Perchlorat als Eluentenzusatz kann also nur in ausgewählten Fällen eine sinnvolle Verbesserung der Trenneigenschaften sein. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die Konzentration des Zusatzes nicht zu hoch gewählt wird. In Abschnitt 14.2 ist die schnelle Trennung von 7 Anionen dargestellt. Hier werden lediglich 0.01 mmol/L HClO_4 eingesetzt. Die Auflösung von Bromid und Nitrat bleibt hierbei erhalten, bei gleichzeitiger Symmetrieverbesserung.

12.2.3 Selektivität

Die Selektivität von IC-Säulen ist von besonderem Interesse. Viele Applikationen sind entscheidend von der Elutionsreihenfolge der Analyten abhängig, insbesondere bei schwierigen Matrices.

Die in Abbildung 12-7 gezeigten Chromatogramme gaben bereits eine qualitative Übersicht der Trenneigenschaften. Um festzustellen, wie sich die Selektivitäten bei den drei hier untersuchten Latexsäulen in Abhängigkeit vom eingesetzten Latex und der funktionellen Gruppe verhalten, werden die auf Chlorid normierten Retentionszeiten vergleichend in Abbildung 12-12 dargestellt.

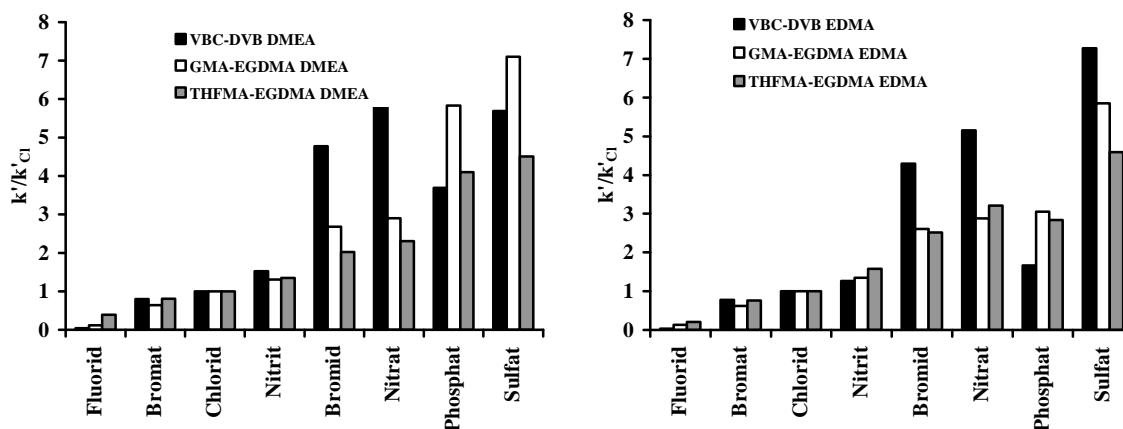


Abbildung 12-12: Gegenüberstellung der Selektivitäten

Man sieht, dass abhängig vom Material unterschiedliche Selektivitäten erhalten werden. Am stärksten werden die polarisierbaren Anionen Bromid und Nitrat, sowie das hochgeladene und gut hydratisierte Phosphat-Anion beeinflusst. Auf die mittelpolaren Anionen Chlorid, Nitrit und Bromat hat eine Modifizierung des Latex nur geringen Effekt.

Bei Säulen vom VBC-DVB-Typ sind die relativen Retentionen für Bromid und Nitrat besonders auffallend. Der lipophile Charakter der polarisierbaren Anionen Nitrat und Bromid

führt zu stärkerer Retention dieser beiden Analyten an der unpolaren VBC-DVB-Phase. Wie die Peaksymmetrien und die Anwendung des Retentionsmodells in Abschnitt 10.7 gezeigt haben, sind Sekundärwechselwirkungen für die hohe Retention dieser Anionen verantwortlich.

Der Grad der sekundären Wechselwirkungen ist bedeutend von der Art des verwendeten Latex abhängig, wie die Peaksymmetrien in Abbildung 12-10 bereits verdeutlicht haben.

An den zwei Methacrylat-Säulen eluieren Bromid und Nitrat bei beiden Funktionalisierungsarten wesentlich früher und werden gerade noch ausreichend aufgelöst. Das polare Grundgerüst der Methacrylate begünstigt nicht die Retention der polarisierbaren Anionen, wodurch die hochgeladenen Anionen Sulfat und Phosphat hinter Bromid und Nitrat eluieren können. Ungünstigerweise ist die Koelution von Phosphat und Nitrat an den mit EDMA funktionalisierten MA-Phasen möglich, der man durch die Anpassung des Eluenten aber entgegenwirken kann.

Vergleicht man die EDMA-funktionalisierten Säulen mit den DMEA-funktionalisierten, wird erneut deutlich, dass sich der Einfluss der funktionellen Gruppe besonders stark am hochgeladenen und stark hydratisierten Phosphat-Anion bemerkbar macht. Phosphat eluiert an den EDMA-funktionalisierten Säulen teilweise so früh, dass es an der VBC-DVB-Phase beinahe nicht vom Nitrit aufgelöst wird und an den Methacrylat-Phasen zu Koelutionen mit Nitrat und/oder Bromid kommt. Die höhere Retention des Phosphats an DMEA-funktionalisierten Säulen wird durch die OH-Gruppe ausgelöst, die eine höhere Polarität des Ammonium-Ions erzeugt.

12.2.4 Auflösungsvermögen

Am Beispiel drei bedeutender Peakpaare sollen die Auflösungsstärken und -schwächen der drei Säulentypen erarbeitet werden.

Fluorid erfährt an vielen Phasen zu wenig Retention, um vom Totvolumen aufgelöst zu erscheinen^[11]. Bromat und Chlorid sind von besonderem Interesse, da es zurzeit große Bemühungen gibt, Bromat in kleinen Konzentrationen neben großen Chloridmengen nachzuweisen. Das Peakpaar Bromid und Nitrat eluiert bei vielen stationären Phasen dicht hintereinander.

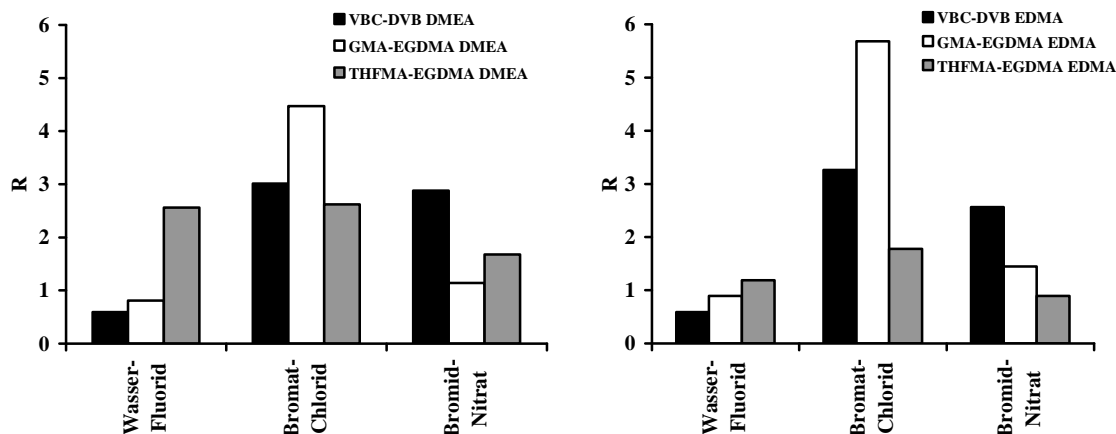


Abbildung 12-13: Auflösungsvermögen für ausgewählte Peakpaare

Man erkennt, dass die THFMA-Phase mit Abstand die beste Auflösung für Fluorid liefert, was diese Säule für die Bestimmung dieses Anions prädestiniert. Das polare Grundgerüst des THFMA-EGDMA-Latex und der Abstand der funktionellen Gruppe zum Grundgerüst der stationären Phase ermöglichen einen hohen Verteilungskoeffizienten für das Fluorid-Ion.

Das Peakpaar Bromat-Chlorid kann am besten von der GMA-Säule aufgelöst werden. Die Trennung der beiden mittelpolaren Anionen ist an dieser Phase möglicherweise durch den Größenunterschied dieser Anionen begünstigt. Der kleinere Ionenradius des Chlorids könnte eine Erklärung dafür sein, dass an der GMA-Phase Größenausschlusseffekte die Auflösung begünstigen. Des Weiteren könnte dies mit der hohen Ladungsdichte des THFMA-Latexaustauschers zusammenhängen. Oberflächenfunktionalisierte, niederkapazitive Säulen haben geringere Ladungsdichten. Hier eluiert Bromat hinter dem Chlorid^[19].

Den Favoriten für die Auflösung von Bromid und Nitrat stellt die VBC-DVB-Phase dar. Wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, besitzen diese Ionen lipophilen Charakter, wodurch sie besonders gut mit der stationären Phase wechselwirken. Außerdem finden an diesen Anionen bevorzugt sekundäre Wechselwirkungen statt, was deren Auflösung möglicherweise begünstigt.

Die beschriebenen Trends sind unabhängig davon, ob EDMA oder DMEA als funktionelle Gruppe eingesetzt wurde. Demnach hat der chemische Aufbau des Latex entscheidenden Einfluss auf das Auflösungsvermögen der untersuchten agglomerierten Ionenaustauscher.

Die Beobachtungen zeigen, dass jeder Säulentyp seine Stärken in bestimmten Einsatzgebieten hat. Dies legt deren Einsatz in verschiedensten Applikationen fest.

12.2.5 Langzeitstabilität

Säulen für die Ionenchromatographie sind in vielfältigen Ausfertigungen kommerziell erhältlich. Neben der Anforderung, hohe Trennleistungen und geeignete Selektivitäten zu erzielen, müssen die Säulen unter Beweis stellen, dass sie für ausreichend lange Zeit reproduzierbare Ergebnisse liefern. Vor allem im Bereich der Routineanalytik müssen die Phasen erhöhtem Probenaufkommen gewachsen sein, ohne signifikante Leistungseinbußen

innerhalb der Messreihen zu zeigen. Aus diesem Grund wurden drei unterschiedliche Säulen einem Stabilitätstest unterzogen, indem die Trennleistungsdaten und Retentionszeiten über einen längeren Zeitraum gesammelt wurden. Die Daten wurden für Chlorid, Nitrat und Sulfat ausgewertet, um jeweils einen Stellvertreter für mittelpolare, unpolare und hochgeladenen, polare Anionen darzustellen.

VBC-DVB-Latexsäule L180102 DMEA

Die VBC-DVB-Latexsäule L180102 DMEA wurde von Studenten des Anorganisch-Analytischen-Grundpraktikums im Rahmen eines Praktikumsversuchs von Sommersemester 2002 bis Sommersemester 2004 eingesetzt.

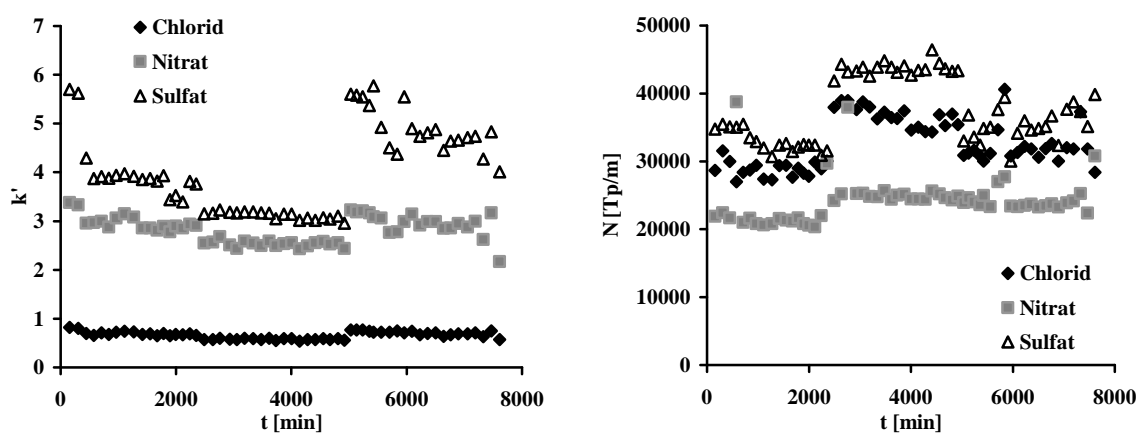


Abbildung 12-14: Stabilitätstest an VBC-DVB Latexsäule L180102 DMEA; Eluent: 15 mmol/L NaHCO_3 , 7.5 mmol/L Na_2CO_3 , 0.01 mmol/L HClO_4 , bei $t > 5000$ min: 15 mmol/L NaHCO_3 , 4.5 mmol/L Na_2CO_3 , 0.01 mmol/L HClO_4

Die Retentionszeiten und Trennleistungen sind nicht über den gesamten Zeitraum konstant, sondern weisen drei Bereiche auf. Diese erstrecken sich von 0 bis 2200 min, von 2200 bis 5000 min und von 5000 bis 8000 min. Innerhalb dieser Abschnitte ist die Retentionszeit und Trennleistung der Analyten weitgehend konstant. Die Auftrennung in drei Abschnitte erfolgt dadurch, dass der Eluent jeweils zum Semesterstart leicht modifiziert wurde, um die Trennung zu optimieren. Die Gesamtlaufzeit von 8000 min entspricht einer Anzahl von ca. 1200 Injektionen bei Chromatogrammlaufzeiten von 6-7 min, was den Anforderungen an eine kommerzielle Säule nahe kommt.

VBC-DVB-Latexsäulen sind durch den Einsatz eines Styrol-ähnlichen Grundmaterials und gleichartigem Latex chemisch sehr stabil. Die Säule L180102 DMEA wird derzeit (Wintersemester 04/05) noch im Praktikum eingesetzt und zeigt keinen signifikanten Retentions- oder Trennleistungsverlust.

GMA-EGDMA-Latexsäule M191102 EDMA

Die getestete GMA-EGDMA-Latexsäule durchlief folgenden Stabilitätstest. Es wurde wiederholt eine Probenfolge von 3 Blindproben, Einzelstandards der 8 Anionen, sowie 3 unterschiedliche Mischungen der Anionen injiziert. Ein Messzyklus bestand aus 14 Injektionen mit einer durchschnittlichen Laufzeit von 30 min. Somit hatte ein Zyklus die Gesamtdauer von 420 min oder 7 h. Die Gesamtzahl der Injektionen beträgt 406.

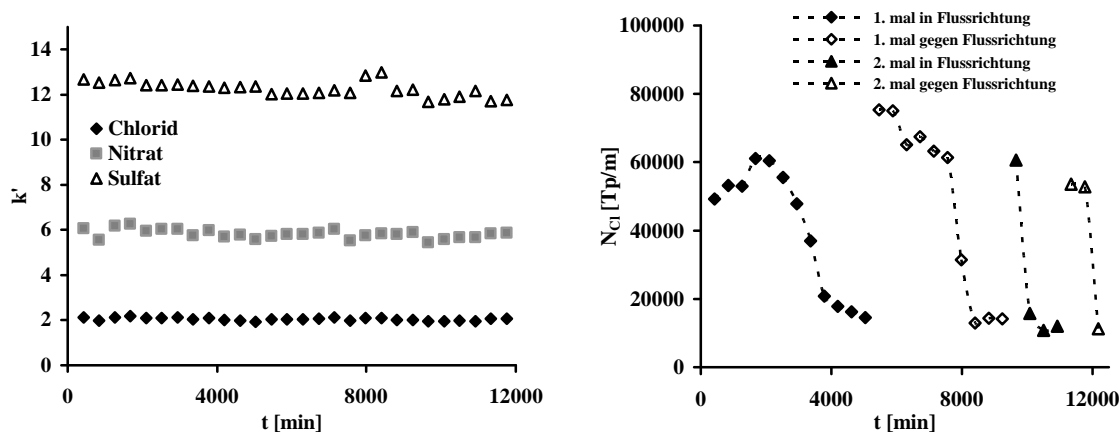


Abbildung 12-15: Stabilitätstest GMA-EGDMA Latexsäule M191102 EDMA; Eluent: 7.5 mmol/L Na_2CO_3

Die Retentionszeit für die drei untersuchten Anionen blieb während des Untersuchungszeitraumes konstant. Somit verlor die Säule keinerlei Kapazität. Negativ ist anzumerken, dass die Trennsäule stark an Trennleistung einbüßt. In Abbildung 12-15-rechts ist der Trennleistungsverlust exemplarisch an Chlorid dargestellt. Bereits nach 3000 min ist ein rapider Abfall der Säuleneffizienz zu beobachten.

Nach 5000 min wurde die Säule entgegen der ursprünglichen Flussrichtung eingebaut, woraufhin die Trennleistung sogar über den Anfangswert stieg. Einige Messreihen später sank die Effizienz wieder auf einen Wert unter 20000 Tp/m. Nach erneutem Drehen der Säule verkürzten sich die trennleistungsstarken Zyklen immer weiter. Da die Retentionszeiten weitgehend stabil blieben, ist der Trennleistungsverlust hauptsächlich auf eine mechanische Schädigung des Materials zurückzuführen. Als Ursache kann der hohe Staudruck der Säule genannt werden (Vgl. Tabelle 12-5).

THFMA-EGDMA-Latexsäule TL120204 DMEA

Bis zu einer Laufzeit von 2500 min wurde der gleiche Messzyklus wie bei der GMA-EGDMA-Säule durchlaufen. Danach wurde die Multi-Standardprobe in kürzeren Abständen an einem anderen Chromatographiesystem injiziert.

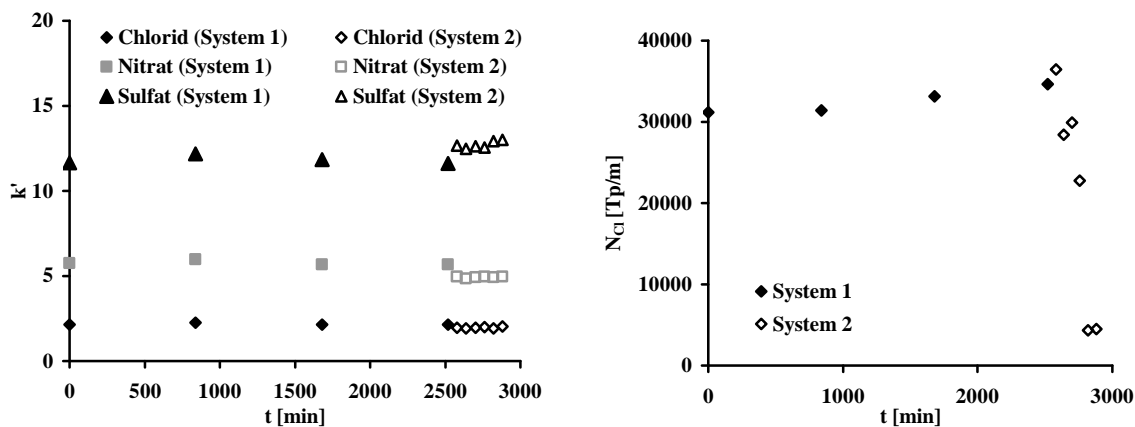


Abbildung 12-16: Stabilitätstest THFMA-EGDMA Latexsäule TL120204 DMEA; Eluent: 7.5 mmol/L Na_2CO_3 ; System 1: 761 Compact IC (Metrohm); System 2: modulare IC, 732 Detektor (Metrohm)

Die Ergebnisse des Stabilitätstests für die THFMA-EGDMA-Säule sind prinzipiell die gleichen wie die für oben erwähnte GMA-EGDMA-Säulen. Nach einer Laufzeit von 2500 min verliert die Säule stark an Trennleistung. Im Gegensatz zur GMA-EGDMA-Säule konnte durch den Einbau entgegengesetzt zur ursprünglichen Flussrichtung die Trennleistung dieser Säule nicht wiederhergestellt werden.

Nach der Fertigstellung der Messreihe wurde die stationäre Phase aus dem Säulenkörper entfernt, wobei am Säuleneingang ein Totvolumen mit einer Trennstreckenlänge von ca. 5 mm zum Vorschein kam.

Der auf den Säulen lastende Druck kann dazu führen, dass die Phase mit der Zeit in der Säule zusammensackt. Dadurch entsteht am Säulenanfang ein Totvolumen, welches zur Bandenverbreiterung der Signale führt. Außerdem ist oftmals ein stetig steigender Betriebsdruck für die Säule zu verzeichnen.

Des Weiteren kann ein hoher Betriebsdruck in Kombination mit Druckschwankungen dazu führen, dass sich Kanäle oder Risse innerhalb der stationären Phase bilden. Die Folge sind zusätzliche Weglängenunterschiede, die die Effizienz der Säule verschlechtern. Im Chromatogramm ist dies durch die Bildung so genannter Doppelpeaks zu erkennen. Das Analytsignal besteht dann nicht mehr aus einer einzigen Bande, sondern erscheint als zwei nicht aufgelöste Peaks.

Neben den mechanischen Belastungen kann die chemische Umgebung, in der die Säule betrieben wird, dazu führen, dass diese nach gewisser Zeit nicht mehr einsetzbar ist. Sind die

Materialien auf Styrol-Basis chemisch sehr inert, so ist der Einsatz von Methacrylat-Säulen bei hohen pH-Werten oft problematisch. Da vornehmlich basische Eluenten in der suppressierten Anionenchromatographie zum Einsatz kommen, beobachtet man oftmals einen Rückgang der Säulenkapazität bei oberflächenfunktionalisierten Methacrylat-Säulen^[70]. Eine dafür verantwortliche chemische Reaktion ist die basische Esterhydrolyse. Sie überführt die Estergruppe des Methacrylats in die entsprechende Säure und einen Alkohol, der die funktionelle Gruppe (R_2) trägt.

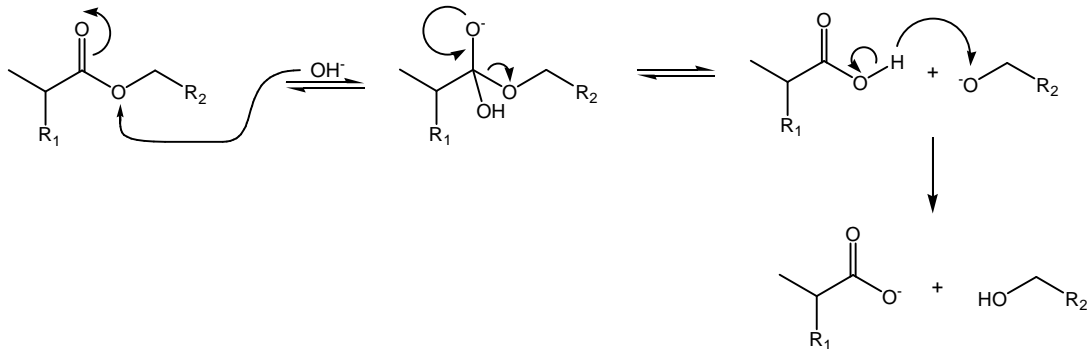


Abbildung 12-17: basische Esterhydrolyse^[119]

Des Weiteren ist die Hofmann-Eliminierung fähig, die Kapazität der Säule zu verringern. Hierbei wird nicht die Monomereinheit im Gerüst des Polymers zerstört, sondern die funktionelle Gruppe aus dem System entfernt^[120].

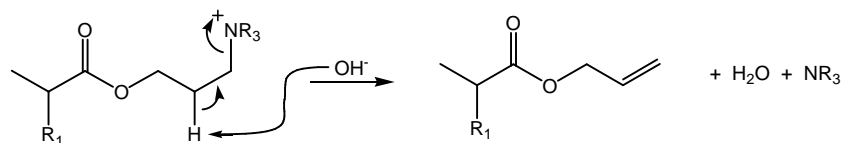


Abbildung 12-18: Hofmann Eliminierung^[91]

Die Eluenten haben im Vergleich zu den Reagenzien in der organischen Synthese relativ geringe Konzentrationen. Trotzdem können die genannten Abbaureaktionen schnell ablaufen, da stetig Ungleichgewichtsbedingungen vorliegen. Die Konzentration des Reaktanden (nämlich des Eluenten) nimmt während der gesamten Zeit nicht ab, während die Reaktionsprodukte von der Phase gewaschen werden.

Die Zerstörung der stationären Phase durch chemischen Abbau kann bei den hier untersuchten Säulen weitgehend ausgeschlossen werden, da bei keiner der Säulen ein signifikanter Retentionsverlust zu verzeichnen gewesen ist.

Auch von Proben kann die Gefahr einer Schädigung der stationären Phase auftreten. In Matrices mit hohen Anteilen ein- oder mehrfach geladener Kationen (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Na^+) ist eine Verdrängung der funktionellen Latexpartikel von der stationären Phase möglich^[121].

Da auch dieser Effekt mit einer Abnahme der Retention einhergeht, kann dies nicht die Ursache für die beschriebenen Befunde sein.

Die mechanische Schädigung, hervorgerufen durch zu hohen Staudruck, ist der Grund für den Trennleistungsverlust an den hier untersuchten MA-Latexsäulen. Es müssen daher Wege erarbeitet werden, die Latexagglomerate zuverlässig zu entfernen oder zu zerstören.

Eine IC-Säule ist kein Produkt, was ewig hält. Die stetige mechanische Belastung des Materials und die nicht pH-neutralen Betriebsbedingungen führen bei den meisten Materialien zu Trennleistungsverlusten. Hersteller streben als Lebensdauer für ihre Säulen 1500-2000 ^[122] Injektionen an, was im Rahmen dieser Untersuchungen nur die dargestellten VBC-DVB-Säulen leisten.

13 Einsatz eines kommerziellen organischen Polykations zur Herstellung eines agglomerierten Anionenaustauschers

Neben dem Weg Latices selbst herzustellen, gibt es die Möglichkeit, auf kommerziell erhältliche Latices oder latexähnliche Materialien zurückzugreifen. Der Markt bietet eine Vielzahl von Produkten, die als Polykationen auf der Oberfläche des sulfonierten Trägerharzes elektrostatisch fixiert werden können. Käufliche Polyelektrolyte finden Einsatz als Fällungsmittel oder Hilfsmittel zur Phasenseparation, Flockungshilfsmittel bei der Abwasseraufbereitung sowie als Fließverbesserer, Verdickungs- und Stabilisierungsmittel.

Beispiele solcher Substanzen stellen die Polykationen unter dem Markennamen Polyquat® (PQ) dar. Bei dieser von der Firma Katpol (Bitterfeld) hergestellten und vertriebenen Produktserie handelt es sich um Poly-diallyl-dimethyl-ammoniumchlorid^[123]. Der lineare kationische Polyelektrolyt mit hoher Ladungsdichte wird mit mittleren Molmassen von 3000 bis 100000 g/mol angeboten. Die Synthese erfolgt durch radikalisch initiierte Polymerisation des Monomers Diallyl-dimethyl-ammoniumchlorid.

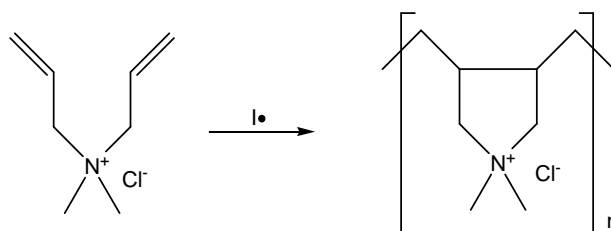


Abbildung 13-1: Strukturformel von Polyquat®

Polyquat kann mit verschiedenen mittleren Molmassen und ggf. Zusätzen wie Aluminiumoxid geliefert werden. Es handelt sich um gelb gefärbte, zähflüssige, wässrige Mischungen mit einem Massenanteil von 20-40 % (w/w).

Die Partikelgrößenbestimmung der Polyquat-Proben mittels PCS lieferte kein Ergebnis, da Polyquat wasserlöslich ist. Auch höher konzentrierte PQ-Lösungen konnten nicht bestimmt werden, da die Viskosität des Materials zu hoch ist. Aus diesem Grund wurde lediglich der praktische Einsatz als Säulenmaterial in Verbindung mit dem sulfonierten Trägermaterial untersucht.

Es gibt prinzipiell zwei Möglichkeiten, Polykationen und sulfoniertes Trägermaterial miteinander zu vereinen. Man kann den Latex außerhalb der Säule fixieren, indem man die beiden Komponenten vor dem Packen mischt. Oder man packt zunächst eine Säule aus dem sulfonierten Trägermaterial und fördert anschließend die Latexsuspension durch den Säulenkörper. Beide Möglichkeiten wurden an sulfonierten PS-DVB-Materialien durchgeführt.

Beladen von Grundmaterial mit PQ innerhalb der Säule

Da die Viskosität der reinen PQ-Lösungen zu hoch ist, um sie mit einer HPLC-Pumpe durch eine gepackte Säule zu fördern, wurde 1 mL des PQ in 100 mL Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit einer HPLC Pumpe bei einer Flussrate von 1 mL/min durch eine mit dem sulfonierten Grundmaterial S101201 gepackte Säule gefördert. Dabei wurde das Eluat stets in die Eluentenflasche zurückgeführt und somit ein zirkulierendes System errichtet. Die PQ-Lösung wurde 18 h im Kreislauf durch die Säule gepumpt. Dabei wurde ein Anstieg des Säulenstaudrucks um ca. 0.5 MPa beobachtet. Anschließend wurde die Säule 4 h bei einer Flussrate von 1 mL/min mit Wasser gespült, um überschüssiges PQ zu entfernen. Danach wurde die Säule an einem Ionenchromatographen charakterisiert und die Kapazität der Säule bestimmt.

Mischen von Grundmaterial und PQ außerhalb der Säule

Hierzu wurden 25 mL des PQ mit 25 mL Wasser versetzt und mit einer Suspension von 2 g S291101 in 20 mL Wasser gemischt. Nach einer Rührdauer von 30 min wurde das Material filtriert und in eine Säule gepackt.

Tabelle 13-1: Tabellarischer Überblick von PQ-Säulen

Säule	Ident _{PQ}	Mischmodus	V _{PQ} :V _{H₂O}	N _{Cl} [Tp/m]	Q [μEq/Säule]
S291101	PQ 40U50	außerhalb	1:1	10186	4
S101201a	PQ 40U50	innerhalb	1:100	17974	4
S101201b	PQ 40U10	innerhalb	1:100	n.b.	n.n.
PQ240102	PQ 40U50	innerhalb	1:100	n.b.	n.n.
S250902	PQ 40U50	innerhalb	2:100	n.b.	3

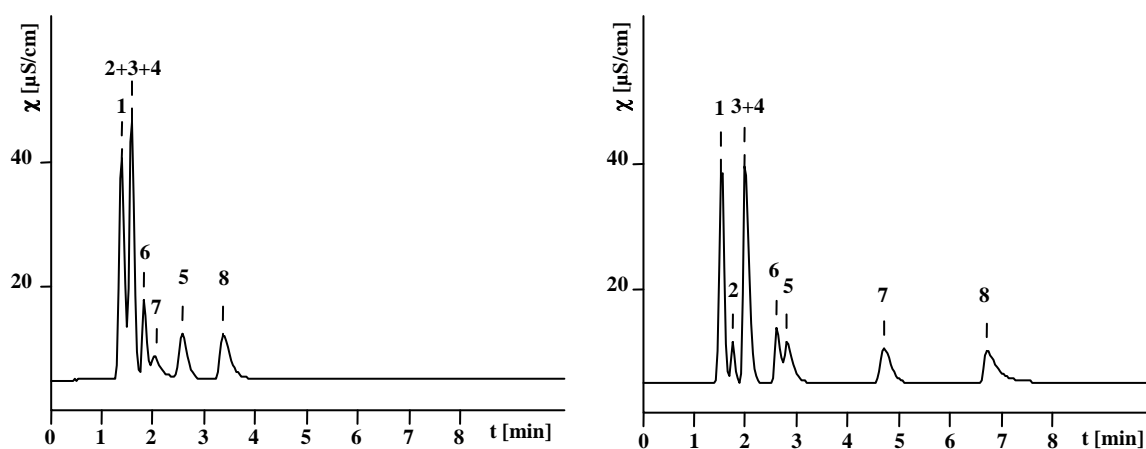


Abbildung 13-2: Chromatogramme eines Anionenstandards an den Säulen S101201a und S291102; Eluent: 1.5 mmol/L Na₂CO₃; v_s: 20 μL; T: 25 °C; 1=Fluorid, 2=Bromat, 3=Chlorid, 4=Nitrit, 5=Bromid, 6=Nitrat, 7=Phosphat, 8=Sulfat (jeweils 10 mg/L)

Beide Säulen besitzen vergleichbare Austauschkapazitäten sowie nahezu identische Trennleistungen. Für die Trennung des 8-Anionen-Gemisches sind die erreichten Kapazitäten jedoch zu gering. Selbst mit einem niedrig konzentrierten Eluent werden nur sehr kurze Retentionszeiten für alle Analyten erreicht. Die Kapazität konnte weder durch Erhöhung der PQ-Konzentration während des Mischens, noch durch wiederholtes Beladen mit PQ-Lösung gesteigert werden.

Ein signifikanter Einfluss der mittleren Molmasse des PQ-Produktes auf die Trenncharakteristik der Säulen konnte nicht beobachtet werden.

Da es sich bei den PQ-Materialien um lineare, nicht quervernetzte Strukturen handelt, legen sich die Polykationen auf die Oberfläche des sulfonierten Grundmaterials. Dadurch wird der größte Teil der kationischen Anionenaustauschergruppen durch die große Anzahl von Sulfonatgruppen am Trägermaterial kompensiert. Für den Anionenaustausch stehen dann nur noch wenige funktionelle Gruppen zur Verfügung. Die selbst synthetisierten Latices aus Styrol- beziehungsweise Methacrylat-Derivaten sind wesentlich größer und durch den Einsatz von Quervernetzern behalten diese ihre sphärische Form. Koordiniert ein funktionalisiertes Latexteilchen an das Trägermaterial, wird ein Teil der Ladung kompensiert. Da sich die vom Trägermaterial abgewandte Seite des Latexpartikels in ausreichend großer Entfernung befindet, werden diese nicht von den Sulfonatgruppen blockiert und stehen somit für die Chromatographie zur Verfügung.

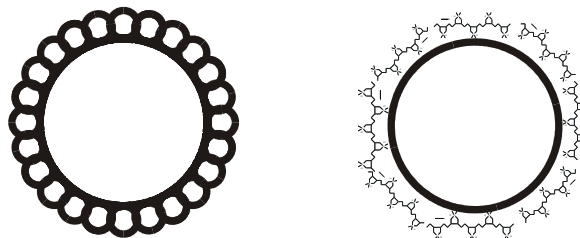


Abbildung 13-3: Vergleichende Abbildung zwischen agglomerierten Ionenaustauschern mit quervernetzten Latexpartikeln (links) und linearen Polykationen (rechts).

Dieser Abschnitt konnte zeigen, dass man mit Materialien, die ursprünglich nicht zum Einsatz in der Ionenchromatographie konzipiert wurden, prinzipiell Säulen für die Anionentrennung herstellen kann. Hieran wird die zentrale Stellung des Trägermaterials deutlich: Existiert ein Trägermaterial, welches den Anforderungen der Chromatographie genügt, können unterschiedliche Materialien auf der Oberfläche fixiert werden, woraus sich ein großer Entwicklungsspielraum für neue Säulenmaterialien ergibt.

Die mit PQ hergestellten Säulen eignen sich nicht für die Trennung von anorganischen Anionen. Sie haben jedoch das Potential für einige Spezialanwendungen als Trennsäule verwendet zu werden. In Abschnitt 14.5 wird gezeigt, wie diese Materialien zur quantitativen Analyse von Citrat und Perchlorat eingesetzt werden können.

14 Einsatzgebiete ausgewählter IC-Säulen

Um die praktische Bedeutung der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten stationären Phasen hervorzuheben, sollen in diesem Abschnitt einige Applikationen für diese Materialien vorgestellt werden. Die Anwendungen sind nicht validiert und auf eine genaue Bestimmung der Nachweisgrenze sowie statistische Tests wurde verzichtet. Sie dienen dazu, die Einsatzmöglichkeiten der entwickelten stationären Phasen zu veranschaulichen.

14.1 Schnelle Trennung von Chlorid, Nitrat und Sulfat

Im Rahmen des Anorganisch-Analytischen-Grundpraktikums im Chemiestudiengang der Universität Marburg müssen die Studenten ein Anionengemisch trennen und quantitativ bestimmen. Da eine große Zahl von Studenten an diesem Praktikum teilnimmt und nur begrenzte Zeit für diesen Versuch zur Verfügung steht, war es Ziel eine Methode zur schnellen Trennung der oben genannten Anionen zu entwickeln. Dazu wurde die Eluentenkonzentration angepasst und die Zusammensetzung variiert, bis die drei Signale innerhalb von 5 min getrennt werden konnten. Durch den Zusatz von Perchlorsäure im Eluenten wurde die Symmetrie des Nitrat-Signals verbessert.

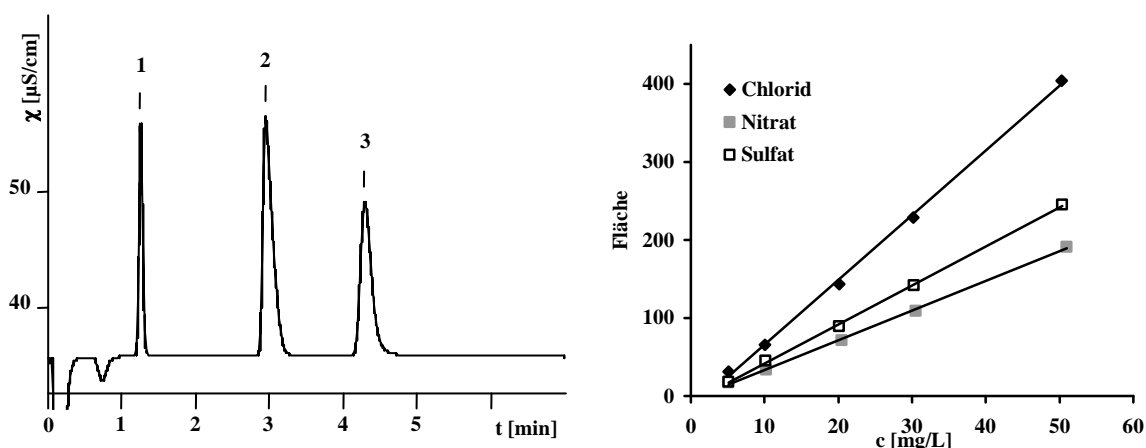


Abbildung 14-1: Anionentrennung an der Latexsäule L180101: Eluent: 4.5 mmol/L Na_2CO_3 , 15 mmol/L NaHCO_3 , 0.01 mmol/L HClO_4 ; Flussrate: 1.5 mL/min; v_s : 20 μL ; T: 25 °C; 1=Chlorid, 2=Nitrat, 3=Sulfat

Die Kalibrierung erfolgte für alle drei Anionen in einem Bereich von 5 bis 50 mg/L. Die Laufzeit konnte nicht weiter reduziert werden, da der Säulensuppressor sonst nicht ausreichend regeneriert wird. Mit einem Membran- oder elektrochemisch regenerierten Suppressor sind prinzipiell noch schnellere Trennungen möglich.

14.2 Quantitative Analyse von 7 anorganischen Anionen

Studenten im Analytischen Fortgeschrittenenpraktikum setzten die VBC-DVB-Latexsäule L040403 zur Trennung von 7 anorganischen Anionen ein.

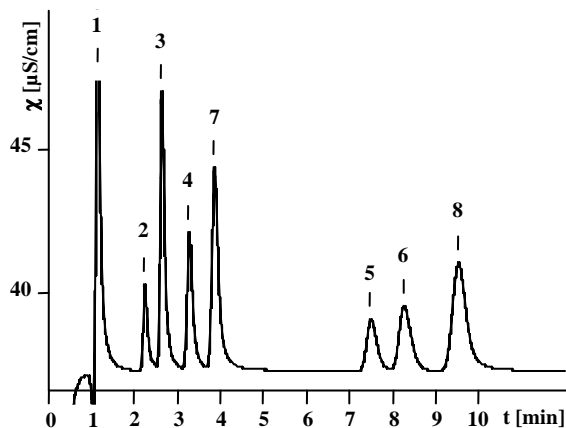


Abbildung 14-2: Trennung von 8 Anionen an VBC-DVB Latexsäule L040403; Eluent: 15 mmol/L NaHCO_3 , 7.5 mmol/L Na_2CO_3 , 0.01 mmol/L HClO_4 ; Flussrate: 1.5 mL/min; v_s : 20 μL ; T: 25 °C; 1=Fluorid, 2=Bromat, 3=Chlorid, 4=Nitrit, 5=Bromid, 6=Nitrat, 7=Phosphat, 8=Sulfat

Man erkennt, dass alle Probenkomponenten schnell und mit ausreichend hoher Auflösung innerhalb von ca. 10 min getrennt werden.

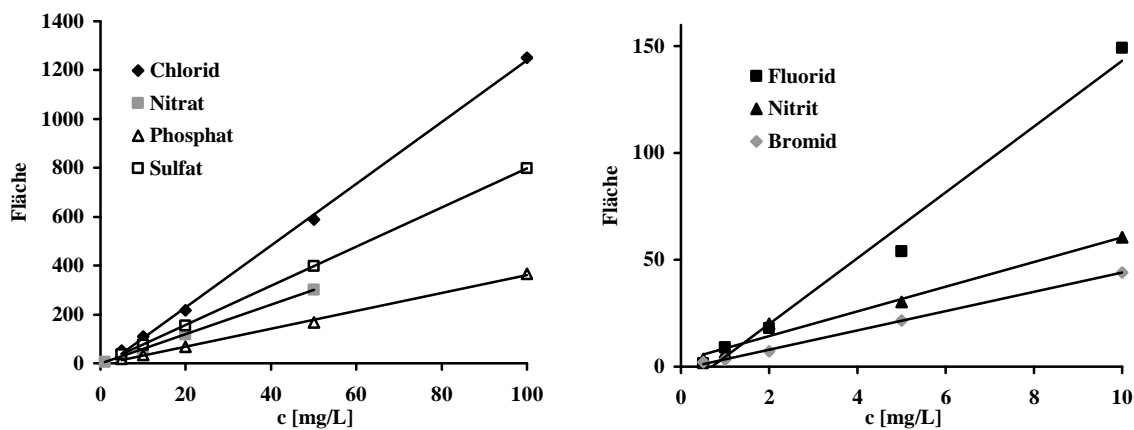


Abbildung 14-3: Kalibrierung von 7 Anionen in Bereichen von 5 bis 100 (links) und von 1 bis 10 mg/L (rechts)

Die Kalibrierung von Fluorid zeigt, dass es hier zu Problemen kommt, da das Signal nicht vom Totzeitsignal aufgelöst ist. Abhilfe schafft die Verwendung eines weniger konzentrierten Eluenten, wodurch aber die Laufzeit für ein Chromatogramm verlängert wird.

14.3 Bestimmung von Fluorid

Bessere Fluorid-Kalibrationen als in Abbildung 14-3 sind durch den Einsatz von Methacrylat-Latexsäulen möglich. Abbildung 14-4 enthält eine vergleichende Gegenüberstellung von Fluoridkalibrationen im Bereich von 0.1 bis 8.0 mg/L an drei unterschiedlichen Säulentypen.

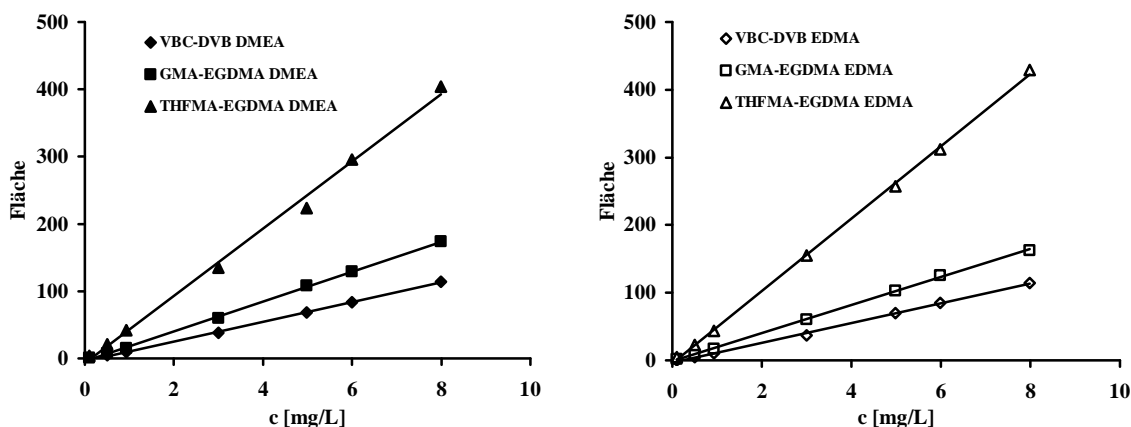


Abbildung 14-4: Vergleichende Darstellung von Fluorid-Kalibrationen an unterschiedlichen Säulentypen.

Tabelle 14-1: Verwendete Eluenten und Flussraten

Säule	L040303	M201103	TL120204	L060303	M191103	TL050304a
Typ	VBC-DVB	GMA-EGDMA	THFMA-EGDMA	VBC-DVB	GMA-EGDMA	THFMA-EGDMA
Amin	DMEA	DMEA	DMEA	EDMA	EDMA	EDMA
Eluent	7.5 mM Na ₂ CO ₃	7.5 mM Na ₂ CO ₃	7.5 mM Na ₂ CO ₃	7.5 mM Na ₂ CO ₃	7.5 mM Na ₂ CO ₃	1.5 mM Na ₂ CO ₃
Flow [mL/min]	1.0	0.7	0.5	1.0	0.7	0.4
R _{F,H2O}	0.59	0.81	2.56	0.59	0.89	1.19

Die unterschiedlichen Steigungen der Kalibrierfunktionen kommen durch die verwendeten Flussraten zustande. Die Gegenwart weiterer Probenkomponenten würde eine Kalibrierung an der VBC-DVB- und an den meisten GMA-EGDMA-Phasen, aufgrund der Koelution des Fluorids mit dem Totzeitsignal, problematisch gestalten. Die hohe Auflösung des Fluorids und des Wassersignals an den THFMA-Phasen prädestiniert diesen Säulentyp für diese Fragestellung (siehe Säulenvergleich Abschnitt 12).

14.4 Bestimmung von Bromat in chloridhaltiger Matrix

Die Limitierung für die ionenchromatographische Bestimmung von Bromat stellt bei den meisten stationären Phasen die unzureichende Auflösung zum Chlorid dar. Bei hohen Anteilen von Chlorid können kleinere Bromatmengen nicht mehr detektiert werden. Da die hergestellten Säulen teilweise starke Unterschiede in der Auflösung dieser beiden Signale aufweisen, soll dieses Experiment zeigen, welche Säule sich am besten für die Bromatanalyse eignet. Dazu wurden Bromatmengen von 0,05 bis 5,0 mg/L neben einer Matrix aus 500 mg/L Chlorid auf verschiedene Säulentypen injiziert und miteinander verglichen.

Die Eluenten und Flussraten sind aus Tabelle 14-1 zu entnehmen.

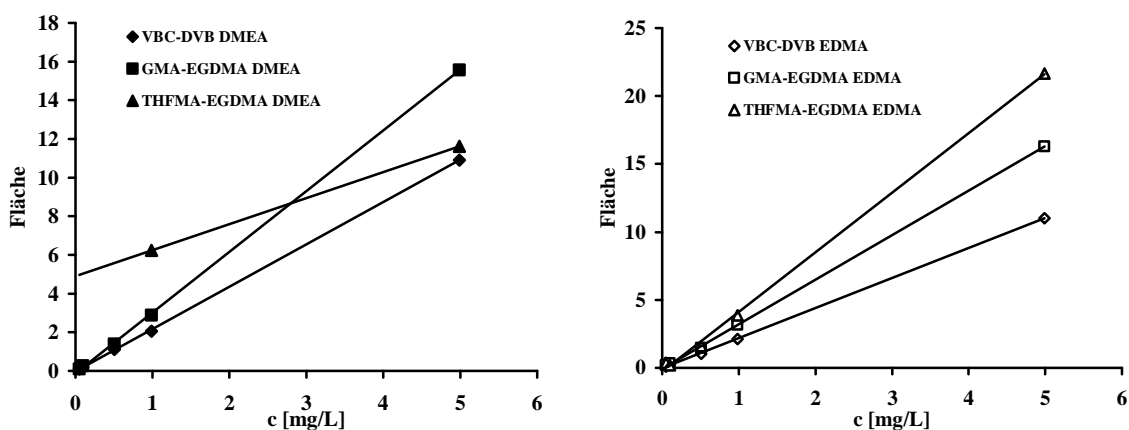


Abbildung 14-5: Vergleichende Darstellung der Bromat-Kalibrationen von 0,05 bis 5,0 mg/L neben 500 mg/L Chlorid an unterschiedlichen Säulentypen.

In Abschnitt 12.2.4 wurde für die mit EDMA funktionalisierte GMA-EGDMA-Säule die höchste Auflösung für Chlorid und Bromat bestimmt, weshalb sich diese Säule am besten für diese Trennung eignet.

Für die mit DMEA funktionalisierte THFMA-EGDMA-Säule war die Auflösung nicht hoch genug, um die beiden Peaks basisliniengetrennt aufzulösen. Aus diesem Grund erhielt man die unschöne Kalibriergerade.

14.5 Bestimmung von Citrat an einer Polyquat®-Säule (PQ-Säule)

Die in Abschnitt 13 vorgestellten PQ-Säulen zeigten nur geringe Retention für anorganische Anionen. Im Folgenden wird dargestellt, wie man das organische Citrat Anion quantitativ mit dieser Säule bestimmen kann. Die Analyse von Citrat spielt eine wichtige Rolle in medizinisch-biologischen Fragestellungen ^[124].

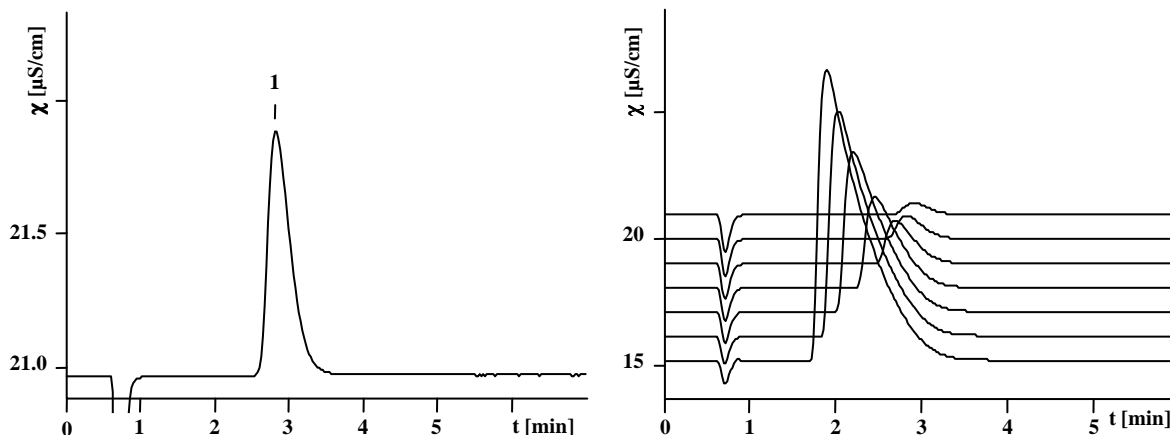


Abbildung 14-6: Chromatogramm einer Citrat Standardlösung $c=20$ mg/L an Säule S101202a (links); Überlagerung der Chromatogramme von $c=10$ mg/L bis $c=400$ mg/L Citrat (rechts)

Abbildung 14-6-links zeigt ein Chromatogramm eines 20 mg/L Citrat Standards. Der Peak zeigt leichtes Tailing. Bei Konzentrationen über 50 mg/L kommt es zu Überladungseffekten (Abbildung 14-6-rechts): Die Retentionszeit verkürzt sich, da der Analyt sich selbst eluiert. Da aber im vorliegenden Fall keine Störung eines anderen Anions vorliegt, kann man dieses Verhalten tolerieren.

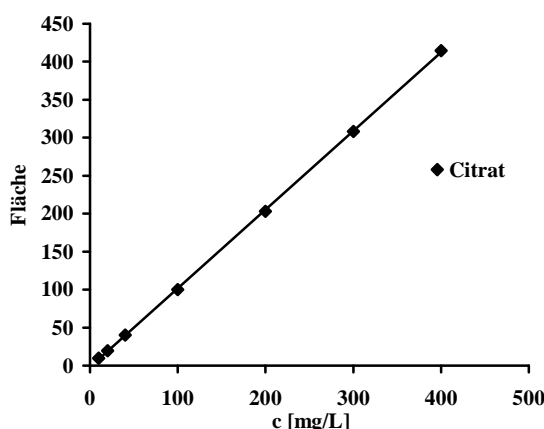


Abbildung 14-7: Citrat-Kalibration im Bereich von $c=10$ mg/L bis $c=400$ mg/L; Eluent: 7.5 mmol/L Na_2CO_3 ; Flussrate: 1.5 ml/min

Die Kalibration erfolgte von 10 mg/L bis 400 mg/L Citrat. Man erkennt, dass trotz Überladungseffekten über einen weiten Bereich Linearität gegeben ist.

14.6 Bestimmung von Perchlorat an einer PQ-Säule

Der Analyse von Perchlorat kommt eine hohe Bedeutung zu, da dieses Anion in der Nähe von ehemaligen oder noch aktiven Rüstungsbetrieben für die Sprengstoffherstellung zu finden ist. Es steht in Verdacht irreversible Gesundheitsschäden schon in niedrigen Konzentrationen hervorzurufen ^[125]. Die Nachweisgrenze für die ionenchromatographische Bestimmung von Perchlorat liegt bei 0.15 µg/L in matrixfreien Proben ^[126]. Diese wird nur durch eine vorgeschaltete Probenanreicherung erzielt. Kopplungsmethoden, wie LC-MS-MS ermöglichen sogar Nachweisgrenzen von 0.05 µg/L ^[127].

Das Perchlorat-Anion eluiert auf den meisten IC-Phasen erst nach langer Retentionszeit und zeigt dadurch starke Bandenverbreiterung. Außerdem entstehen starke Wechselwirkungen zwischen dem stark polarisierbaren Anion und der aromatenhaltigen stationären Phase. Dies macht sich durch ausgeprägtes Peak tailing bemerkbar.

Ziel dieses Experiments war es eine Methode zu entwickeln, die auch ohne vorgeschaltete Probenanreicherung den von der EPA-Methode angegebenen Nachweisgrenzen genügt.

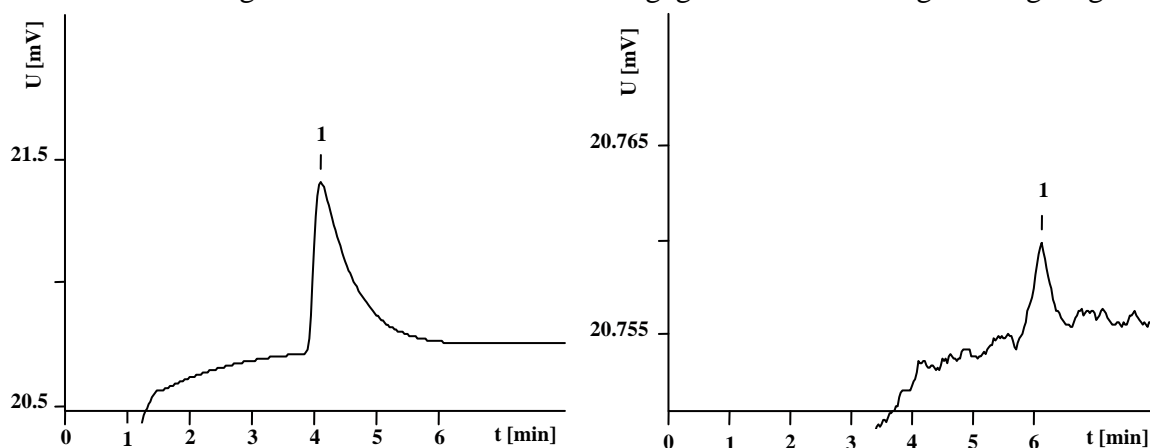


Abbildung 14-8: Chromatogramm einer Perchlorat Standardlösung $c=10$ mg/L (links) $c=10$ µg/L (rechts) an Säule S S101202a, v_s : 2000 µL, Detektor: 752 (Metrohm); 1=Perchlorat

Bei einer Konzentration von unter 10 µg/L konnte kein Signal mehr detektiert werden. Die Nachweisgrenze liegt somit noch weit über den angestrebten Werten. Man erkennt an der verkürzten Retentionszeit, dass auch hier Überladungseffekte die Trennung beeinflussen.

Man versuchte durch den Einsatz von Thiocyanat als Eluentenzusatz die Symmetrie des Perchlorat-Signals zu steigern und so die Nachweisgrenze herabzusetzen. Das Thiocyanat Anion verhält sich wie das Perchlorat als weiches Anion. Somit sind die Sekundärwechselwirkungen an diesem Anion möglich, was sich positiv auf die Signalform des Perchlorats ausübt.

Die Symmetrie des Signals konnte auf diesen Weg gesteigert werden. Durch die Verwendung des Eluentenzusatzes wurde jedoch die Grundleitfähigkeit soweit erhöht, dass eine drastische Erhöhung der Nachweisgrenze zu verzeichnen war.

Die stationäre Phase eignet sich prinzipiell zur Analyse von Perchlorat. In dem getesteten System erreicht man aber nicht eine dem Stand der Technik entsprechende Nachweisgrenze.

14.7 Elementspeziestrennung von Bromid, Bromat, Iodid und Iodat durch Kopplung mit ICP-MS

Die Halogenide Bromid und Iodid und die Oxohalogenide Bromat und Iodat haben in den letzten Jahren eine besondere Stellung bei der Analyse von Wasserproben eingenommen. Trinkwasser aus dem öffentlichen Leitungssystem unterliegt strengen Anforderungen in der Qualitätskontrolle. Um mikrobiologische Verunreinigungen zu beseitigen wird Trinkwasser desinfiziert. Bisher wurde dafür weitgehend Chlor verwendet. Aufgrund der Bildung von unerwünschten Chlorierungs-Nebenprodukten und des örtlich auftretenden Chlorgeruchs sowie -geschmacks, wird die Desinfizierung von Trinkwasser vielerorts auf Ozon umgestellt. Unter bestimmten Bedingungen kann bei der Ozonierung des Wassers darin enthaltenes Bromid zu Bromat oxidiert werden. Öffentliches Interesse an diesem Anion besteht, seitdem Bromat von der International Agency on Research on Cancer (IARC) als Klasse 2B Carcinogen eingestuft wurde^[128]. Vom Europäischen Rat wurde eine obere Grenze von 10 µg/L Bromat im Trinkwasser festgelegt^[129]. Aus diesem Grund sind Analyseverfahren mit einer Nachweisgrenze von 2.5 µg/L oder niedriger erforderlich.

Ein hoher Iodidanteil in Trinkwasser kann dazu führen, dass elementares Iod gebildet wird, welches dem Wasser einen metallischen Geschmack verleiht^[130]. Trinkwasserhersteller überführen deshalb Iodid in geschmacks- und geruchsloses Iodat, beispielsweise durch Ozonierung.

Die chromatographische Trennung der angesprochenen Analyten innerhalb eines Laufes ist an den meisten kommerziell erhältlichen Säulen schwierig. Iodid zeigt starke Wechselwirkungen mit oberflächenfunktionalisierten PS-DVB Phasen. Das Anion wird durch sekundäre Wechselwirkungen stark an der Phase retardiert und eluiert, wenn überhaupt, als ausgeprägt unsymmetrischer Peak, was zu Lasten der Nachweisgrenze geht.

Eine Trennung und Detektion betreffender Anionen kann durch den Einsatz einer Latexsäule in Kombination mit einem Element-selektiven Detektor erfolgen. Mit Hilfe von ICP-MS können Bromat und Iodat Anionen analysiert werden, ohne dass sie chromatographisch aufgelöst sein müssen.

Abbildung 14-9 zeigt ein Chromatogramm der vier Analyten auf einer DEMA-funktionalisierten VBC-DVB Latexsäule (L051202_DEMA) mit ICP-MS Detektion auf den Massespuren ⁷⁹Br und ¹²⁷I.

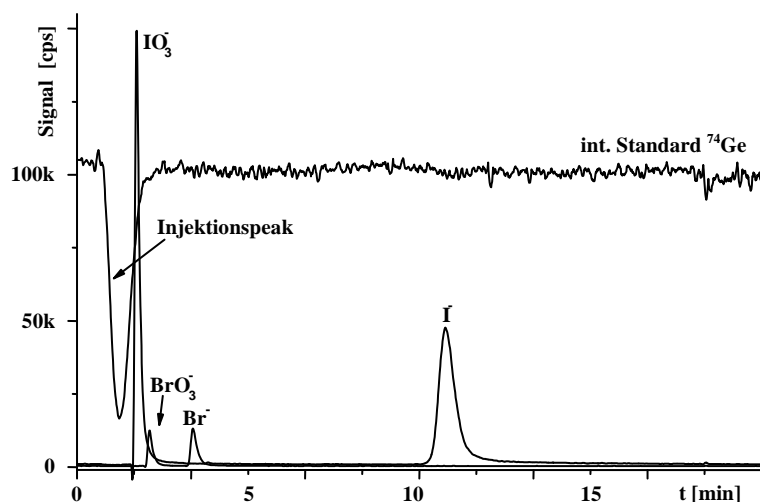


Abbildung 14-9: Chromatogramm der Anionen Iodat, Bromat, Bromid und Iodid (jeweils $10 \mu\text{g L}^{-1}$) an Latexsäule L051202_DEMA mit ICP-MS-Detektion, Probenschleife: $585 \mu\text{L}$, Eluent: $30 \text{ mmol/L NH}_4\text{NO}_3$, pH 7.1, interner Standard: $15 \mu\text{g/L Ge}^{[131]}$

Durch Verwendung von ^{74}Ge als internem Standard können schnelle, semiquantitative Analysen der betreffenden Anionen durchgeführt werden, da das Verhältnis von Analyt zu Germanium über einen langen Zeitraum hinweg, weitgehend konstant bleibt. Germanium eignet sich weiterhin hervorragend als interner Standard, da es als GeO_2 nicht-ionisch vorliegt und nicht an Ionenaustauschprozessen teilnimmt und Ge eine ähnliche Molmasse wie die Analyten aufweist ^[131].

14.8 Trennung von Zuckern

Neben der Trennung von klassischen anorganischen Anionen ist es möglich, Mono-, Di- und Polysaccharide sowie Zuckeralkohole mittels Ionenchromatographie zu trennen. Durch den Einsatz stark basischer Hydroxid-Eluenten können Zucker deprotoniert und als Zucker-Anion an Anionenaustauschern retardiert werden. Die Detektion erfolgt empfindlich und selektiv mit einem amperometrischen Detektor.

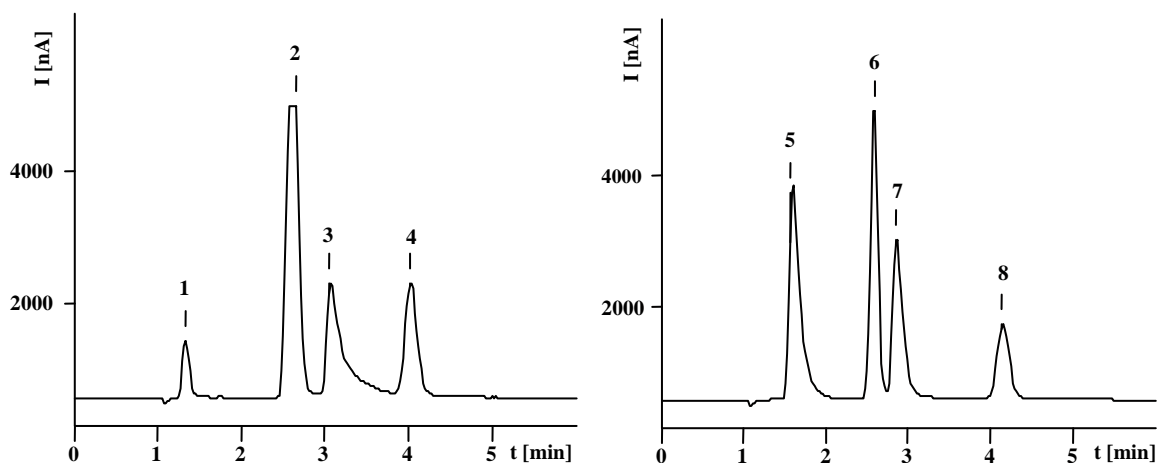


Abbildung 14-10: Trennung von 8 Anionen an VBC-DVB Latexsäule L120202; funktionelle Gruppe: EDMA; Eluent: 100 mmol/L NaOH, 1=Inositol, 2=Glucose+Xylose, 3=Lactose+Ribose, 4=Sacchrose, 5=Sorbitol, 6=Galactose, 7=Fructose, 8=Saccharose; ^[132]

Die eingesetzte Latexsäule zeichnet sich durch ihre höheren Trennleistungen im Vergleich zu den gängigen oberflächenfunktionalisierten Säulen aus ^[132].

Eine Trennung von Zuckern mit EDMA-funktionalisiertem Latex ist möglich, wenn die Probe eine einfache Komponentenzusammensetzung enthält. Es kommt durch die niedrige Kapazität der Säule zu nur schwacher Retention der Analyten, wodurch die Trennung auf einfache Probenzusammensetzungen beschränkt ist. Abhilfe kann die Verlängerung der Trennstrecke durch Verwendung größerer Säulenkörper schaffen.

15 Experimenteller Teil

15.1 Verwendete Chemikalien und Reagenzien

Bezeichnung	Summenformel/ Abkürzung	Qualität	Bezugsquelle
2-Hydroxypropylmethacrylat	HPMA	>97 %	Röhm
33 % Bromwasserstoff in Eisessig	HBr in HOAc	pract.	Fluka
4-Vinylbenzylchlorid (>90%) stab.	VBC stab.	techn.	Fluka
Aceton	-	rein	Uni-Marburg zCL
Airvol 805 Polyvinylalkohol	-	95 %	Air Products
Azoisobutyronitril	AIBN	purum	Fluka
Berol 09 nichtionisches Tensid	-	100 %	Akzo Nobel
Dinatriumhydrogenphosphat	Na ₂ HPO ₄	p.A.	Uni-Marburg zCL
Divinylbenzol (55%)	DVB	techn.	Aldrich
Ethanol	EtOH	rein	Uni-Marburg zCL
Ethylenglycoldimethacrylat	EGDMA	>98 %	Röhm
Glycidylmethacrylat	GMA	purum	Fluka
Kaliumchlorid	KCl	p.A.	Roth
Kaliumperoxodisulfat	K ₂ S ₂ O ₈	p.A.	Merck
N,N-Dimethylethanolamin	DMEA	zur Synthese	Merck
N,N-Dimethylethylamin	EDMA	zur Synthese	Merck
Natriumbromat	NaBrO ₃	p.A.	Fluka
Natriumbromid	NaBr	p.A.	Riedel-de-Haën
Natriumcarbonat	Na ₂ CO ₃	p.A.	Grüssing
Natriumchlorid	NaCl	p.A.	Riedel-de-Haën
Natriumdodecylsulfat	SDS	purum	Fluka
Natriumfluorid	NaF	p.A.	Riedel-de-Haën
Natriumhydrogencarbonat	NaHCO ₃	p.A.	Riedel-de-Haën
Natriumhydroxid	NaOH	p.A.	Fluka
Natriumnitrat	NaNO ₃	p.A.	Grüssing
Natriumnitrit	NaNO ₂	p.A.	Serva
Natriumsulfat	Na ₂ SO ₄	p.A.	Merck
N-Methyl-diethanolamin	DEMA	pract.	Fluka
Perchlorsäure (70 %)	HClO ₄	p.A.	Riedel-de-Haën
Salpetersäure 65 %	HNO ₃ (aq)	p.A.	Riedel-de-Haën
Salzsäure (37 %)	HCl _(aq)	p.A.	Riedel-de-Haën
Schwefelsäure (98 %)	H ₂ SO ₄	p.A.	Riedel-de-Haën
Tetrahydrofurfurylmethacrylat	THFMA	>98 %	Röhm

Bezeichnung	Summenformel/ Abkürzung	Qualität	Bezugsquelle
Triethanolamin	TEA	pract.	Fluka
Triethylamin	TEtA	p.a.	Fluka
Trimethylamin 45 % in H ₂ O	TMA _(aq)	purum	Fluka
Tripopylamin	TPA	>99 %	Aldrich
Vinyl-benzylchlorid (70% m , 30 % p)	VBC	purum	Fluka
Wasser	H ₂ O	reinst	Millipore

15.2 Anionenstandards und Eluenten

Standardlösungen von 8 anorganischen Anionen (Fluorid, Chlorid, Bromid, Bromat, Nitrit, Nitrat, Sulfat, Phosphat) wurden mit einer Konzentration von 1000 mg/L aus den Salzen in p.a. Qualität und Reinstwasser (Millipore®) hergestellt. Für die Charakterisierung der Trennsäulen wurden die Standardlösungen volumetrisch auf eine Konzentration von 10 mg/L verdünnt.

Eluenten wurden aus Reinstwasser (Millipore®) und Natriumcarbonat bzw. Natriumhydrogencarbonat in p.a. Qualität hergestellt. Vor dem Einsatz im Ionenchromatographen wurde die Eluenten 15 min im Ultraschallbad entgast.

15.3 Emulsionspolymerisation von Styrol- und Methacrylat-Derivaten

Nachfolgend sind Synthesevorschriften für die angewendeten Reaktionen beschrieben. Da in vielen Abschnitten dieser Arbeit Parameter in diesen Reaktionen variiert wurden, stellen die Mengenangaben lediglich exemplarische Größen dar.

15.3.1 VBC-DVB-Latexsynthese

In ein mit Rückflusskühler und Schutzgaseinleitung versehenes, thermostatisierbares Reaktorgefäß mit einem Volumen von 250 mL werden 20 mL Reinstwasser vorgelegt und 30 min unter Rühren mit Schutzgas gespült. Das Schutzgaseinleitungsrohr wird anschließend aus dem Wasser gezogen, sodass das Schutzgas weiterhin den darüber liegenden Gasraum ausfüllt. Es werden 0.1 g des Emulgators Natriumdodecylsulfat (SDS) sowie 0.01 g Na₂CO₃ zugesetzt. Der Reaktor wird auf 36 °C temperiert und man wartet, bis sich der Reaktorinhalt vollständig gelöst hat. Von den eisgekühlten Monomeren werden 2.35 g VBC und 0.15 g DVB eingewogen und miteinander gemischt. Nach der Überführung der Monomermischung in das Reaktionsgefäß wird durch Rückwaage die exakte Monomermenge bestimmt. Nachdem die Monomermischung 5 min gerührt wurde, gibt man 0.80 g des Initiators K₂S₂O₈ als Feststoff oder in Form einer entgasten wässrigen Lösung zu. Die Mischung wird bei einer Temperatur von 36 °C 18 h lang bei einer Drehzahl von 500 U/min gerührt. Anschließend wird auf 0 °C abgekühlt und das Produkt in ein Schraubdeckelgefäß überführt. Die Lagerung erfolgt bei 4 °C.

15.3.2 GMA-EGDMA-Latexsynthese

In ein mit Rückflusskühler und Schutzgaseinleitung versehenes, thermostatisierbares Reaktorgefäß mit einem Volumen von 250 mL werden 20 mL Reinstwasser vorgelegt und 30 min unter Rühren mit Schutzgas gespült. Das Schutzgaseinleitungsrohr wird anschließend aus dem Wasser gezogen, sodass das Schutzgas weiterhin den darüber liegenden Gasraum ausfüllt. Es werden 0.1 g des Emulgators Natriumdodecylsulfat (SDS) hinzugefügt. Der Reaktor wird auf 36 °C temperiert und man wartet, bis sich der Reaktorinhalt vollständig gelöst hat. Von den eisgekühlten Monomeren werden 4.50 g GMA und 0.50 g EGDMA eingewogen und miteinander gemischt. Nach der Überführung der Monomermischung in das Reaktionsgefäß wird durch Rückwaage die exakte Monomermenge bestimmt. Nachdem die Monomermischung 5 min gerührt wurde, gibt man 0.80 g des Initiators $K_2S_2O_8$ als Feststoff oder in Form einer entgasten wässrigen Lösung zu. Die Mischung wird bei einer Temperatur von 36 °C 18 h lang mit einer Drehzahl von 500 U/min gerührt. Anschließend wird auf 0 °C abgekühlt und das Produkt in ein Schraubdeckelgefäß überführt. Die Lagerung erfolgt bei 4 °C.

15.3.3 THFMA-EGDMA-Latexsynthese

Die Synthese erfolgt analog zur GMA-EGDMA-Latexherstellung.

15.3.4 HPMA Latexsynthese

In ein mit Rückflusskühler und Schutzgaseinleitung versehenes, thermostatisierbares Reaktorgefäß mit einem Volumen von 250 mL werden 20 mL Reinstwasser vorgelegt und 30 min unter Rühren mit Schutzgas gespült. Das Schutzgaseinleitungsrohr wird anschließend aus dem Wasser gezogen, sodass das Schutzgas weiterhin den darüber liegenden Gasraum ausfüllt. Es werden 0.03 g des Emulgators SDS und 0.10 g des Polyvinylalkohols Airvol 805 zugesetzt. Der Reaktor wird auf 50 °C temperiert und man wartet, bis sich der Reaktorinhalt vollständig gelöst hat. Es werden 1.50 g HPMA eingewogen. Nach der Überführung der Monomermischung in das Reaktionsgefäß wird durch Rückwaage die exakte Monomermenge bestimmt. Nachdem die Monomermischung 5 min gerührt wurde, gibt man 0.05 g des Initiators AIBN zu. Die Mischung wird bei einer Temperatur von 50 °C 2 h lang bei einer Drehzahl von 500 U/min gerührt. Anschließend wird auf 0 °C abgekühlt und das Produkt in ein Schraubdeckelgefäß überführt. Die Lagerung erfolgt bei 4 °C.

15.4 Funktionalisierungsreaktionen

15.4.1 Sulfonierung von PS-DVB Polymer

In einem 250 mL Rundkolben werden 8 g des trockenen PS-DVB Grundpolymers mit 50 mL konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Der Kolben wird verschlossen und kräftig geschüttelt, woraufhin sich der Feststoff rotbraun färbt. Die Mischung wird 4 h lang bei einer Temperatur von 60 °C in einem Ultraschallbad behandelt. Der Verschlussstopfen wird zuvor durch ein

Absaugstück ersetzt, um entstehende Dämpfe in den Abzug leiten zu können. Nach jeweils 30 min wird der Kolbeninhalt erneut aufgeschüttelt.

Anschließend wird die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt und langsam unter Rühren in 100 mL eisgekühlte 9 mol/L Schwefelsäure gegeben. Die Suspension wird über eine D3 oder D4 Filterplatte filtriert. Dabei werden die Rückstände im Reaktionsgefäß und im Becherglas mit 3 mol/L Salzsäure auf den Filterkuchen, welcher nun dunkel violett gefärbt ist, überführt. Der gesamte Rückstand wird mit 120 mL 3 mol/L Salzsäure in ein 250 mL Becherglas gegeben und 15 min im Ultraschallbad behandelt. Danach wird erneut filtriert und der Rückstand in 120 mL 1 mol/L Natronlauge aufgeschlämmt. Der Filterkuchen besitzt zu diesem Zeitpunkt eine gelb-braune Färbung. Um den Kationenaustauscher in die H^+ Form zu überführen, wird der Rückstand mit 1 mol/L Salzsäure gewaschen, bis die violette Färbung eintritt. Anschließend wäscht man mit 40 mL Reinstwasser, um überschüssige Säure vom Polymer zu entfernen. Im letzten Aufarbeitungsschritt wird das Polymer in 120 mL Ethanol dispergiert und erneut 15 min im Ultraschallbad behandelt. Nach dem Filtrieren wird mit 40 mL Reinstwasser der Großteil des organischen Lösungsmittels entfernt.

Der Rückstand wird einen Tag an der Luft und bis zur Gewichtskonstanz im Exsikkator getrocknet.

15.4.2 Nukleophile Substitution einer Hydroxygruppe durch Brom an HPMA-Latex

In einem 100 mL Dreihalskolben werden 10 mL des Latex unter Eiskühlung tropfenweise mit 10 mL 33 % HBr in Eisessig-Lösung versetzt und bei 60 °C über eine Dauer von 18 h gerührt. Die Mischung wird anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

15.4.3 Tetrahydrofurfurylringöffnung mit Bromwasserstoffsäure

Die Funktionalisierung wird analog zur Substitution einer Hydroxygruppe mit HBr in HOAc durchgeführt.

15.4.4 Aminierung von VBC-DVB-Latex, GMA-EGDMA-Latex und halogeniertem MA-Latex

Eine Mischung bestehend aus 15 mL des VBC-DVB Latex und 30 mL des Amins wird 18 h bei 80 °C in einem 100 mL Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler gerührt. Setzt man EDMA oder TMA ein, beträgt die Reaktionstemperatur nur 50 °C.

Bei halogenierten MA-Latices (HPMA und THFMA Latex nach Umsetzung mit HBr in HOAc) muss zuvor überschüssige Säure aus der Halogenierungsreaktion durch entsprechend größere Aminmengen neutralisiert werden. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Produkt mit 75 mL Reinstwasser versetzt und 15 min im Ultraschallbad behandelt. Die Lagerung erfolgt bei Raumtemperatur

15.5 Packen von Trennsäulen für die Ionenchromatographie

Die Herstellung der Trennsäulen erfolgt im „downward-packing“-Modus, bei dem sich das Slurryreservoir oberhalb des PEEK-Säulenkörpers befindet^[133].

In einem 250 mL Erlenmeyerkolben werden 2 g des Ionenaustauschers eingewogen und 20 mL Reinstwasser sowie 0.4 g Natriumcarbonat hinzugefügt. Der Erlenmeyerkolben wird mit einem Kunststoffstopfen verschlossen und bei Raumtemperatur 15 min in ein Ultraschallbad gestellt.

Währenddessen bereitet man die in Abbildung 15-1 dargestellte Apparatur für den Packvorgang vor.

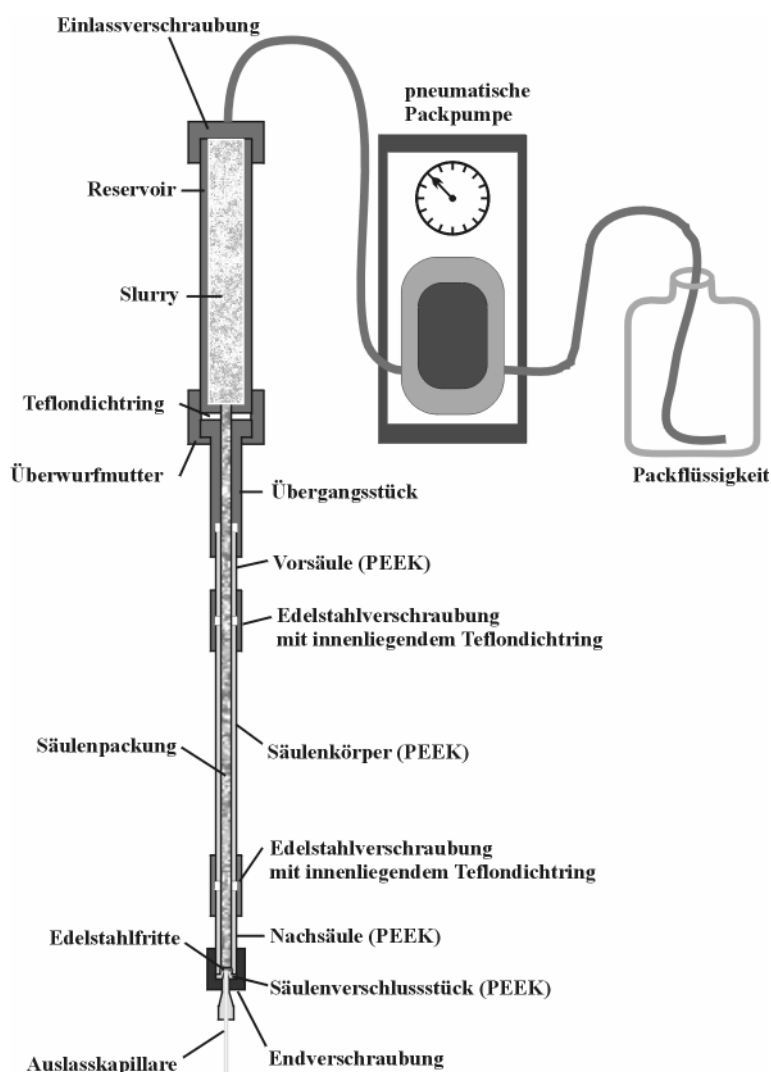


Abbildung 15-1: Aufbau der eingesetzten Säulenpackapparatur

Die Packapparatur wird mit Packflüssigkeit gefüllt und mit dem Pumpensystem über die Einlassverschraubung verbunden. Zum Spülen werden 150 mL der Packflüssigkeit durch den Aufbau gepumpt.

Nach dem Verschließen des Auslaufs mit einem Säulenstopfen wird die Einlassverschraubung geöffnet und die im Reservoir befindliche Packflüssigkeit bis auf die Höhe des Übergangsstücks mit einer Spritze abgesaugt. Dann wird die Apparatur mit dem dispergierten Ionenaustauscher beschickt. Restvolumen im Reservoir wird mit Reinstwasser bis zur Oberkante aufgefüllt und anschließend die Einlassverschraubung wieder aufgeschraubt.

Der Säulenstopfen wird durch die Auslasskapillare ausgetauscht und an der Pumpe der gewünschte Packdruck eingestellt. Die Edelstahlfritte am Ende der Apparatur sorgt dafür, dass die Polymerpartikel zu einem dichten Bett gepackt werden. Der Packvorgang gilt als abgeschlossen, wenn mindestens 150 mL unter der Auslasskapillare aufgefangen wurden.

Danach wird der angelegte Druck abgelassen und der Säulenkörper aus der Apparatur geschraubt. Die in Abbildung 15-1 dargestellten Vor- und Nachsäulen dienen dazu, die beste Homogenität der Packung im Säulenkörper zu erhalten.

Überschüssiges Material wird mit einem passgenauen Schaber entfernt. Die stationären Phase wird mit HDPE (High-Density-Polyethylene)-Fritten im Säulenkörper bedeckt und mit einem Teflondichtring fixiert. Die Säule wird an beiden Enden mit einem Abschlussstück und einer Kunststoff-Verschraubung verschlossen.

Vor dem Betrieb in einem Ionenchromatographen müssen die Säulen mindestens 4 h im Eluenten einlaufen. Anderenfalls besteht die Gefahr, dass überschüssiger Latex aus der Säule eluiert und das Detektorsystem, insbesondere Säulensuppressoren, beschädigt.

15.6 Kapazitätsbestimmung

15.6.1 Verdrängungsverfahren im Säulenkörper

Zur Bestimmung der Austauschkapazität werden mit einer HPLC-Pumpe 60 mL 0.1 mol/L Kaliumchloridlösung durch die zu bestimmende Säule gefördert und somit alle zugänglichen Austauschplätze mit Chlorid-Ionen belegt. Überschüssiges Chlorid wird mit 100 mL Reinstwasser von der stationären Phase gespült. Danach wird das an den Austauschergruppen haftende Chlorid mit 75 mL einer 0.2 mol/L Natriumnitratlösung verdrängt. Das Eluat wird in einem separaten Gefäß aufgefangen.


Nachdem man das Eluat mit 1 mL 30%iger HNO_3 Lösung angesäuert hat, wird der Chloridgehalt über potentiometrische Titration bestimmt. Dazu werden eine Silber-Elektrode und eine Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode in die gerührte Lösung getaucht. Die Probe wird mit 0.05 mol/L AgNO_3 Lösung titriert und der Endpunkt potentiometrisch bestimmt.

15.6.2 Batch-Verfahren

Ist der Staudruck einer Säule so hoch, dass sie nicht mit dem Verdrängungsverfahren charakterisiert werden kann, gibt es die Möglichkeit die Kapazität der stationären Phase im ungepackten Zustand zu bestimmen. Dazu muss das Material getrocknet werden. Eine definierte Menge wird in die Chloridform überführt, mit Wasser gewaschen und dann nach dem Zusatz von 0.5 g Natriumnitrat mit 0.05 mol/L AgNO_3 Lösung titriert.

Analog wird bei der Kapazitätsbestimmung von sulfoniertem Grundmaterial vorgegangen. Man titriert in diesem Fall gegen NaOH, nachdem man den Austauscher in die H^+ Form überführt hat.

15.7 Eingesetzte Geräte

HPLC-Pumpe (Kapazitätsbestimmung):	HPLC Pump 64; Knauer
Titrationen:	785 DMP Titrino; Metrohm
Ionenchromatographie:	761 Compact IC; Metrohm 732 Detektor; Metrohm
Probengeber:	766 IC Sample Processor; Metrohm
Säulenkörper:	100 mm x 4 mm (PEEK); Metrohm
Packpumpe:	“Air Driven Fluid Pump”; Haskel
Photonenkorrelationspektrometer:	N4 Plus Particle Sizer; Coulter
Messparameter:	Diluent: Water Viscosity: 1.002 centipoise Refractive Index: 1.333 Angle: 90° (screening) 23°, 30.1°, 62.6°, 90° (size distribution) Time: automatic
Coulter-Counter-Verfahren:	Multisizer 3; Beckman-Coulter
Polymerisationsreaktoren 250 mL:	
	
	Abbildung 15-2: verwendete Glasmantelreaktoren
Rührwerke:	RCT basic, IKA
Umwälzthermostat:	E100; Lauda

16 Zusammenfassung und Ausblick

Der aus zwei Komponenten bestehende Aufbau von agglomerierten Ionenaustauschern ermöglicht es an vielen Stellen Modifizierungen durchzuführen, die zu neuen trennleistungsstarken Säulen führen.

Die durchgeführten Untersuchungen dienen als Einstieg der Arbeitsgruppe Seubert in das Gebiet der agglomerierten Ionenaustauscher und bilden die Basis, um neue, effizientere stationäre Phasen für die Anionenchromatographie zu entwickeln. Die Erschließung von Zusammenhängen zwischen Herstellungsparametern und Trenncharakteristika der Säulen sollen es ermöglichen, in Zukunft maßgeschneiderte stationäre Phasen für unterschiedliche Trennprobleme anzufertigen.

Das Grundmaterial kann als Fundament aller durchgeführten Experimente bezeichnet werden. Die Sulfonierung eines hochquervernetzten PS-DVB-Harzes mit konzentrierter Schwefelsäure bei moderater Temperatur und Ultraschall lieferte Kationenaustauscherharze mit Austauschkapazitäten von ca. 2.0 mEq/g Polymer. Neben der Austauschkapazität konnte durch Licht- und Elektronenmikroskopaufnahmen, sowie den Einsatz des Coulter-Counter-Verfahrens eine umfangreiche Charakterisierung der Materialien durchgeführt werden. Auf diese Weise wurde eine gute Reproduzierbarkeit der Sulfonierungsreaktion festgestellt. Trotz des aggressiven Einsatzes von konzentrierter Schwefelsäure als Reagenz und die Unterstützung durch Ultraschall blieb das Polymerharz chemisch und mechanisch stabil.

Mit Hilfe der angewendeten Verfahren konnte die Entfernung von Agglomeraten durch Sieben des Materials verfolgt werden. Der Einsatz von konventionellen Analysensieben ermöglichte es, Partikel mit einem Durchmesser von $>20 \mu\text{m}$ größtenteils auszuschließen, was mit einer signifikanten Trennleistungssteigerung der daraus hergestellten Trennsäulen einherging.

Der Hauptteil dieser Arbeit stellt die Synthese von funktionellen Latices dar, die zusammen mit dem sulfonierten Grundmaterial neue agglomerierte Ionenaustauscher ergeben.

Die üblichen Probleme bei der Charakterisierung von Polymeren, wie Unlöslichkeit, Inhomogenität etc. werden bei Latices bedingt durch den Herstellungsprozess zusätzlich erschwert. Die Polymerpartikel befinden sich nach der Emulsionspolymerisation in wässriger Umgebung, die unter anderem Monomerreste, Salze, Emulgator- und Initiatorreste sowie Nebenprodukte enthält.

Zur Bestimmung der Latexpartikelgröße hat sich die PCS bewährt, die für alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Latexchargen eingesetzt wurde. Sie bedarf keiner aufwendigen Probenvorbereitung und toleriert die im Latex befindlichen Begleitstoffe.

Ergänzend wurden ausgewählte Latexchargen mit einem Rasterelektronenmikroskop abgebildet. Hierfür wurde die Latexprobe durch Dialyse gereinigt und anschließend auf einem Silizium-Waferplättchen eingedampft. Die erhaltenen REM-Aufnahmen waren von guter Qualität und stimmten gut mit den Ergebnissen der PCS überein.

Die angewendeten Partikelanalysetechniken waren bei allen durchgeführten Experimenten von großer Bedeutung. Die Herstellung der stationären Phasen ohne Charakterisierung der Zwischenprodukte hätte einem Blindflug entsprochen, an dessen Ende die fertige Trennsäule steht.

Grundlage für die Latexsynthese stellte eine veröffentlichte Vorschrift dar. Davon ausgehend wurden kritische Verfahrensparameter der Emulsionspolymerisation des VBC-DVB-Monomersystems untersucht.

Als Reaktionsgefäß wurde ein temperierter Glasmantelreaktor ausgewählt, da hiermit die mittleren Partikeldurchmesser des Latex am besten reproduziert werden konnten. Die Rührerdrehzahl hatte in einem Bereich von 400 bis 600 U/min keinen nennenswerten Einfluss auf die Größe der Latexpartikel. Das System reagierte jedoch empfindlich bei höheren Drehzahlen, was sich in Form einer unerwünschten Ansammlung von Polymerisat am Rührer bemerkbar machte. Man vermutet, dass die hohen Scheerkräfte im direkten Umfeld des Rührers die Ursache für die Bildung des Sekundärprodukts darstellen. Zu niedrige Drehzahlen führten hingegen zu unvollständigen Stoffumsatz ausgelöst durch Phasenseparation.

Der Einfluss einzelner Reaktionskomponenten wurde untersucht, indem die Konzentrationen des eingesetzten Emulgators, Initiators und des Salzes systematisch variiert wurden. Hierbei konnten Übereinstimmungen mit der Smith-Ewart-Theorie in Bezug auf die Abhängigkeiten des Partikeldurchmessers von der eingesetzten Initiator- und Emulgatormenge gefunden werden. Durch eine Erhöhung der Initiator- und Emulgatormenge werden die Latexpartikel kleiner. Somit verhält sich das VBC-DVB-System ähnlich wie die Emulsionspolymerisation von Styrol. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit kontrolliert Latices mit unterschiedlicher Größe herzustellen.

Die Funktionalisierung des VBC-DVB-Latex erfolgte durch die nukleophile Substitution des Chlors am VBC durch ein Reihe tertiärer Amine. Der Funktionalisierungsgrad wurde auf zwei Wegen bestimmt. Eine Elementaranalyse des Latex wurde durchgeführt, indem man den Feststoff durch ein organisches Lösungsmittel ausfällt und trocknet. Zusätzlich bestimmte man die Austauschkapazität durch potentiometrische Titration. Aus den Ergebnissen konnte eine Ausbeute von ca. 50 % für die Funktionalisierungsreaktion berechnet werden.

Die Etablierung von funktionellen Ammoniumgruppen am Latex ging mit einer Erhöhung des mittleren Partikeldurchmessers um 100 bis 200 % einher. Der gelartige Latex vergrößerte nach der Aminierung sein Volumen, da der Latex durch die funktionellen Gruppen an Hydrophilie gewinnt und mehr Wasser in das Polymer eingelagert werden kann.

Die umfangreiche Untersuchung des VBC-DVB-Systems diente als Basis für die Synthese von Methacrylat-Latices. Die Latexsynthese wurde auf drei Methacrylat-Monomere übertragen. Als präfunktionelle Gruppen kamen ein reaktives Epoxid (GMA) oder cyclischer Ether (THFMA) sowie Hydroxygruppen (2-HPMA) zum Einsatz. Ein Dimethacrylat (EGDMA) wurde als Quervernetzer eingesetzt.

Mit GMA und THFMA gelang es durch eine VBC-DVB-analoge Synthese, Latices mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 120 bzw. 70 nm herzustellen.

Die Aminierung des GMA-EGDMA-Latex erfolgte unkompliziert durch die nukleophile Ringöffnung des Epoxids mit einem tertiären Amin.

Durch eine zweistufige Reaktionsfolge war ebenso die Funktionalisierung des THFMA-EGDMA-Latex möglich: In einem ersten Schritt wurde der cyclische Ether mit HBr in Eisessig geöffnet. Im zweiten Schritt wurde Brom durch ein tertiäres Amin substituiert.

Weitaus schwieriger gestaltete sich die Synthese des HPMa-Latex. Die gute Wasserlöslichkeit dieses Monomers erforderte den Einsatz einer Hilfssubstanz in Form eines Polyvinylalkohols und des wasserunlöslichen Initiators AIBN, um monodisperse Latexpartikel mit einem Durchmesser von ca. 200 nm zu erhalten. Leider gelang es nicht den qualitativ hochwertigen Latex durch eine Halogenierung und anschließende Aminierung zu funktionalisieren.

Wichtiger Bestandteil dieser Arbeit war es, jeden synthetisierten Latextyp durch das Packen einer Trennsäule in Hinblick auf seine Trenncharakteristik zu untersuchen.

Den agglomerierten Ionenaustauscher erhielt man auf einfachem Wege, indem der Latex mit einer Suspension des Trägermaterials gemischt und anschließend filtriert wurde. Der Rückstand wurde zu Trennsäulen gepackt und die Trenncharakteristik am Ionenchromatographen durch Injektion von acht anorganischen Anionen aufgezeichnet. An VBC-DVB-Latexsäulen konnte gezeigt werden, dass es einen linearen Zusammenhang zwischen der Säulenaustauschkapazität und dem Anteil des zugemischten Latex gibt. Der lineare Bereich wird nach oben durch die maximale Anzahl von Latexpartikeln begrenzt, die auf einem Trägermaterialteilchen fixiert werden können sowie durch den Staudruck der Säule.

Besonders aufmerksam wurden die Latexsäulen in Hinblick auf den Einfluss des verwendeten Latextyps sowie der funktionellen Gruppe beobachtet.

Die VBC-DVB-Latexsäulen überzeugen durch ihre hohe Trennleistung von bis zu 80000 Tp/m für das Chlorid-Anion und die gute Auflösung für fast alle Analyten. Lediglich Fluorid erfährt zu wenig Retention und eluiert gemeinsam mit dem Totzeitsignal. Das Bromid- und Nitrat-Signal zeigt an diesen Phasen ausgeprägtes Peak tailing, hervorgerufen durch sekundäre Wechselwirkungen mit dem aromatischen Grundgerüst der stationären Phase und dementsprechend niedrigere Trennleistung. Es konnte gezeigt werden, dass die Peaksymmetrie mit der Polarität der funktionellen Gruppe abnimmt. Des Weiteren wird die Selektivität des Phosphats stark von der Art des eingesetztenamins beeinflusst: Mit steigender Zahl von Hydroxygruppen am quartären Ammonium-Ion nimmt die relative Retention des Phosphats zu. Die Retention für die polarisierbaren Anionen Bromid und Nitrat nimmt aufgrund deren lipophilen Charakters mit steigender Polarität der funktionellen Gruppe signifikant ab.

GMA-EGDMA-Latexsäulen zeichnen sich durch gute Trennleistungen und hohe Signalsymmetrien auch für die polarisierbaren Anionen aus. Sie konnten jedoch aufgrund des

hohen Staudrucks (bis zu 20 MPa) nur bei niedrigen Flussraten (0.5 bis 0.7 mL/min) betrieben werden. Als Ursache hierfür sind Latexagglomerate zu nennen, die zur Verstopfung der Säulenpackung führen. Mit EDMA als funktioneller Gruppe kann Fluorid vom Totzeitsignal ansatzweise aufgelöst werden und eine Trennleistung von über 60000 Tp/m für Chlorid erreicht werden. Bemerkenswert ist der Einfluss des Anteils der Alkylreste in Bezug auf die relative Retention der polarisierbaren Anionen und der mehrfach geladenen Anionen. Bromid und Nitrat werden stärker an Phasen mit hohem Alkylanteil der funktionellen Gruppe retardiert, während die mehrfach geladenen Anionen früher eluieren.

THFMA-EGDMA-Latices lieferten nur nach der Aminierung mit EDMA und DMEA Säulen mit ausreichend hoher Kapazität. Diese Materialien zeichnen sich vor allem durch ihr hohes Auflösungsvermögen des Fluorid- und Totzeitsignals aus. Des Weiteren erhielt man, mit Ausnahme des Fluorids, sehr symmetrische Signale für alle Anionen mit nahezu identischen Trennleistungen von ca. 30000 Tp/m. Ausschlaggebend hierfür ist die Kombination eines polaren Monomers mit der Etablierung von funktionellen Gruppen mit einem relativ langkettigem Spacer, wodurch sekundäre Wechselwirkungen mit der stationären Phase reduziert werden.

Die These, dass durch den Einsatz aromatenfreier Monomere die Trennleistung und Peaksymmetrie der leicht polarisierbaren Anionen gesteigert werden kann, ist somit für Latexsäulen bestätigt. Es ist festzuhalten, dass die Trenncharakteristik maßgeblich von der Art des Latex und von der funktionellen Gruppe abhängig ist. Die Art des Grundkörpers entscheidet hingegen nicht unmittelbar über die Trenncharakteristik der Säule.

Mit der Synthese des THFMA-EGDMA-Latexsäulentyps wurde das Ziel erreicht, einen trennleistungsstarken, agglomerierten Ionenaustauscher mit hoher Signalsymmetrie und ausreichend hoher Auflösung für Fluorid und das Totzeitsignal herzustellen.

Ebenso wie GMA-EGDMA-Latexsäulen konnten die THFMA-EGDMA-Latexsäulen jedoch nur bei hohem Druck und niedriger Flussrate betrieben werden. Latexagglomerate stellen grundsätzlich ein großes Problem für die Herstellung aller Latexsäulen dar. Es ist deshalb von besonderer Wichtigkeit, den funktionalisierten Latex agglomeratfrei vorliegen zu haben, bevor man ihn mit dem Trägermaterial mischt.

Die Qualität des Latex bestimmt nicht nur die Trennleistung der Phase sowie die Reproduzierbarkeit für deren Herstellung, sie hat auch maßgebend Einfluss auf die Lebensdauer der Säule. Eine Langzeituntersuchung zeigte eine hohe Stabilität für VBC-DVB-Phasen, welche bei moderatem Druck betrieben werden konnten. Die Methacrylat-Säulen zeigten nach ca. 2000 min Laufzeit ausgeprägte Trennleistungsverluste, die auf mechanische Schädigungen durch den hohen Staudruck zurückzuführen sind. Ein signifikanter Retentionsverlust war bei keiner der getesteten Säulen zu beobachten, sodass ein chemischer Abbau der stationären Phasen ausgeschlossen werden kann.

Ein einfacher Weg für die Herstellung eines neuen agglomerierten Ionenaustauschers mit geringer Kapazität wurde vollzogen, indem ein kommerziell erhältliches Polykation auf das

Trägermaterial fixiert wurde. Aufgrund des linearen Aufbaus des Polykations wurde ein großer Teil der funktionellen Gruppen durch die Sulfonatgruppen des Trägermaterials blockiert, sodass diese nicht mehr für den Ionenaustausch zur Verfügung standen. Die Phase wurde zur Analyse von Citrat eingesetzt und zeigte oberhalb einer Konzentration von 20 mg/L Citrat Überladungseffekte.

Für viele Säulentypen konnten Einsatzgebiete gefunden werden, die sich von der klassischen Anionentrennung, über die Zuckeranalyse bis hin zur Elementspeziestrennung erstrecken.

Die durchgeführten Experimente eröffnen Perspektiven, die in Zukunft Gegenstand für eine Vielzahl von Untersuchungen sein können.

Zunächst ist eine Optimierung der hergestellten Methacrylat-Phasen in Bezug auf deren Stabilität erstrebenswert. Agglomerate stellten bis zum Schluss dieser Arbeit ein Problem dar, welches durch den Einsatz eines leistungsstarken Ultraschallhomogenisators gelöst werden kann. Gelingt es, GMA- und THFMA-Latices agglomeratarm herzustellen, sollte es möglich sein, Säulen mit niedrigerem Staudruck herzustellen, was deren Lebensdauer drastisch verlängern würde. Nebenbei sollte so eine Trennleistungs- und Reproduzierbarkeitssteigerung möglich sein.

Viel versprechend ist außerdem die Entwicklung einer geeigneten Funktionalisierung des hergestellten HPMA-Latex, da sich dieser Säulentyp gut in die Reihe der untersuchten Latextypen einfügt. An einem HPMA-Hydrogel konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass es prinzipiell möglich ist, HPMA mit quartären Ammoniumgruppen auszustatten und Säulen mit äußerst symmetrischen Signalen und mäßiger Trennleistung herzustellen. Warum sich dieser Schritt nicht auf den qualitativ hochwertigen HPMA-Latex übertragen lässt, muss in Zukunft untersucht werden.

Das Spektrum agglomerierter Ionenaustauscher unterliegt einer ständigen Erweiterung, indem verschiedenste Monomere zu funktionalisierbaren Latices polymerisiert werden. Neben den Styrol- und Methacrylat-Derivaten ist die Herstellung von funktionalisierten Vinylacetat- oder Vinylalkohollatices anzustreben, um weitere aromatenfreie Latices mit dem bestehenden sulfonierten Trägermaterial zu mischen.

Eine Substanzklasse, die bisher noch keinen Einzug in die Welt der agglomerierten Ionenaustauscher gefunden hat, ist die der Polynorbornene. Für diese Substanzklasse wurden bereits Wege beschrieben, die zu Polynorbornen-Latexpartikeln führen^[134-136]. Hier ergibt sich ein Entwicklungsspielraum für neue Latexsäulentypen mit möglicherweise besonderen Trenneigenschaften.

Weiterhin sollten einfache Wege nicht aus dem Auge verloren werden, um neue agglomerierte Ionenaustauscher erzeugen zu können. Kommerziell sind eine Vielzahl von großtechnisch hergestellten Polykationen erhältlich^[137]. Diese können analog zu Polyquat auf ein sulfoniertes Substrat aufgebracht werden und möglicherweise die Lösung eines bis heute schwierigen Trennproblems darstellen.

17 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AKF	Autokorrelationsfunktion
c	Konzentration
CCD	Charge Coupled Device
d	mittlerer Partikeldurchmesser
DVB	Divinylbenzol
EVB	Ethylvinylbenzol
FFF	Feld-Fluss-Fraktionierung
Ident	Bezeichnung
k.A.	keine Angaben
LED	Licht emittierende Diode
m	Masse
MA	Methacrylat
N	Trennleistung
n.b.	nicht bestimmbar
n.n.	nicht nachweisbar
ORNM	optische Rasternahfeldmikroskopie
p	Säulenstaudruck
PBMA-PMA	Polybutylmethacrylat-Polymethylmethacrylat
PCS	Photonenkorrelationsspektroskopie
PEEK	Polyether-etherketon
PI	Polydispersitätsindex
PP	Polypropylen
PQ	Polyquat
PS	Polystyrol
Q	Austauschkapazität
R	Auflösung
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RKM	Rasterkraftfeldmikroskopie
RTM	Rastertunnelmikroskopie
SD	Standardabweichung
SEC	Größenausschlusschromatographie
t	Zeit
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
v	Rührgeschwindigkeit
V	Volumen
VBC	Vinylbenzylchlorid
zCL	zentrales Chemikalienlager
κ	Leitfähigkeit

Indices	Bedeutung
a	alt
AH	aminiertes HPMA-Latex
AL	aminiertes VBC-DVB-Latex
AM	aminiertes GMA-EGDMA-Latex
AT	aminiertes THFMA-EGDMA-Latex
ber	berechnet
Cl	Chlorid
ex	experimentell
GM	Grundmaterial
H ₂ O	Wasser
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
HL	HPMA-Latex
I	Initiator
ML	GMA-EGDMA-Latex
n	neu
P	Partikel
PQ	Polyquat
RF	Rührfisch (Magnetrührstab)
SM	sulfoniertes Grundmaterial
th	theoretisch
TL	THFMA-EGDMA-Latex
UT	Ultra-Turrax
VL	VBC-DVB-Latex
WW	Wasserwechsel

18 Literaturverzeichnis

- [1] A. Grimm, Diplomarbeit, Universität Marburg (2002)
- [2] M. Busch, Dissertation, Universität Hannover (2001)
- [3] E. Kaiser, J. Riviello, M. Rey, J. Statler, S. Heberling, *J. Chromatogr. A* **739** (1996) 71
- [4] P. E. Jackson, *Trends Anal. Chem.* **20** (6+7) (2001) 320
- [5] B. López-Ruiz, *J. Chromatogr. A* **881** (2000) 607
- [6] C. A. Lucy, *J. Chromatogr. A* **1000** (2003) 711
- [7] Showa Denko K. K., Packing Materials for Shodex Packed Columns, URL: <http://www.sdk.jp/shodex/english/da0101.htm> (2004)
- [8] L. M. Warth, J. S. Fritz, J. O. Naplaes, *J. Chromatogr.* **462** (1989) 165
- [9] M. S. Tswett, "Chromatographic Adsorption Analysis", Izd. Akad. Nauk SSSR, Moskau (1946)
- [10] D. A. Skoog, J. J. Leary, "Instrumentelle Analytik", 1. Aufl., Springer Verlag, Berlin (1992)
- [11] J. Weiss, "Ionenchromatographie", 3. Aufl., Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2001)
- [12] A. J. P. Martin, R. L. M. Synge, *Biochem. J.* **35** (1941) 1358
- [13] J. J. v. Deemter, F. J. Zuiderweg, A. J. Klinkenberg, *Chem. Eng. Sci.* **5** (1956) 271
- [14] H. Small, T. S. Stevens, W. C. Bauman, *Anal. Chem.* **47** (1975) 1801
- [15] H. Schäfer, M. Läubli, R. Dörig, "Ionenchromatographie", Monographie, Metrohm Herisau, Schweiz (1996)
- [16] N. Springer, Diplomarbeit, Universität Marburg (2003)
- [17] A. Seubert, M. Nowak, *Anal. Chim. Acta.* **359** (1998) 193
- [18] A. Seubert, *Trends Anal. Chem.* **20** (6+7) (2001) 274
- [19] P. R. Haddad, P. E. Jackson, "Ion Chromatography: Principles and Applications", 1. Aufl. *J. Chromatogr. Library*, Vol.26, Elsevier Verlag, Amsterdam (1990)
- [20] P. R. Haddad, P. E. Jackson, A. L. Heckenberg, *J. Chromatogr. A* **346** (1985) 139
- [21] M. Nowak, Dissertation, Universität Hannover (1999)

- [22] S. Holland, Diplomarbeit, Universität Marburg (2001)
- [23] J. Weiss, D. Jensen, *Anal. Bioanal. Chem.* **375** (2003) 81
- [24] Röhm GmbH & Co KG, Darmstadt, Produktbeschreibung für Methacrylat Monomere, URL: <http://www.roehm.com> (2002)
- [25] F. Hofmann, K. Delbrück, Patent Nr.: DE250690 (1912)
- [26] F. Hofmann, K. Delbrück, Patent Nr.: DE255672 (1912)
- [27] R. P. Dinsmore, Patent Nr.: US1732795 (1929)
- [28] M. Luther, C. Heuck, Patent Nr.: US1732795 (1932)
- [29] M. Luther, C. Heuck, Patent Nr.: US1860681 (1932)
- [30] H. Fikentscher, *Angew. Chem.* **51** (1938) 433
- [31] J. M. Asua, *J. Polym. Sci.* **42** (2003) 1025
- [32] J. M. G. Cowie, "Chemie und Physik der synthetischen Polymeren", Vieweg Verlag, Braunschweig (1997)
- [33] S. Briggs, F. Grieser, *Macromol.* **28** (1995) 4877
- [34] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, "Makromolekulare Chemie", Birkhäuser Verlag, Basel (1993)
- [35] B. Tieke, "Makromolekulare Chemie: eine Einführung", VCH-Verlag, Weinheim (1997)
- [36] N. P. Harkins, *J. Amer. Chem. Soc.* (69) (1947) 1428
- [37] E. Trommsdorf, H. Kohle, P. Lagally, *Makromol. Chem.* **1** (1947) 169
- [38] R. G. W. Norrish, R. R. Smith, *Makromol. Chem.* **1** (1947) 106
- [39] W. V. Smith, R. H. Ewart, *J. Phys. Sci.* **16** (1948) 592
- [40] K. Landfester, *Macromol. Rapid Commun.* **22** (2001) 596
- [41] M. Antonietti, R. Basten, S. Lohmann, *Macromol. Chem. Phys.* **196** (2) (1995) 441
- [42] F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.* **63** (1941) 1862
- [43] G. Ham, "Copolymerisation", Interscience Publishers, New York (1964)
- [44] D. C. Blackley, "Emulsion Polymerisation-Theory and Practice", Applied Science Publishers, London (1975)

- [45] J. Ugelstad, L. Söderberg, A. Berge, J. Bergström, *Nature* **303** (1983) 95
- [46] J. Ugelstad, P. C. Mork, *Adv. Coll. Inter. Sci.* **13** (1980) 101
- [47] J. Ugelstad, Patent Nr.: US4459378 (1982)
- [48] J. Ugelstad, H. R. Mfutakamba, P. C. Mork, *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.* **72** (1985) 225
- [49] J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, R. H. Ottewil, *Br. Polym. J.* **5** (1973) 347
- [50] J. W. Goodwin, Y. Chung-Li, R. H. Ottewil, *Progr. Colloid. & Polymer Sci.* **60** (1976) 136
- [51] J. Ugelstad, K. H. Kaggerud, F. K. Hansen, A. Berge, *Makromol. Chem.* **180** (1979) 737
- [52] A. Klingenberg, Diplomarbeit, Universität Hannover (1991)
- [53] C. A. Pohl, J. R. Stillian, P. E. Jackson, *J. Chromatogr. A* **789** (1997) 29
- [54] F. Vlacil, I. Vins, *J. Chromatogr. A* **391** (1987) 133
- [55] J. Hradil, M. J. Králová, M. J. Benes, *React. Funct. Polym.* **33** (1997) 263
- [56] A. Walti, *J. Amer. Chem. Soc.* **56** (1934) 2723
- [57] D. Ponten, M. Rimmasch, M. Luckas, K. G. Schmidt, *GIT Labor Fachzeitschrift* **6** (2003) 638
- [58] C. Dejung, *Bulletin, Magazin der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich* **269** (1998) 6
- [59] M. von Heimendahl, "Einführung in die Elektronenmikroskopie", Vieweg Verlag, Braunschweig (1970)
- [60] R. H. Müller, R. Schuhmann, "Teilchengrößenmessung in der Laborpraxis", Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart (1996)
- [61] M. Born, "Optik", Springer Verlag, Berlin (1965)
- [62] Coulter Corporation, Scientific Instruments Division, "N4Plus Particle Sizer User's Manual" (1994)
- [63] Quantachrome GmbH, Produktbeschreibung DT-100 Acoustic Spectrometer (2004)
- [64] L. Hagel, M. Östberg, T. Andersson, *J. Chromatogr. A* **743** (1988) 33
- [65] G. Schwedt, "Chromatographische Trennmethoden", Thieme Verlag, Stuttgart

-
- [66] V. Gerstung, Dissertation, Freie Universität Berlin (2002)
- [67] Dow Chemical Company, Produktbeschreibung "Dowex Fine Mesh Spherical Ion Exchange Resins" (2002)
- [68] H. Small, T. S. Stevens, Patent Nr.: US4101460 (1978)
- [69] H. Small, J. Inorg. Nucl. Chem. **18** (1961) 232
- [70] S. Schütze, Dissertation, Universität Marburg (2004)
- [71] R. Füßler, Dissertation, Universität Kassel (2001)
- [72] K. Köhler, Dissertation, Universität Hannover (1998)
- [73] J. Ning, F. Kong, D. Li, Y. Du, J. Chromatogr. A **793** (1998) 193
- [74] B. P. Chong, Patent Nr.: US4359537 (1982)
- [75] R. W. Slingsby, C. A. Pohl, J. J. Jagodzinski, L. P. Narayanan, M. Weitzhandler, Patent Nr.: US6248798 (2001)
- [76] Minox Siebtechnik, Offenbach, URL: <http://minox-siebtechnik.de> (2004)
- [77] Siebtechnik GmbH, Mühlheim a. d. Ruhr, URL: <http://www.siebtechnik-gmbh.de> (2004)
- [78] F. C. Smith Jr., R. C. Chang, Patent Nr.: US4119580 (1978)
- [79] H. Small, T. S. Stevens, Patent Nr.: US4252644 (1981)
- [80] T. S. Stevens, Patent Nr.: US4383047 (1983)
- [81] C. A. Pohl, Patent Nr.: US4376047 (1983)
- [82] T. S. Stevens, Patent Nr.: US4351909 (1982)
- [83] N. Schmidt, Dissertation, Universität Marburg (2004)
- [84] F. Kneule, "Rühren", DECHEMA, Frankfurt a. M. (1986)
- [85] H. G. Großmann, Fortschritte in der Verfahrenstechnik **21** (1983) 163
- [86] M. Nomura, M. Harada, W. Eguchi, S. Nagata, J. Appl. Polym. Science **16** (4) (1972) 835
- [87] Autorenkollektiv, Römpp Chemie Lexikon, CD-Version, 9. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart (1995)

- [88] D. De Wet-Roos, J. H. Knoetze, B. Corray, R. D. Sanderson, *J. Appl. Polym. Science* **71** (8) (1999) 1347
- [89] H.-B. Kim, Y. Wang, M. A. Winnik, *Polymer* **35** (8) (1994) 1779
- [90] J. S. Fritz, D. T. Gjerde, C. Pohlandt, "Ion Chromatography", 1. Aufl., Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg (1982)
- [91] K. P. C. Vollhardt, "Organische Chemie", 1. Aufl., VCH Verlag, Mannheim (1988)
- [92] T. S. Stevens, M. A. Langhorst, Patent Nr.: US4519905 (1995)
- [93] V. B. Barretto, S. S. Heberling, V. E. Summerfelt, C. A. Pohl, Patent Nr.: US5324752 (1994)
- [94] V. B. Barretto, S. S. Heberling, V. E. Summerfelt, E. Vernon, C. A. Pohl, Patent Nr.: US5532279 (1996)
- [95] B. Braun Biotech, Produktbeschreibung Labsonic M Ultraschallhomogenisator (2004)
- [96] R. W. Slingsby, C. A. Pohl, *J. Chromatogr.* **458** (1988) 241
- [97] D. T. Gjerde, J. S. Fritz, *J. Chromatogr. A* **176** (1979) 199
- [98] A. Klingenberg, A. Seubert, *J. Chromatogr. A* **804** (1/2) (1998) 63
- [99] M. Raskop, laufende Dissertation (2005)
- [100] Tokuyama-Soda, Patent Nr.: JP58185604 (1983)
- [101] Y. Inoue, Patent Nr.: JP1215804 (1989)
- [102] J. M. Guerts, P. E. Jacobs, J. G. Muijs, J. J. G. S. van Es, A. L. German, *J. Appl. Polym. Science* **61** (1) (1996) 9-19
- [103] C. A. Pohl, S. C. Papanu, W. M. Ebenhahn, Patent Nr.: EP282177 (1988)
- [104] C. A. Pohl, C. Saini, J. J. Jagodzinski, Patent Nr.: US5925253 (1999)
- [105] C. A. Pohl, C. Saini, J. J. Jagodzinski, Patent Nr.: US5936003 (1999)
- [106] M. Raskop, Diplomarbeit, Universität Marburg (2002)
- [107] R. E. Barron, J. S. Fritz, *J. Chromatogr. A* **284** (1984) 13
- [108] R. E. Barron, J. S. Fritz, *J. Chromatogr. A* **316** (1984) 201
- [109] R. M. Diamond, *J. Phys. Chem.* **67** (1963) 2513

-
- [110] R. M. Diamond, D. C. Whitney, J. Marinsky, "Ion Exchange-A Series of Advances" 1. Aufl., Marcel Dekker, New York (1966)
- [111] A. P. Full, J. E. Puig, L. U. Gron, E. W. Kaler, J. R. Minter, T. H. Mourey, J. Texter, *Macromol.* **25** (20) (1992) 5157
- [112] J. Texter, L. E. Oppenheimer, J. R. Minter, *Polym. Bull.* **27** (5) (1992) 487
- [113] A. Kampes, B. Teike, *Coll. and Polym. Sci.* **275** (12) (1997) 1136
- [114] L. M. Warth, J. S. Fritz, *J. Chrom. Sci.* **26** (1988) 630
- [115] H.-H. Chu, D.-C. Fu, *Macromol. Rapid Commun.* **19** (1998) 107
- [116] F. Gritti, G. Guichon, *J. Chromatogr. A* **1028** (1) (2004) 75-88
- [117] J. W. Dolan, *LCGC North America* **21** (7) (2003) 612
- [118] H. B. F. Dixon, *J. Chromatogr.* **24** (1) (1966) 199
- [119] Autorenkollektiv, "Organikum", 20. Aufl., Barth Verlag, Heidelberg (1996)
- [120] K. Dorfner, "Ionenaustauscher", 3. Aufl., de Gruyter Verlag, Heidelberg (1970)
- [121] T. Eickhorst, laufende Dissertation, Universität Marburg (2005)
- [122] D. Schmitz, mündliche Mitteilung (2004)
- [123] Katpol, Bitterfeld, Produktbeschreibung "Polyquat" (2002)
- [124] B. m. DeBorba, J. S. Rohrer, L. Bhattacharyya, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **36** (3) (2004) 517
- [125] U.S.E.P.A., Region 9 Perchlorate Update (Juni 1999)
- [126] Dionex, Application Note No. 134 (2004)
- [127] P. Winkler, M. Minter, J. Willey, *Anal. Chem.* **76** (2004) 469
- [128] Y. Kurokawa, A. Maekawa, M. Takahashi, Y. Hayashi, *Environ. Health Perspect.* **87** (1990) 309
- [129] European Council, Council Directive 98/83/EC (November 3rd 1998), *Official Journal of the European Communities Legislation* (32) (1998)
- [130] Y. Bichsel, U. v. Gunten, *Anal. Chem.* (71) (1999) 34
- [131] T. Eickhorst, A. Seubert, *Anal. Bioanal. Chem.* (2004)
- [132] A. Grimm, laufende Dissertation (2005)

-
- [133] T. Ebert, Diplomarbeit, Universität Gesamthochschule Kassel (1999)
- [134] V. Héroguez, M. Fontanille, Y. Gnanou, *Macromol. Symp.* **150** (2000) 269
- [135] L. Puech, E. Perez, I. Rico-Lattes, M. Bon, A. Lattes, *Coll. and Surf. A* **167** (2000) 123
- [136] S. Mecking, A. Held, F. M. Bauers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 544
- [137] Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg, Produktbeschreibung Synthofloc Flockungsmittel zur Abwasseraufbereitung, URL: <http://www.sachtleben.de/h/d/anw/0155d.html> (2004)

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: **Sven Holland**
Straße: Ringstrasse 16
PLZ/Wohnort: 35287 Amöneburg-Erfurtshausen
Geburtstag: 24.12.1976 in Gießen

Schulbildung:

08/1983 - 07/1993 Gesamtschule Ohmtal, Homberg/Ohm Realschulabschluss
08/1993 - 07/1996 Gesamtschule Kirchhain allgemeine Hochschulreife

Wehr-/Zivildienst:

01/1996-01/2002 Ersatzdienst bei der Bundesanstalt THW Ortsverband Alsfeld
Technisches Hilfswerk (THW)

Studium:

10/1996 - 09/2000 Chemiestudium Philipps-Universität Marburg
12/2000 Diplomprüfung
02/2001 - 08/2001 Diplomarbeit: Philipps-Universität Marburg
„Funktionalisierung und Charakterisierung neuer Ionenaustauscher auf Analytische Chemie
Methacrylat-Basis für die Chromatographie von Anionen“ Prof. Dr. A. Seubert
Abschluss: Diplom (Chemie)

Auslandsaufenthalt:

07/1999 - 12/1999 Studiensemester in Australien University of Queensland,
Brisbane, Australien

Beschäftigungen:

10/2001 – 06/2004 wissenschaftlicher Mitarbeiter Philipps-Universität Marburg
seit 07/2004 Angestellter Heraeus Liegenschafts und
Leiter Gefahrenabwehr / Werkschutz Facility Management
GmbH & Co KG, Hanau

Dissertation:

10/2001 – 03/2005 Promotionsthema: Philipps-Universität Marburg
„Untersuchungen zur Herstellung von Analytische Chemie
agglomerierten Anionenaustauschern Prof. Dr. A. Seubert
auf Styrol- und Methacrylat-Basis“

Erfurtshausen, den 12.02.2005

Erklärung

Ich versichere, dass ich meine Dissertation

Untersuchungen zur Herstellung von agglomerierten Anionenaustauschern auf Styrol- und Methacrylat-Basis

selbstständig, 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

Unterschrift (Vor- und Zuname)