

# Application Bulletin



Von Interesse für:  
Allgemein

Nr. 211/1 d

## Probenvorbereitung für die Ionenchromatographie

**Zusammenfassung** Die Probenvorbereitung für die Ionenchromatographie teilt sich auf in Schritte, die generell gemacht werden sollen, um die Säule zu schonen, und in Schritte, die ausgeführt werden, um ein besseres Chromatogramm zu erhalten. Das Ziel ist, die zu bestimmende Substanz in **Ionenform in Lösung** zu haben, ohne dass Störstoffe vorhanden sind.

<b>Inhalt</b>		
1. Verdünnung der Probe	.....	1
2. Filtration	.....	2
3. Festphasen-Extraktion	.....	2
3.1. Kationenaustauscher (IC-H)	.....	2
3.2. Anionenaustauscher (IC-OH)	.....	3
3.3. Kationenaustauscher in $\text{Ag}^+$ -Form (IC-Ag) und in $\text{Ba}^{2+}$ -Form	.....	3
3.4. Unpolare Festphasen-Extraktion (IC-RP)	.....	3
3.5. Polare Festphasen-Extraktion	.....	3
3.6. Adsorption	.....	3
4. Aufschlüsse	.....	4
5. Verbrennung	.....	4
6. Extraktion	.....	4
7. Literatur	.....	4
8. Bestellbezeichnungen	.....	4
9. Behandlung von Ionenaustauschern	.....	5
9.1. Regeneration von Kationenaustauscher-Kartuschen IC-H 6.1012.010	.....	5
9.2. Konditionierung und Regeneration des Kationenaustauschers (Batch-Verfahren)	.....	5
9.3. Regeneration von Anionenaustauscher-Kartuschen IC-OH 6.1012.030	.....	5
9.4. Aktivierung und Regeneration von IC-RP-Kartuschen 6.1012.000	.....	5
10. Anwendungsbeispiele	.....	6
10.1. Fluorid, Chlorid, Nitrat, Sulfat in einer Wasserprobe	.....	6
10.2. Kationenbestimmung in Säure	.....	7
10.3. Sulfatbestimmung in Natriumchlorid	.....	8
10.4. Fluor-, Chlor-, Schwefelbestimmung in organischem Material	.....	9

### 1. Verdünnung der Probe

Für die **Anionenanalyse** wird mit Wasser oder Eluent verdünnt, wobei die Verdünnung mit Eluent einen etwas kleineren Front- und Systempeak ergibt. Es ist sinnvoll mit Eluent zu verdünnen, wenn kleine Konzentrationen ( $< 0.5 \text{ mg/L}$ ) zu bestimmen sind. Generell kann die Verdünnung auch mit dest. Wasser unter Zusatz von Eluentkonzentrat erfolgen.

Für die **Kationenanalyse** wird mit  $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mmol/L}$  verdünnt. Es soll auf  $\text{pH} = 3$  eingestellt werden (Kontrolle). Die gesamte Probenvorbereitung wird in Kunststoffgefässen (z.B. PP) durchgeführt, da durch die Salpetersäure besonders Na aus Glas herausgelöst würde.

#### Wann soll verdünnt werden ?

- Wenn die Konzentration eines zu bestimmenden Ions grösser  $100 \text{ mg/L}$  ist. Die Konzentrationen liegen im Idealfall zwischen  $0.5$  und  $50 \text{ mg/L}$ . Es ist darauf zu achten, dass bei der Kationenanalyse mit dem  $10 \mu\text{L}$ -Loop gearbeitet wird.
- Wenn die Totalkonzentration der Anionen oder Kationen grösser  $1000 \text{ ppm}$  ist.
- Bei unbekanntem Gehalt wird zuerst mit stark verdünnten Proben gearbeitet.

## Probenvorbereitung für die Ionenchromatographie

### 2. Filtration

Für die Filtration werden Mikrofilter 0.45 µm (ev. 0.2 µm), die von verschiedenen Herstellern angeboten werden, verwendet.

Zur Schonung der Säule wird empfohlen, sämtliche Proben zu filtrieren.

Bei grossem Anteil an Feststoffen kann durch Grobfiltrieren oder Zentrifugieren deren Hauptanteil entfernt werden. Es muss jedoch immer bedacht werden, dass dieser Anteil und darauf adsorbierte Ionen nicht erfasst werden.

### 3. Festphasen-Extraktion

Die Festphasen-Extraktion, auch **SPE (Solid Phase Extraction)** genannt, benutzt die gleichen Prinzipien für eine selektive Retention wie die Flüssigkeitschromatographie. Die Extraktionssäulen (Kartuschen, Cartridges) sind mit verschiedenen Trennmaterialien (Sorbentien) gefüllt.

Der Ablauf einer solchen Extraktion lässt sich in verschiedene Schritte unterteilen:

- Konditionierung
- Retention
- Waschschrift
- Elution
- Regeneration

Es ist nicht immer so, dass alle Schritte nötig sind. Oft werden die Störstoffe auf der Kartusche zurückgehalten und die zu bestimmenden Ionen liegen im Eluat vor. Somit muss nicht gewaschen und eluiert werden.

Die Matrix, aus welcher Störungen entfernt werden sollen, diktiert häufig die Art der Extraktion, die zu verwenden ist. Bei wässriger Matrix können Isolate mit unpolaren oder ionischen funktionellen Gruppen im allgemeinen mit unpolaren oder Ionenaustauscher-Sorbentien extrahiert werden. Polare Sorbentien eignen sich für die Extraktion von polaren Stoffen aus unpolarem Medium.

#### 3.1. Kationenaustauscher (IC-H)

Für die **Anionenanalyse** kann die Probe mit einem Kationenaustauscher in der H<sup>+</sup>-Form behandelt werden.

##### Wann ist dieser Schritt nötig ?

- Wenn durch Kationen (z.B. Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> etc.) der Frontpeak zu breit wird und dadurch früh eluierende Anionen überlagert werden (*siehe Abb. 1.b*)
- Zur Entfernung von Carbonat/Bicarbonat (ev. zusätzlich kurz im Ultraschallbad oder mit Stickstoff behandeln) (*siehe Abb. 1.c*)
- Bei alkalischen Proben ( $\text{NaOH} + \text{R-SO}_3^- \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{R-SO}_3^- \text{Na}^+$ )
- Zur Entfernung von Kationen aus Proben für die Ionenausschlusschromatographie.

Von Metrohm ist die Kationenaustauscher-Kartusche **IC-H 6.1012.010** erhältlich.

Anstelle der Austauscherkartuschen kann auch mit Ionenaustauschermaterial gearbeitet werden (Batch-Verfahren). Hierbei ist zu beachten, dass der Austauscher konditioniert werden muss (*siehe Kap. 9*).

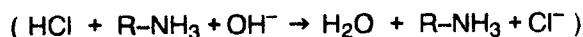
## Probenvorbereitung für die Ionenchromatographie

### 3.2. Anionenaustauscher (IC-OH)

Für die **Kationenanalyse** kann die Probe über einen Anionenaustauscher in der OH<sup>-</sup>-Form vorbereitet werden.

#### Wann ist dieser Schritt nötig ?

- Bei stark sauren Proben (pH < 2) kann der pH-Wert angehoben und anschliessend mit HNO<sub>3</sub> auf pH = 3 eingestellt werden (siehe Abb. 2.b).



Von Metrohm ist die Anionenaustauscher-Kartusche **IC-OH 6.1012.030** erhältlich.

Anstelle der Austauscherkartuschen kann auch mit Ionenaustauschermaterial gearbeitet werden (Batch-Verfahren). Hierbei ist zu beachten, dass der Austauscher konditioniert werden muss (siehe Kap. 9).

### 3.3. Kationenaustauscher in Ag<sup>+</sup>-Form (IC-Ag) und in Ba<sup>2+</sup>-Form

Kationenaustauscher sind auch mit Ag<sup>+</sup>- bzw. Ba<sup>2+</sup>-Ionen anstelle der H<sup>+</sup>-Gegenionen erhältlich. Mit diesen Kartuschen können bestimmte Anionen entfernt werden, die im Überschuss vorliegen und damit das Chromatogramm stören würden (z.B. Bestimmung von ca. 10 ppm Sulfat in Kochsalz).

**Ag<sup>+</sup>-Form:** Entfernen der Halogenide (Chlorid, Bromid, Iodid)  
(Der Gehalt an Fluorid, Nitrit, Nitrat, Sulfat wird nur wenig oder nicht beeinflusst.)  
(siehe Abb. 3.b)

Von Metrohm ist die Kationenaustauscher-Kartusche **IC-Ag 6.1012.020** erhältlich.

Um überschüssiges Silber zurückzuhalten, muss die Probe über eine Kationenaustauscherkartusche (z.B. IC-H 6.1012.010) eingespritzt werden.

**Ba<sup>2+</sup>-Form:** Entfernen von Sulfat  
(Diese Art der Entfernung von Sulfat hat sich bei unseren Versuchen nicht bewährt, da durch Adsorptionen starke Verluste auftraten.)

### 3.4. Unpolare Festphasen-Extraktion (IC-RP)

Es stehen folgende unpolare Sorbentien als Kartuschen zur Verfügung: C18 (Octadecyl), C8 (Octyl), C2 (Ethyl), PH (Phenyl), CH (Cyclohexyl), etc. Die am meisten verwendete dürfte die C18 (oder RP-18) sein, die bei Metrohm als Probenvorbereitungskartusche **IC-RP 6.1012.000** erhältlich ist.

#### Wann wird diese Art der Festphasen-Extraktion nötig ?

- Wenn organische Stoffe, die das Chromatogramm stören oder die Trennsäule beschädigen könnten, entfernt werden müssen.
- Zum Anreichern von Schwermetallen als Komplex und anschliessender Bestimmung (auch Extraktion aus einer störenden Matrix. z.B. Schwermetalle in Sole).

### 3.5. Polare Festphasen-Extraktion

Es stehen folgende polare Sorbentien als Kartuschen zur Verfügung: CN (Cyanopropyl), 2OH (Diol), Si (Silica), AL (Aluminiumoxid), etc.

#### Wozu werden diese Kartuschen eingesetzt ?

- Zur Extraktion von Sulfat, wenn dieses im Überschuss vorliegt (Aluminiumoxid).  
(Fluorid wird ebenfalls entfernt, nur wenn nötig anwenden.)
- Anreichern von Sulfat. Anschliessend eluieren mit Ammoniak (Aluminiumoxid).
- Anreichern von polaren Stoffen aus unpolarer Matrix.

### 3.6. Adsorption

Eine weitere Möglichkeit, organische Störstoffe (z.B. Kolloide, Farbstoffe) zu beseitigen, besteht darin, sie an Aktivkohle zu adsorbieren und durch anschliessende Filtration zu entfernen. Die dafür verwendete Spektralkohle soll möglichst rein sein (AOX-Qualität).

## Probenvorbereitung für die Ionenchromatographie

### 4. Aufschlüsse

Für die Kationenanalyse können verschiedene Mineralisierungsverfahren eingesetzt werden. Trockenaufschluss, Trockenaufschluss nach Säurezugabe, aber auch Nassaufschlüsse kommen zur Anwendung.

Bei allen Varianten ist darauf zu achten, dass:

- der Gehalt möglichst wenig verändert wird (Blindwert)
- die organische Matrix vollständig zerstört wird
- die Aufschlussreagenzien möglichst vollständig entfernt werden

Die Trockenveraschung im Platintiegel wurde für verschiedene Proben verwendet. Der Rückstand wurde in wenig Salpetersäure aufgenommen, verdünnt und für die Analyse verwendet. Teilweise, z.B. bei der Eisenbestimmung, war eine Erwärmung der Probe mit Salzsäure (ev. Salpetersäure) vor und nach der Veraschung von Vorteil.

Die Nassveraschung ergibt einen höheren Blindwert, kann aber teilweise besser lösliche Rückstände liefern.

Für die Anionenanalyse können diese "offenen" Verfahren nicht verwendet werden. Hierfür müssen Aufschlüsse in geschlossenen Gefäßen mit anschließender Absorption in alkalischem Medium eingesetzt werden (siehe Metrohm AB 171).

Ein Schmelzaufschluss mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$  wurde zur Bestimmung von bivalenten Kationen und Silikat in Silikatproben verwendet.

### 5. Verbrennung

Die Verbrennungen nach Schöniger oder ähnliche Methoden können für die Bestimmung von Halogenen und Schwefel in organischen Substanzen eingesetzt werden. Die Methode eignet sich nicht für die Spurenanalyse. Der Gehalt in der Probe sollte im Prozentbereich liegen, mindestens jedoch 0.01 ... 0.1 % betragen (z.B. Untersuchung von Lösungsmittelabfällen) (siehe Abb. 4.a).

### 6. Extraktion

Für die Analyse von Ionen in Öl- oder Lösungsmittelproben wird eine Extraktion mit Wasser oder Eluent empfohlen. Der Lösungsmittelanteil, der bei einer solchen Extraktion in die wässrige Phase übergeht, kann mittels Festphasen-Extraktion entfernt werden.

Soll jedoch der ganze Elementgehalt bestimmt werden, ist eine Verbrennung nötig.

### 7. Literatur

- Feige, M. / Schäfer, J. / Frahne, D.  
*Halogen- und Schwefel-Bestimmung mit IC nach Verbrennung der Probe*  
GIT Fachz. Lab. 35 (1991) 443-447
- Saari-Nordhaus, R. / Anderson, J.M. / Henderson, I.K.  
*Sample preparation for ion chromatography using solid phase extraction*  
Int. Lab. 25 (1990) 36-42
- Haddad, P.R.  
*Sample cleanup methods for ion chromatography*  
J. Chrom. 482 (1989) 267-278
- METROHM Application Bulletins

### 8. Bestellbezeichnungen

- |                                      |            |
|--------------------------------------|------------|
| • Probenvorbereitungskartusche IC-RP | 6.1012.000 |
| • Probenvorbereitungskartusche IC-H  | 6.1012.010 |
| • Probenvorbereitungskartusche IC-Ag | 6.1012.020 |
| • Probenvorbereitungskartusche IC-OH | 6.1012.030 |

## **Probenvorbereitung für die Ionenchromatographie**

### **9. Behandlung von Ionenaustauschern**

#### **9.1. Regeneration von Kationenaustauscher-Kartuschen IC-H 6.1012.010**

10 mL \*HCl p.a. 10 % werden mittels Spritze langsam durch die Kartusche gedrückt oder mittels Vakuum durchgesaugt. Danach wird der Filter mit Reinstwasser chloridfrei gespült (Kontrollinjektion).

Wird die regenerierte Austauscherkartusche über einen längeren Zeitraum nicht verwendet (2 Tage) sollte sie vor Gebrauch erneut mit 5 mL Reinstwasser gespült werden.

\* Anstelle der HCl p.a. 10 % kann je nach Ionen, die bestimmt werden sollen, auch eine andere Säure eingesetzt werden. (z.B. HNO<sub>3</sub> p.a. 15 %)

#### **9.2. Konditionierung und Regeneration des Kationenaustauschers (Batch-Verfahren)**

Ca. 60 g Ionenaustauscher werden mit 150 mL \*HCl p.a. 10 % versetzt und 15 min lang gerührt. Danach wird die Lösung abdekantiert, mit Reinstwasser versetzt und erneut dekantiert. Dieser Vorgang wird solange wiederholt bis die überstehende Lösung chloridfrei ist (Kontrollinjektion).

Der Austauscher wird nun unter Reinstwasser aufbewahrt. Nach längerem Stehen (2 Tage) sollte die überstehende Lösung vor Gebrauch des Austauschers abdekantiert und erneuert werden.

\* Anstelle der HCl p.a. 10 % kann je nach Ionen, die bestimmt werden sollen, auch eine andere Säure eingesetzt werden. (z.B. HNO<sub>3</sub> p.a. 15 %)

#### **9.3. Regeneration von Anionenaustauscher-Kartuschen IC-OH 6.1012.030**

Die Regeneration der Anionenaustauscher erfolgt in gleicher Weise wie die Regeneration der Kationenaustauscher. Anstelle der Säure wird Lauge eingesetzt. Hauptsächlich wird NaOH p.a. oder KOH p.a. verwendet.

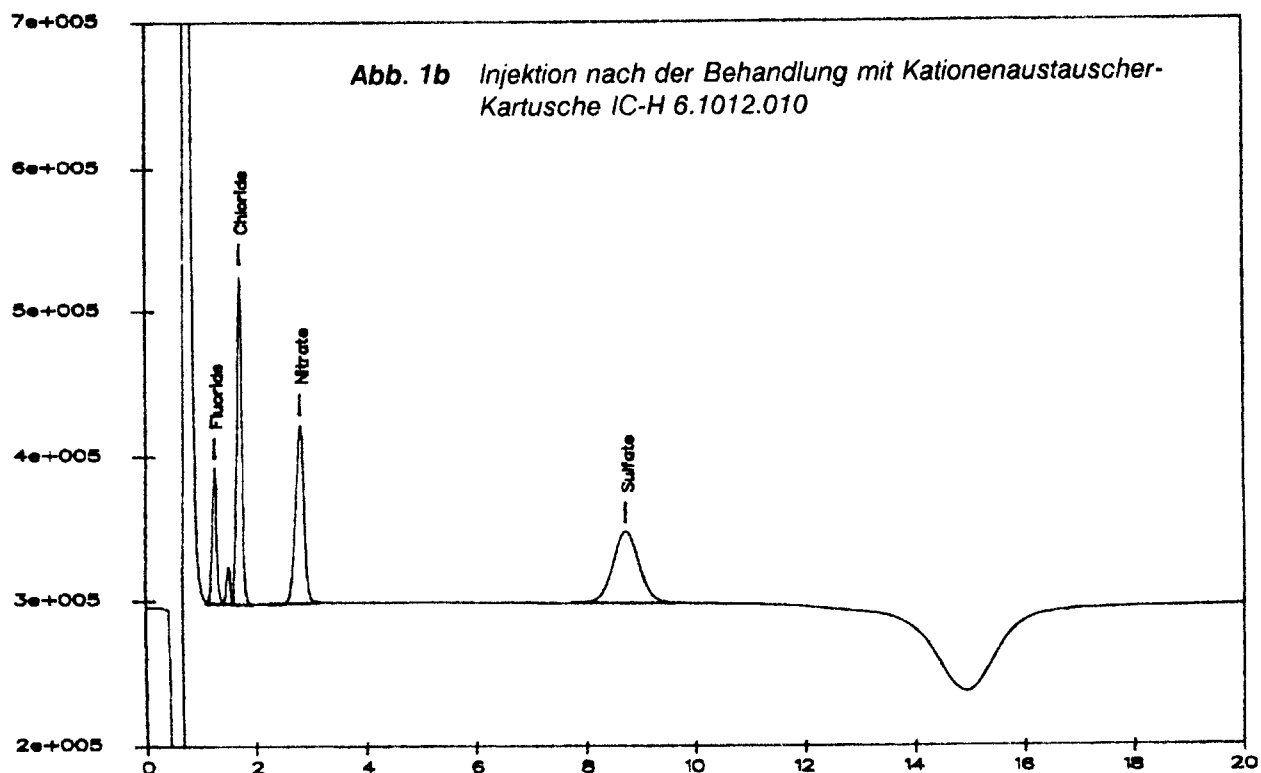
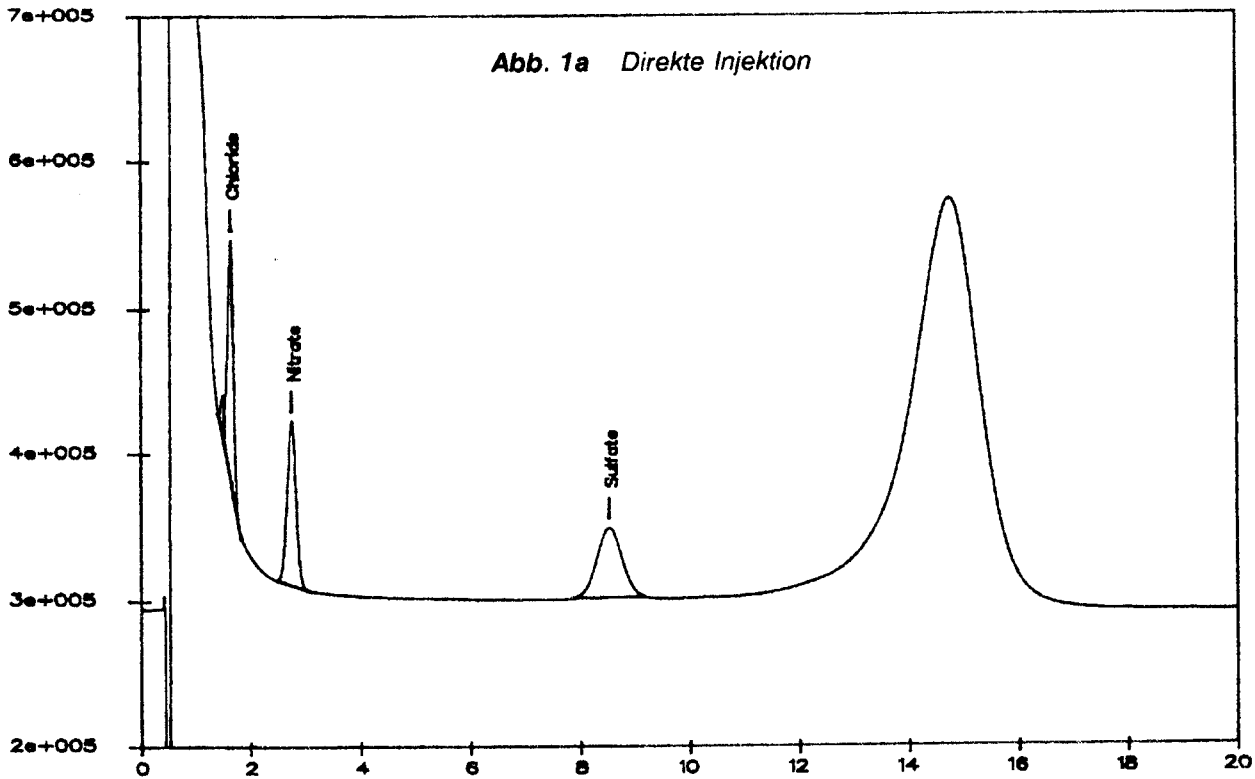
#### **9.4. Aktivierung und Regeneration von Kartuschen IC-RP 6.1012.000**

Vor der Benützung der IC-RP-Kartuschen müssen diese mit 10 mL Methanol p.a. aktiviert und mit 10 mL deionisiertem Wasser gespült werden.

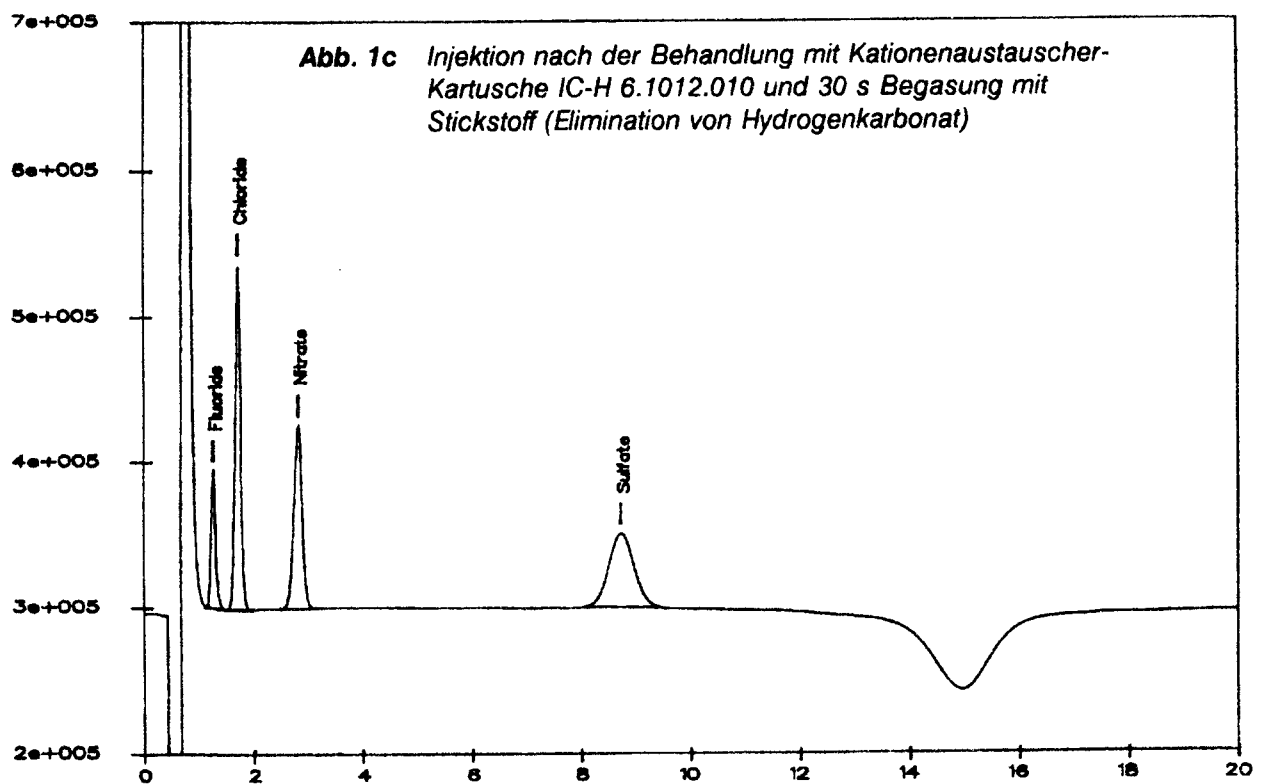
Die Regeneration erfolgt in gleicher Weise, die Methanolmenge wird jedoch auf ca. 20 ... 50 mL erhöht.

**Probenvorbereitung für die Ionenchromatographie****10. Anwendungsbeispiele****10.1. Fluorid, Chlorid, Nitrat, Sulfat in einer Wasserprobe**

IC-Anionensäule: PRP X-100 (Metrohm 6.1005.000)  
Eluent: 2 mmol/L Phthalsäure in 10 % Aceton, pH = 5.0  
Flow: 2 mL/min  
Inj. Vol.: 100 µL  
Full Scale: 4 µS/cm  
Polarität: +

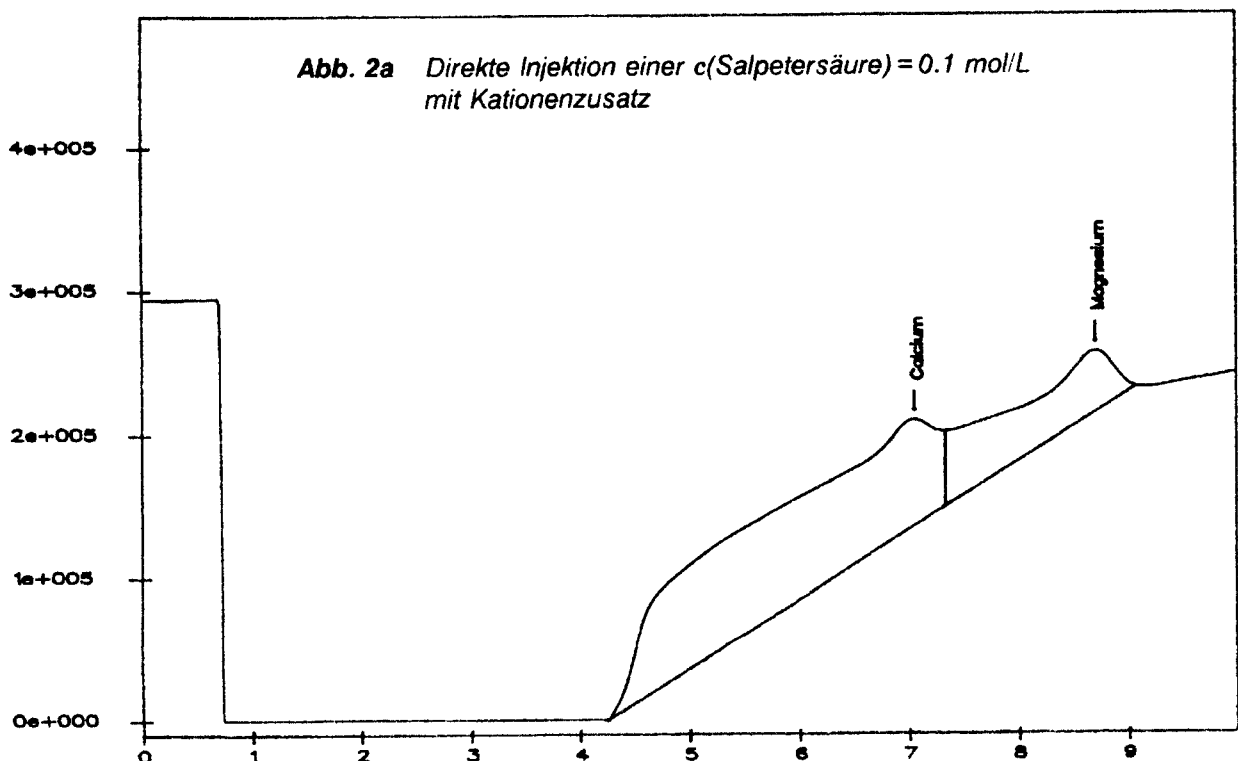


## Probenvorbereitung für die Ionenchromatographie

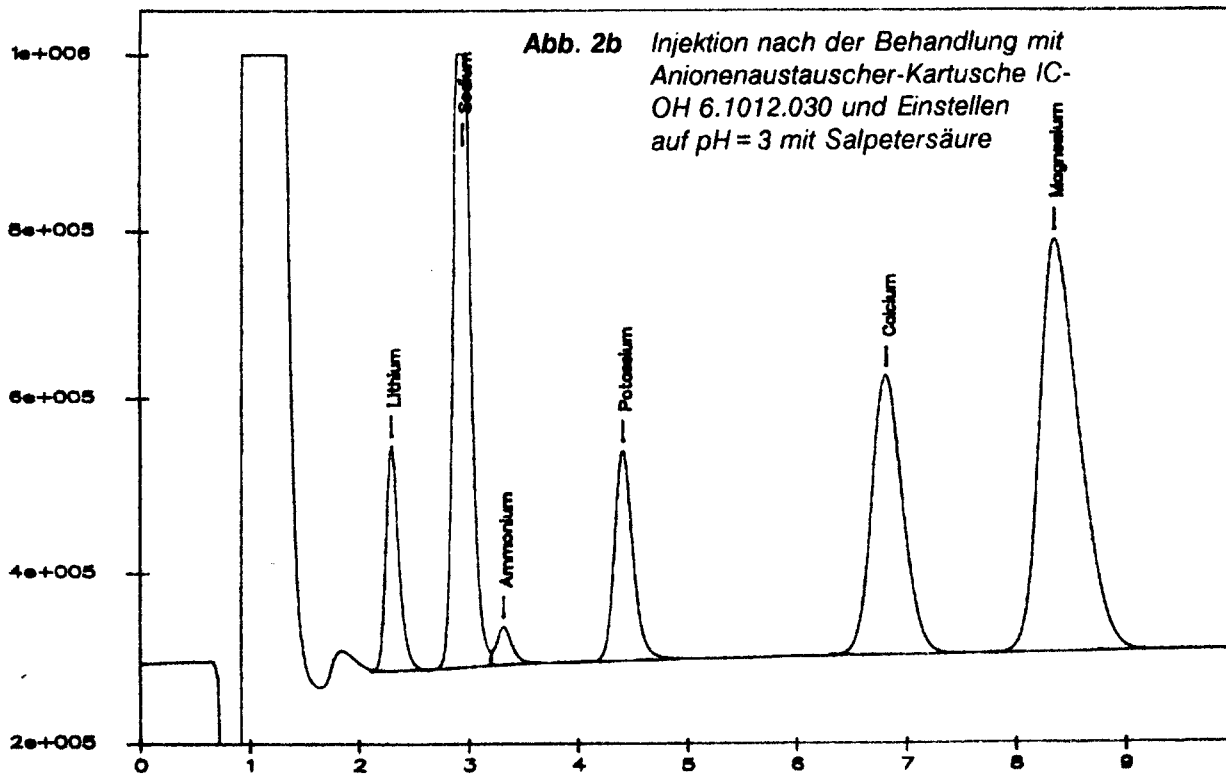


### 10.2. Kationenbestimmung in Säure

IC-Kationensäule: SUPER-SEP (Metrohm 6.1009.020)  
 Eluent: 5 mmol/L Weinsäure, 0.75 mmol/L Dicapolinsäure in Wasser  
 Flow: 1 mL/min  
 Inj. Vol.: 10  $\mu$ L  
 Full Scale: 5  $\mu$ S/cm  
 Polarität: -

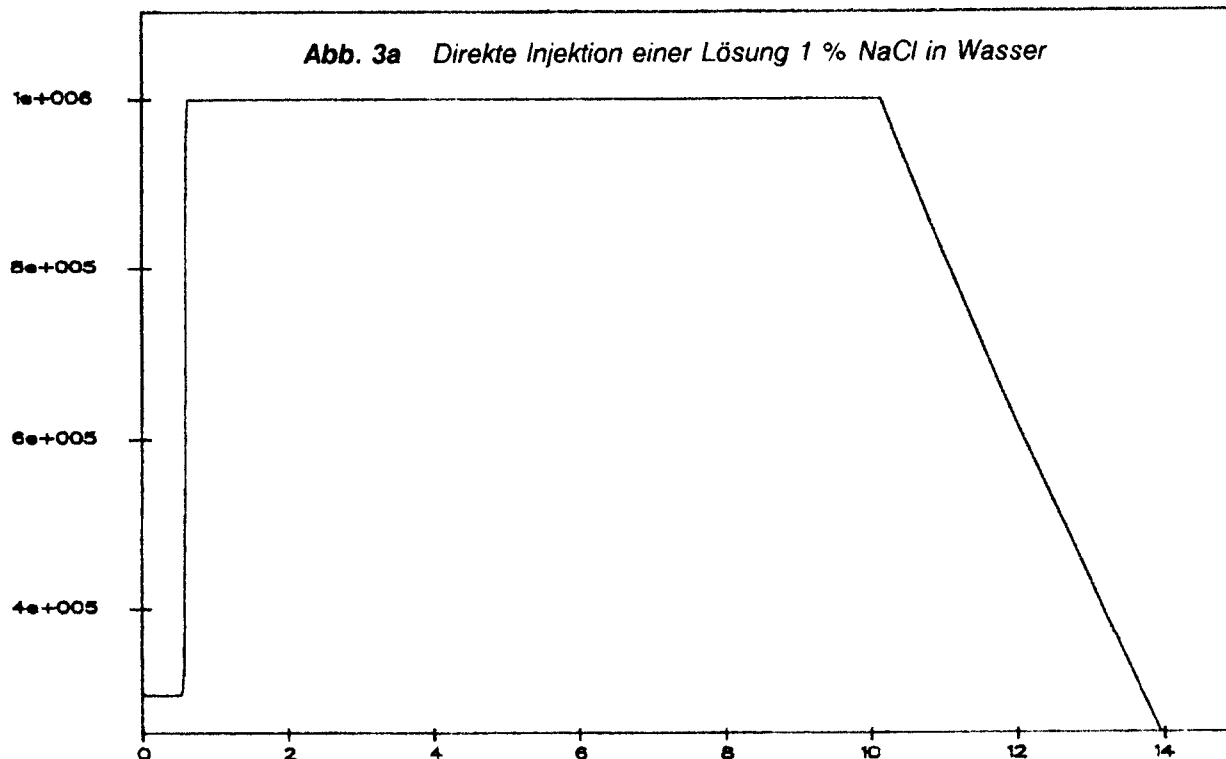


## Probenvorbereitung für die Ionenchromatographie



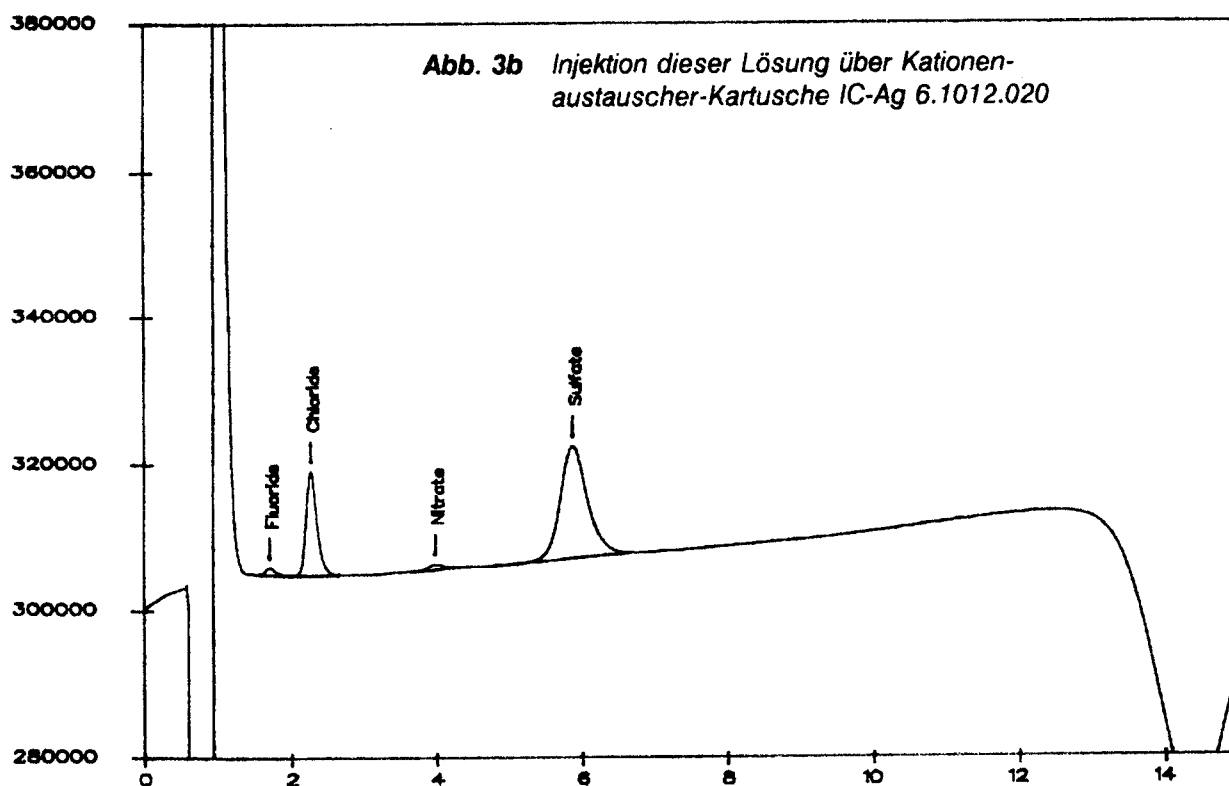
### 10.3. Sulfatbestimmung in Natriumchlorid

IC-Anionensäule: SUPER-SEP (Metrohm 6.1009.000)  
 Eluent: 2.5 mmol/L Phthalsäure in 5 % Acetonitril, pH = 4.2  
 Flow: 1.5 mL/min  
 Inj. Vol.: 100  $\mu$ L  
 Full Scale: 4  $\mu$ S/cm  
 Polarität: +





## Probenvorbereitung für die Ionenchromatographie



### 10.4. Fluor-, Chlor-, Schwefelbestimmung in organischem Material

IC-Anionensäule: SUPER-SEP (Metrohm 6.1009.000)  
 Eluent: 2.5 mmol/L Phthalsäure in 5 % Acetonitril, pH = 4.2  
 Flow: 1.5 mL/min  
 Inj. Vol.: 100  $\mu$ L  
 Full Scale: 4  $\mu$ S/cm  
 Polarität: +

