

# Anwendung der inversen Suppression zur Bestimmung organischer Säuren

Die Bestimmung mittelschwacher und schwacher Säuren mittels Ionenausschlusschromatographie und Leitfähigkeitsdetektion ist ein bekanntes Verfahren, dessen Potential aber immer noch zu wenig genutzt wird. Die Trennung der meist organischen Säuren erfolgt an einem stark sauren Kationenaustauscher, als Eluenten dienen verdünnte starke Säuren (z.B. Schwefel- oder Perchlorsäure). Die Wassermoleküle der mobilen Phase bilden eine Hydrathülle um die Sulfonsäuregruppen der stationären Phase. Dadurch entsteht eine partiell negativ geladene Schicht, die sogenannte Donnan-Membran, die für Anionen undurchlässig ist. Die zu bestimmenden organischen Säuren liegen unter den gegebenen Bedingungen jedoch überwiegend undissoziiert vor. Sie können deshalb durch die Donnan-Membran diffundieren und mit der stationären Phase in Wechselwirkung treten. Hieraus resultiert eine Retardierung und Auftrennung der organischen Säuren abhängig von ihrer Grösse und Dissoziationskonstanten.

Mittels direkter Leitfähigkeitsdetektion misst man im Wesentlichen den deprotonierten Anteil der organischen Säuren, d.h. die Säureanionen, und zwar auf dem Leitfähigkeitshintergrund des Eluenten. Letzterer ist relativ hoch. Wie bereits erwähnt, sind die zu bestimmenden Säuren infolge ihrer geringen Säurestärke und des niedrigen pH-Werts des Eluenten nur schwach dissoziiert. Dementsprechend werden verhältnismässig kleine Peaks erhalten.

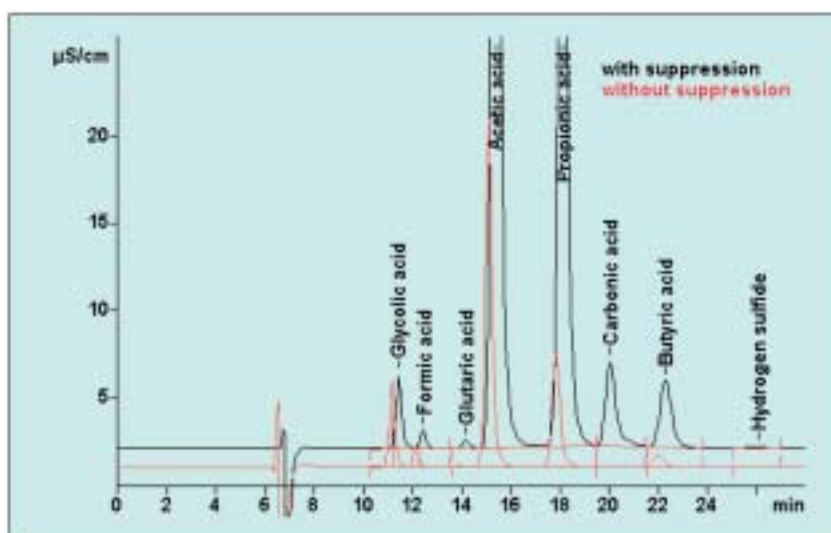
## Die Lösung: chemische Suppression

Vereinfacht dargestellt ist die chemische Suppression ein Verfahren, das die Hintergrundleitfähigkeit des Eluenten reduziert und die zu bestimmenden Komponenten in eine stärker leitende Form überführt. Für die Ionenausschlusschromatographie bedeutet dies:

Die Eluentleitfähigkeit wird reduziert, indem mittels Ionenaustausch die stark leitenden Protonen durch Kationen mit relativ geringer Leitfähigkeit (z.B.  $\text{Li}^+$ ) ersetzt werden.

Bei den organischen Säuren ergeben sich zwei gegenläufige Effekte:

Einerseits wird durch den beschriebenen Kationenaustausch der pH-Wert des Eluenten erhöht. Dies verstärkt die Dissoziation der organischen Säuren und erhöht damit die Konzentration der Ionen. Andererseits werden aber auch hier die stark leitenden Protonen durch das entsprechende Kation ersetzt.



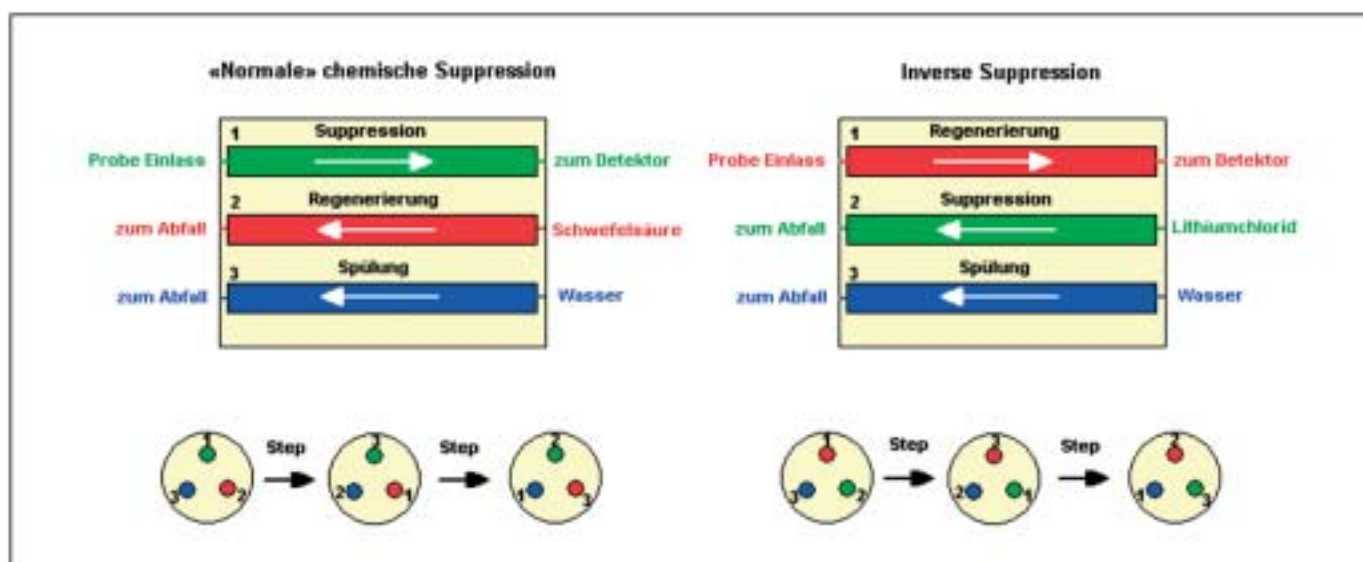
Bestimmung von Carbonsäuren mittels Ionenausschlusschromatographie und Leitfähigkeitsdetektion mit und ohne chemische Suppression (vgl. IC Application Note 0-19).

Trennsäule: Metrosep Organic Acids (6.1005.200)  
 Eluent: 0,5 mmol/L Perchlorsäure  
 Flussrate: 0,5 mL/min

Da in der Regel der erste Effekt überwiegt, nimmt die Empfindlichkeit im Vergleich zur direkten Leitfähigkeitsdetektion zu. Die Abbildung auf Seite 15 zeigt die Chromatogramme, die bei der Bestimmung von Carbonsäuren mit und ohne chemische Suppression erhalten wurden. Man erkennt deutlich, dass die meisten Säuren mit Suppression wesentlich grössere Peaks ergeben, d.h. sie lassen sich empfindlicher detektieren. Carbonat und Sulfid können nur nachgewiesen werden, wenn mit chemischer Suppression gearbeitet wird.

### Wie lässt sich die inverse Suppression realisieren?

Um es gleich vorweg zu nehmen: Für die sogenannte inverse Suppression ist kein spezieller Suppressor erforderlich. Vielmehr wird das bewährte Metrohm-Suppressor-Modul MSM eingesetzt. Die oben beschriebene Suppressionsreaktion entspricht nämlich genau der Reaktion, die in der Anionenaustauschchromatographie zur Regenerierung des Suppressors dient. Suppressions- und Regenerierungsreaktion sind in der Ionenausschlusschromatographie im Vergleich zur üblichen Betriebsweise des MSM also einfach vertauscht. Dies erklärt die Bezeichnung «inverse Suppression».



Vergleich der beiden Betriebsarten des Metrohm-Suppressor-Moduls MSM.

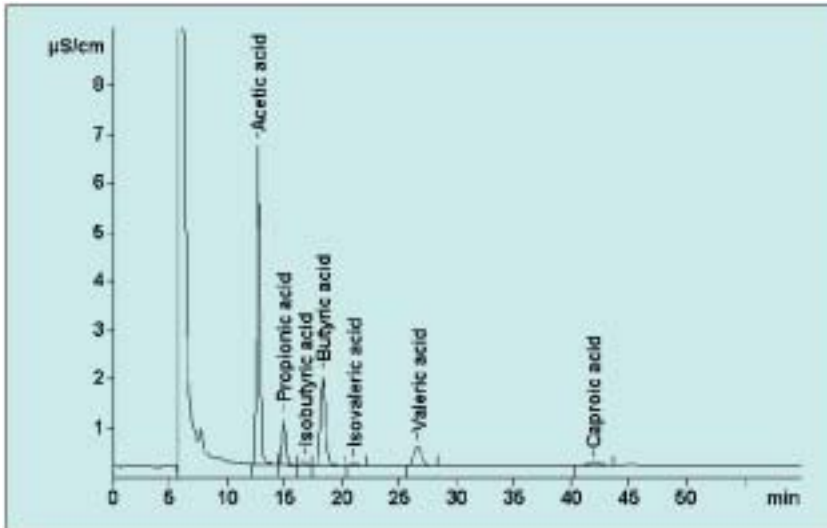
Als Eluenten können verdünnte starke Säuren wie z.B. Schwefel- oder Perchlorsäure eingesetzt werden. Um eine möglichst niedrige Hintergrundleitfähigkeit zu erzielen, wird gelegentlich auch auf eine starke organische Säure, die Heptafluorobuttersäure, zurückgegriffen. Diese ist aber relativ teuer und bringt keine wirklichen Vorteile. Die Regenerierung der Suppressoreinheiten erfolgt in der Regel mit Lithiumchlorid, wobei das Anion keinen Einfluss auf die Bestimmung hat. Es sollte deshalb dasjenige Lithiumsalz verwendet werden, das in höchster Reinheit zu einem vernünftigen Preis erhältlich ist.

### Interessante Applikationen

Bei der Bestimmung von organischen Säuren ist es vorteilhaft, wenn diese bei der Injektion bereits in protonierter Form vorliegen. Aus diesem Grund werden die Proben häufig über eine Kationenaustauscherkartusche in der H<sup>+</sup>-Form eingespritzt. Auf diese Weise werden die Probenkationen entfernt und die Probenlösungen sauer gestellt.

Im Folgenden möchten wir Ihnen kurz drei typische Anwendungen der Ionenausschlusschromatographie mit inverser Suppression vorstellen, die auch als IC Application Notes veröffentlicht wurden.

Die nachfolgende Abbildung zeigt das Chromatogramm, das bei der Analyse eines Kartoffelsaftes erhalten wurde (vgl. Application Note O-22). Dieser wurde 1 : 25 mit Reinstwasser verdünnt und über eine RP-18-Kartusche injiziert, um störende organische Komponenten zu entfernen. Im Kartoffelsaft konnten wir die folgenden sieben Carbonsäuren bestimmen: Essigsäure, Propionsäure, Isobuttersäure, Buttersäure, Isovaleriansäure, Valeriansäure und Capronsäure.



Bestimmung von sieben Carbonsäuren in einem Kartoffelsaft (vgl. IC Application Note O-22).

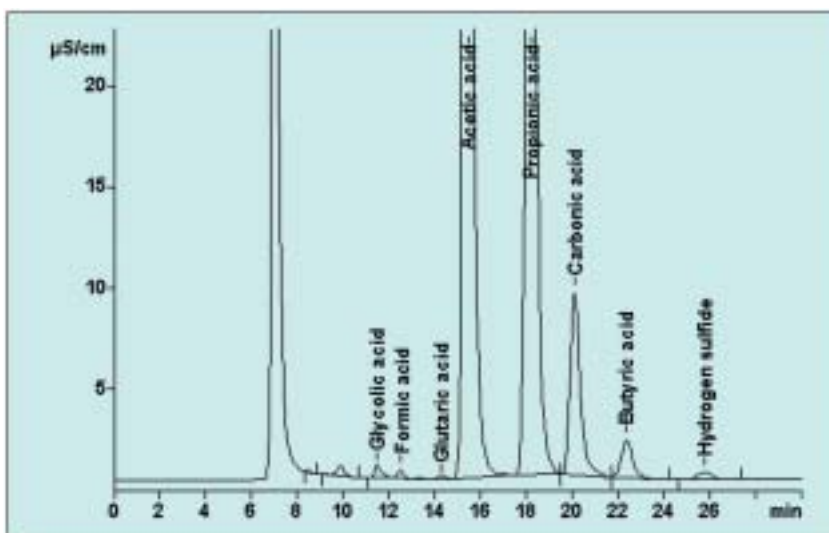
Trennsäule: Metrosep Organic Acids (6.1005.200)  
 Eluent: 0,5 mmol/L Perchlorsäure  
 Flussrate: 0,6 mL/min  
 Regeneriermittel: 10 mmol/L Lithiumchlorid

Resultate:

Essigsäure	3177 mg/L
Propionsäure	987,1 mg/L
Isobuttersäure	159,8 mg/L
Buttersäure	2917 mg/L
Isovaleriansäure	117,0 mg/L
Valeriansäure	1363 mg/L
Capronsäure	524,4 mg/L

Im Brauchwasser einer Papierfabrik ist naturgemäss mit verschiedenen organischen Säuren zu rechnen. Die Application Note O-21 beschreibt eine derartige Analyse. Die Probenlösung wird über eine H<sup>+</sup>-Kartusche injiziert. Neben den Carbonsäuren lassen sich auch Carbonat und Sulfid nachweisen. Die Quantifizierung dieser beiden Anionen ist aber problematisch und wird deshalb nicht empfohlen.

Mittels Ionenausschlusschromatographie lassen sich aber nicht nur organische Säuren, sondern auch schwache anorganische Säuren bestimmen. Die Application Note O-18 beschreibt zum Beispiel die Bestimmung von Borsäure in Brauchwasser, das nach Mikrofiltration direkt injiziert wird. Bei dieser Analyse wird dem Eluenten Mannit zugesetzt, um die Borsäure zu komplexieren und auf diese Weise die Elution zu optimieren.



Analyse des Brauchwassers einer Papierfabrik (vgl. IC Application Note O-21).

Trennsäule: Metrosep Organic Acids (6.1005.200)  
 Eluent: 0,5 mmol/L Perchlorsäure  
 Flussrate: 0,5 mL/min  
 Regeneriermittel: 10 mmol/L Lithiumchlorid

Resultate:

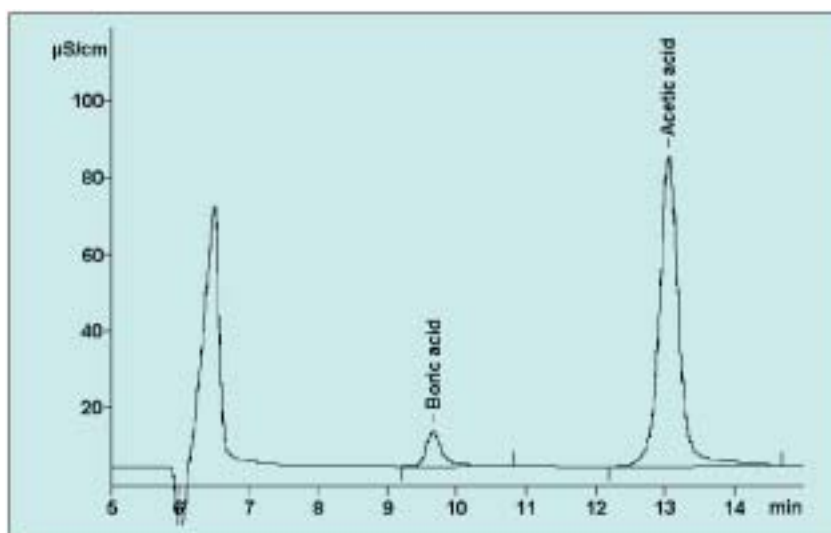
Glykolsäure	3,35 mg/L
Ameisensäure	0,99 mg/L
Glutarsäure	0,96 mg/L
Essigsäure	723 mg/L
Propionsäure	533 mg/L
Kohlensäure	n.q.
Buttersäure	24,5 mg/L
Schwefelwasserstoff	n.q.

Bestimmung von Borsäure in Brauchwasser (vgl. IC Application Note O-18).

Trennsäule: Metrosep Organic Acids (6.1005.200)  
Eluent: 1,0 mmol/L Heptafluorobuttersäure,  
50 mmol/L Mannit  
Flussrate: 0,5 mL/min  
Regeneriermittel: 100 mmol/L Lithiumchlorid

Resultate:

Borsäure 70,0 mg/L  
Eisigsäure n.q.



### Topaktuell: IC-Newsletter



Seit März dieses Jahres versendet die Metrohm AG monatlich einen E-Mail-Newsletter an interessierte Kunden und Anwender. Dieser Newsletter informiert über unsere IC-Geräte, -Säulen und -Software, beschreibt interessante Applikationen und macht auf Veranstaltungen oder Literatur im Zusammenhang mit der Ionenchromatographie aufmerksam. Kurz: Sie erfahren aktuell und gratis alles Wissenswerte aus der Welt der IC.

Nutzen Sie diesen neuen Metrohm-Service! Der IC-Newsletter ist für jeden Interessenten frei zugänglich. Einzige Bedingung ist das Ausfüllen des entsprechenden Formulars, das Sie auf unserer Website [www.metrohm.com](http://www.metrohm.com) sowie unter der Adresse [www.ic-userclub.com](http://www.ic-userclub.com) finden.

Falls Sie den Newsletter zu einem späteren Zeitpunkt wieder abbestellen möchten, so lässt sich dies einfach und ohne Formalitäten bewerkstelligen – ein Mausklick genügt.

*Sobald jemand  
in einer Sache  
Meister  
geworden ist,  
sollte er in  
einer neuen  
Sache  
Schüler werden.*

*Gerhart Hauptmann*