

NN31545.1699

**BIBLIOTHEEK
STARINGGEBOUW**

ICW Nota 1699^{II}

maart 1986



nota

— instituut voor cultuurtechniek en waterhuishouding . wageningen —

OPTIMALISATIE VAN KOLOMKEUS, ELUENSAMENSTELLING EN
DETEKTIE BIJ IONCHROMATOGRAFIE VAN ANORGANISCHE ANIONEN

J. Harmsen



Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatie-
middelen, dus geen officiële publikaties.

Hun inhoud varieert sterk en kan zowel betrekking hebben op een
eenvoudige weergave van cijferreeksen, als op een concluderende
discussie van onderzoeksresultaten. In de meeste gevallen zullen
de conclusies echter van voorlopige aard zijn omdat het onderzoek
nog niet is afgesloten.

Bepaalde nota's komen niet voor verspreiding buiten het Instituut
in aanmerking

J.H. Harmsen

	INHOUD	Pag.
1	INLEIDING	1
2	THEORIE	3
2.1	Eluensconcentratie en retentie	3
2.2	Eluensconcentratie en capaciteit	5
2.3	Mechanisme bij ion-interactie chromatografie	6
2.4	Kolomkeus en detektie	7
3	UITVOERINGEN EN INSTRUMENTATIE	9
3.1	Apparatuur	9
3.2	Eluentia en standaardoplossingen	9
3.3	Kolommaterialen	10
3.3.1	Aan silica gebonden wisselaars	10
3.3.2	Reversed phase kolommen	11
3.4	Filtratie experimenten silica gebonden wisselaars	11
3.5	Geleidbaarheidsexperimenten	11
3.6	Doorbraakexperimenten op reversed phase kolommen	12
4	RESULTATEN EN DISCUSSIE	13
4.1	Chemisch gebonden wisselaars op silicabasis	13
4.1.1	Filtratie experimenten	13
4.1.2	Kolomexperimenten	14
4.2	Ion-interactie chromatografie	23
4.2.1	Mogelijkheid van ionparen	23
4.2.2	Effect reversed phase oppervlak	25
4.2.3	Capaciteit van de kolom	26
4.2.4	Eluenssamenstelling en retentie	28
4.2.5	Gevoeligheid en lineariteit	35
5	CONCLUSIES	42
6	SAMENVATTING	45
7	LITERATUUR	46

1 INLEIDING

Ionchromatografie is geïntroduceerd in 1975 door Small e.a. Gebruik werd gemaakt van een tweekolomstelsel en een geleidbaarheidsdetektor. De eerste kolom bevatte een hars waarop de uitwisselingsgroepen chemisch waren gebonden. De tweede kolom, suppressor kolom genoemd, werd gebruikt om de geleidbaarheid van het eluens te verlagen met als gevolg een lagere achtergrond in de geleidbaarheidsdetektor. Dit laatste is belangrijk, omdat de ruis afhankelijk is van de grootte van het achtergrondsignaal. Gjerde en Fritz (1979) toonden aan dat de suppressor kolom niet meer nodig is, als materialen worden gebruikt met een lage capaciteit (= aantal uitwisselingsgroepen per gram). Door de lage capaciteit was het ook mogelijk een eluens met een lage geleidbaarheid te gebruiken.

Materialen gebaseerd op silica zijn pas later geïntroduceerd (Leuenberger e.a., 1980; Buytenhuys, 1981; Girard en Glatz, 1981). Een silica kern is belangrijk, omdat dit materiaal goede chromatografische eigenschappen bezit en hoge schotelgetallen mogelijk zijn. Deze ionenwisselaars zijn gebruikt in combinatie met verschillende detectiemethoden. Met directe UV-absorptie konden bromide, nitriet en nitraat worden gemeten (Leuenberger, 1980). Buytenhuys (1981) kon ook chloride en sulfaat meten door gebruik te maken van een indirecte methode, de refractie index detectie. Met de Vydac 302 IC ionenwisselaar (Girard en Glatz, 1981) was het ook mogelijk de geleidbaarheidsdetektor te gebruiken zonder een suppressor kolom, dit omdat de te gebruiken concentratie in het eluens vrij laag was. Erg succesvol was de introductie van indirecte UV-detectie (Small en Miller, 1982; Cochrane en Hillman, 1982) waardoor de gevoeligheid van ionchromatografie werd verbeterd.

Naast de op silica gebaseerde ionenwisselaars bestaat er ook een systeem, dat door Haddad en Heckenberg (1984) in een overzichtsartikel ion-interactiechromatografie met dynamische coating wordt genoemd. Molnar e.a. (1980) beschreven dit systeem waarin gebruik wordt gemaakt van een reversed phase C18 kolom. De uitwisselingsgroep was een quaternaire amine opgelost in het eluens. Het amine adsorbeert hierbij op het reversed phase oppervlak en gaat functioneren als een uitwisselingsgroep. Zij gebruikten een geleidbaarheidsdetektor maar

konden geen lage gehalten meten, omdat het eluens zeer veel fosfaat bevatte. Dit systeem is door een aantal onderzoekers met verschillende amines en anionen gebruikt (Andrasko, 1984; Dasgupta, 1984; Dreux e.a., 1982; Iskandarani en Pietrzyk, 1982; Schmuckler e.a. 1984).

Eenduidigheid over het mechanisme bestaat er nog niet, daar zowel de naam ion-interactie chromatografie en ionpaar chromatografie wordt gebruikt. Een voordeel van reversed phase materiaal is, dat dit zeer efficiënt is en nog hogere schotelgetallen haalbaar zijn dan bij de bestaande wisselaars op silica basis.

Hoewel er al wat bekend is over het mechanisme bij beide systemen, is er nauwelijks aandacht besteed aan de optimalisatie van de eluenssamenstelling en kolomkeuze in samenhang met indirecte UV- en geleidbaarheids detectie. In deze nota wordt op deze aspecten ingegaan.

2 THEORIE

2.1 Eluensconcentratie en retentie

Voor op silica gebaseerde ionenwisselaars zijn de gegevens over de eluenssamentelling en de retentie vaak gebaseerd op experimenten waarin de concentratie van de componenten in het eluens en de pH worden gevarieerd (Glatz en Girard 1982, Okada en Kuwamoto 1984). Slechts een paar auteurs geven een mathematische beschrijving van de relatie tussen retentie en eluenssamenstelling. Zo'n beschrijving kan variëren van gecompliceerd (Jenke en Pagenkopf, 1984) tot betrekkelijk eenvoudig (Van Os e.a., 1982). Om praktische redenen zal een modificatie van de formulering van Van Os e.a. (1982) worden gebruikt.

Als ftaalzuur wordt gebruikt in het eluens, kan het dissociëren tot het eenwaardige biftalaat of het tweewaardige ftalaat. bij een pH van 6 is ongeveer 85% van het ftaalzuur in de tweewaardige vorm en 15% aanwezig als biftalaat. Omgekeerde cijfers gelden voor een pH van 4.5. Beide ionen kunnen een rol spelen bij de ionenwisseling.

Is alleen het tweewaardige ftalaat verantwoordelijk voor de uitwisseling, dan kan een relatie tussen de eluenssamenstelling en de retentie worden afgeleid en de uitwisselingsreactie is



- X^{n-} = geïnjecteerd anion X met lading n
- ft^{2-} = ftalaat⁻² ion in eluens
- E = ion gebonden aan wisselaar

De evenwichtsconstante K voor deze vergelijking is

$$K = \frac{[X_E^n] [ft^{2-}]^{n/2}}{[X^{n-}] [ft_E^{2-}]^{n/2}} \quad (2)$$

[] = concentratie

k' is een maat voor de retentie

$$k' = \frac{t_r - t_o}{t_o} = \frac{W}{V_m} \cdot \frac{[X_E^{n-}]}{[X^{n-}]} \quad (3)$$

t_r = retentietijd anion X

t_o = retentietijd component zonder interactie met de kolom

W = hoeveelheid wisselaar in de kolom (g)

V_m = volume eluens in de kolom (ml)

Combinatie van (2) en (3) geeft

$$K = k' \frac{V_m}{W} \frac{[ft^{2-}]^{n/2}}{[ft_E^{2-}]^{n/2}} \quad (4)$$

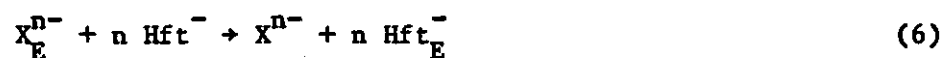
In vergelijking (4) zijn K, V_m en W constant. Bij chromatografie is de geïnjecteerde hoeveelheid anionen klein t.o.v. de capaciteit (=aantal uitwisselingsgroepen per gram) van de kolom, zodat $[X_E^{n-}]$ verwaarloosd mag worden t.o.v. $[ft_E^{2-}]$. Deze wordt dan gelijk aan de capaciteit, welke constant is. Dit reduceert vergelijking (4) tot

$$\frac{1}{k'} = \text{constante} * [ft^{2-}]^{n/2}$$

of

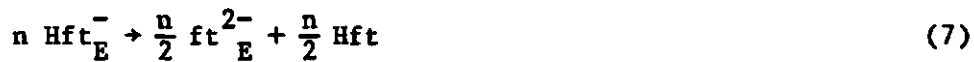
$$\log k' = \text{constante} - \frac{n}{2} \log [ft^{2-}] \quad (5)$$

Het proces wordt ingewikkelder als ook het eenwaardige biftalaat deelneemt aan de uitwisseling. De volgende reactie zal dan ook plaatsvinden.



Hft^- = biftalaat

Zoals verderop in deze nota beschreven (4.1.1), is op de wisselaar hoofdzakelijk het tweewaardige ftalaat aanwezig. Dit geldt zelfs als de fractie ftalaat in het eluens klein is t.o.v. de fractie biftalaat. Hierom zal het biftalaat op de wisselaar eerst worden omgezet in ftalaat, waardoor het omgekeerde van vergelijking (6) niet zal plaatsvinden



Reactie vergelijking (6) mag dan niet als evenwichtsreactie worden geformuleerd en een relatie tussen k' en $[\text{Hft}]$ is dan niet af te leiden. Om toch in staat te zijn de resultaten te beschrijven is een empirische vergelijking van de volgende vorm gebruikt

$$\log k' = \text{const} - \frac{n}{2} \log ([\text{ft}^{2-}] + a[\text{Hft}^-]) \quad (8)$$

a = constante afhankelijk van systeem

Deze vergelijking kan niet mathematisch worden afgeleid.

2.2 Eluensconcentratie en capaciteit

Gjerde en Fritz (1979) hebben een relatie afgeleid tussen k' , de capaciteit van de kolom en de eluensconcentratie. De gevonden relatie ging op voor op harsen gebaseerde ionenwisselaars. De basis voor de relatie is vergelijking (4).

Zoals vermeld is $[\text{ft}_E^{2-}]$ in vergelijking (4) evenredig met de capaciteit (cap). De concentratie (c) in het eluens bij constante pH is $[\text{ft}^{2-}]$, zodat

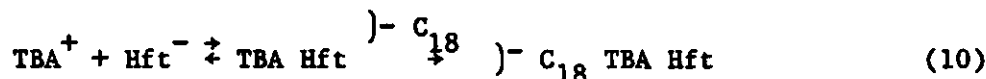
$$k' = \text{const} \frac{\text{cap}^{n/2}}{c^{n/2}} \quad (9)$$

Vanuit deze vergelijking kan worden geconcludeerd dat als de capaciteit verandert, de concentratie met dezelfde factor moet veranderen om eenzelfde retentie te hebben. Dit heeft belangrijke consequenties voor de detectie, waarop in hoofdstuk 2.4 wordt teruggekomen.

2.3 Mechanisme bij ion-interactie chromatografie

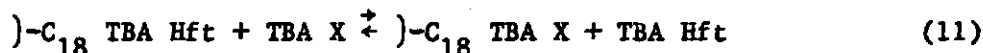
In het in deze nota beschreven systeem bevat het eluens twee verschillende ionen, de uitwisselingsgroep die een quaternaire amine is (TBA^+ = tertiairbutylamine) en een anion (afkomstig van ftaalzuur). Het anion wisselt uit met de ionen die moeten worden geanalyseerd. Voor het mechanisme zijn twee uitersten te formuleren.

In het eerste mechanisme, ionpaar chromatografie genoemd, geeft het TBA^+ samen met een anion een ionpaar dat aan het reversed phase materiaal kan adsorberen, bijvoorbeeld



)-C₁₈ = reversed phase oppervlak

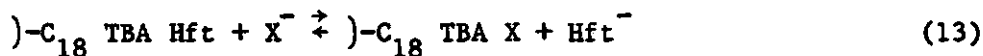
Andere anionen kunnen eveneens ionparen vormen welke kunnen uitwisselen tegen het geadsorbeerde ionpaar.



In het andere mechanisme worden geen ionparen gevormd. Voor dit mechanisme wordt de naam ion-interactie chromatografie gebruikt. Eerst adsorbeert TBA^+ aan het reversed phase oppervlak, waarna de resulterende positieve lading wordt gecompenseerd door ftalaat of biftalaat



Andere ionen kunnen uitwisselen met deze groep



Haddad en Heckenberg (1984) stellen, grotendeels gebaseerd op Iskandarani en Pietrzyk (1982), dat er sprake is van de vorming van een dubbellaag. De TBA^+ vormt de primaire laag, welke een positieve lading geeft aan het oppervlak. Het co-anion (ft^{2-} of Hft^-) bezet de diffuse

secondaire laag. De uitwisseling speelt zich af in de diffuse
secondaire laag. Het retentiegedrag kan volgens Iskandarani en Pietrzyk
op dezelfde wijze worden beschreven als bij de chemisch gebonden
wisselaars.

2.4 Kolomkeus en detektie.

Oorspronkelijk was de geleidbaarheidsdetektor de enige die gebruikt
werd bij ionchromatografie. Deze detektor geeft de beste resultaten bij
een lage achtergrondgeleidbaarheid van het eluens, omdat het signaal
van de te meten stoffen moet worden opgeteld bij het
achtergrondsignaal. Dit signaal wordt beïnvloed door elektronische
ruis, maar vooral door temperatuursfluctuaties.

De afhankelijkheid van de temperatuur is ongeveer 2% per graad Celsius.
De ruis veroorzaakt door temperatuursfluctuaties is daarom afhankelijk
van de grootte van de geleidbaarheid van het eluens. De ruis kan worden
verlaagd door de meetcel van de detektor en de kolom plus leidingen te
thermostatiseren en door het verlagen van het achtergrondsignaal. Dit
laatste kan door in het eluens voor de uitwisseling effectieve ionen te
gebruiken met een laag equivalent geleidingsvermogen en door de
capaciteit van de kolom te verlagen en zodoende ook de vereiste
eluensconcentratie (verg. 9). Het is ook mogelijk een suppressor kolom
te gebruiken, maar deze mogelijkheid wordt in deze nota niet in
beschouwing genomen.

Verscheidene auteurs bevelen het gebruik van een UV-detektor bij
ca 200 nm aan. Bij deze omstandigheden wordt de absorptie van de te
meten anionen gemeten in plaats van de geleidbaarheid. Als het eluens
geen licht absorbeert werkt het niet storend op de detektie en is de
concentratie van het eluens niet van belang. Hierdoor hoeven er ook
geen eisen te worden gesteld aan de capaciteit van de kolom, de enige
eis is voldoende scheiding. Vrij geconcentreerde fosfaatbuffers zijn
gebruikt voor de bepaling van nitriet, bromide en nitraat (Leuenberger
e.a., 1980). Ivey (1983) suggereerde het gebruik van methaansulfonzuur
om ook chloride te kunnen meten bij 190 nm.

Met indirecte UV detectie is het ook mogelijk niet UV absorberende ionen te meten. Als een UV absorberend anion in het eluens aanwezig is, zullen er negatieve pieken verschijnen op het moment dat de te meten stoffen elueren. Voor de negatieve pieken geldt dat de detectielimiet omgekeerd evenredig is met de signaal/ruis verhouding. Het signaal is groot als wordt gemeten op een absorptiemaximum. De ruis is klein als de absorptie van het eluens ligt in het gevoelige gebied van de detector (bij voorkeur tussen 0.1 en 1 extinctie eenheid). Bij indirecte UV-detectie wordt in tegenstelling tot directe UV-detectie bij een hoog achtergrondsignaal gemeten. Het achtergrondsignaal kan worden verlaagd door niet bij het absorptiemaximum te meten, maar bij een minder gevoelige golflengte (Cochrane en Hillman, 1982). De te meten pieken worden dan ook kleiner. Ook het vullen van de referentiecel met het eluens wordt als oplossing gegeven bij hoge achtergronden (Heckenberg en Haddad, 1984). Dit verlaagt wel de gemeten extinctie, maar er komt nog steeds weinig licht op de fotomultiplicator en de ruis zal hoog blijven.

Bij indirecte UV detectie zullen de beste resultaten worden verkregen door de detector te gebruiken in het gebied waar hij het gevoeligst is (<1 extinctie eenheid) en te meten bij het absorptiemaximum.

Een achtergrond kleiner dan 1 extinctie eenheid kan worden verkregen door een eluens met een lage concentratie te gebruiken. Als ftaalzuur wordt gebruikt betekent dit dat de concentratie 1 mmol l^{-1} of kleiner moet zijn. Zulke lage eluensconcentraties zijn alleen mogelijk als de capaciteit van de kolom hierop is aangepast en dus laag is.

Als de optimale eluensconcentratie wordt gebruikt hangt de detectielimiet af van het ruisniveau van de detector en varieert met de kwaliteit hiervan. De ruis van commercieel verkrijgbare detectoren varieert volgens fabrieksopgave met een factor 10 à 20. Bij het vergelijken van detectielimieten moet dit mede in beschouwing worden genomen.

3 UITVOERING EN INSTRUMENTATIE

3.1 Apparatuur

Gebruik is gemaakt van een Varian LC 5020 vloeistofchromatograaf uitgerust met een automatische Valco injectiekraan. Detectie van de pieken vond plaats met een Varichrom Vis-UV detector (Varian), in serie geschakeld met een LC 21 geleidbaarheidsdetector (Perkin Elmer). Om speciaal voor de geleidbaarheidsdetector de ruis ten gevolge van temperatuursfluctuaties te verminderen, is een messing doos met dubbele wand gemaakt, waarin de detectorcel precies past. Door de dubbele wand werd water gepompt met een constante temperatuur van 25 °C. De doos zelf was weer geïsoleerd met polystyreen. De kolom en de leiding naar de detector werden gethermostatiseerd met hetzelfde water. Om de constante temperatuur te bereiken is een Tamson TC 3 thermostaat gebruikt met een nauwkeurigheid van 0.01 °C. Dit reduceerde de ruis en de drift van de geleidbaarheidsdetector met ongeveer een factor 10.

Om gevoeliger te kunnen meten is in een aantal gevallen een systeem bestaande uit een Spectroflow 400 en de zeer gevoelige Spectroflow 773 detector (Kratos) gebruikt (ruis $< 1 \times 10^{-5}$ extinctie eenheden bij 210-280 nm). De monsters zijn hierbij geïnjecteerd met een Rheodyne 7125 injectiekraan. De detectorsignalen zijn geregistreerd met een Vista 401 data systeem (Varian). Retentietijden verkregen met de geleidbaarheidsdetector zijn verminderd met een kleine factor omdat deze detector achter de UV detector stond. Hierdoor waren de retentietijden verkregen met deze detector een bedrag $0,1 \times$ de pompsnelheid groter.

3.2 Eluentia en standaardoplossingen

Al het gebruikte water was gedemineraliseerd en gefiltreerd over een Milipore Nonorganic Cartridge om sporen van organische stoffen te verwijderen. In de eluentia is ftaalzuur, barnsteen- of benzoëzuur (Merck) gebruikt en op de juiste pH gebracht met 0,1 M NaOH. In het eluens voor de ion-interactie chromatografie is bovendien tertiair butylamine gebruikt (EGA Chemie).

Standaardoplossingen zijn bereid door 1,000 gram chloride, nitriet, bromide, sulfaat, fosfaat en fluoride als het natriumzout (P.A. kwaliteit) op te lossen in 1 liter water. Uit deze oplossingen werden de benodigde oplossingen gemaakt. Tenzij anders vermeld zijn concentraties van 50 mg l^{-1} geïnjecteerd via een $10 \text{ }\mu\text{l}$ loop.

3.3 Kolommaterialen

3.3.1 Aan silica gebonden wisselaars

Ionenwisselaars met het quaternaire amine- $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ als functionele groep, zijn bereid uitgaande van Lichrosphere (Merck). Hierbij is onder watervrije condities 3-chloorpropyltrimethoxysilaan gebonden aan de silica. In de volgende reactiestap is het chlooratoom vervangen door trimethylamine, waardoor deze actieve groep via een zogenaamde spacer aan de silica werd gebonden. Verschillende capaciteiten kunnen worden bereikt door Lichrosphere materialen te gebruiken met verschillende specifieke oppervlakten. Uitgaande van een afstand tussen de silanolgroepen op het silica oppervlak van $0,5 \text{ nm}$, kan theoretisch $3,3 \text{ }\mu\text{eq}$ wisselaar per vierkante meter silica worden gebonden. Deze waarde is echter niet bereikt. Van Lichrosphere Si-1000 met een specifiek oppervlak van $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ is een wisselaar gemaakt met een capaciteit van $45 \text{ }\mu\text{eq g}^{-1}$. Lichrosphere Si-100 met een specifiek oppervlak van $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ gaf wisselaars met capaciteiten van $238 \text{ }\mu\text{eq g}^{-1}$ en $278 \text{ }\mu\text{eq g}^{-1}$.

Door onverklaarbare redenen faalde de bereiding van de wisselaar tijdens het verdere onderzoek. Daarom zijn ook commercieel verkrijgbare wisselaars onderzocht, te weten: Partisil 10 SAX (Whatman) en Vydac 302 IC (The Separation Group). De wisselaars zijn met de slurry methode gepakt. Vydac 302 IC is gepakt in een kolom geleverd. Alle kolommen hadden een lengte van 25 cm en een interne diameter van $4,6 \text{ mm}$.

De capaciteiten van zowel de bereide wisselaars en van de Partisil 10 SAX zijn bepaald door een kleine hoeveelheid wisselaar (200 mg) te verzadigen met chloride. Na uitwisseling van het geadsorbeerde chloride tegen nitraat is de hoeveelheid chloride via potentiometrische titratie met zilvernitraat gemeten.

3.3.2 Reversed phase kolommen

Lichrosorb RP-18 is gebruikt als materiaal voor de ion-interactie chromatografie. Het is geleverd door Chrompack (Nederland) in een kolom van $25 \times 0,46$ cm of in het Cartridge systeem ($10 \times 0,3$ cm). Een reversed phase materiaal kan een glad en een ruw oppervlak hebben. Bij een glad oppervlak liggen alle C18 groepen evenwijdig naast elkaar. Zo'n oppervlak is verkregen door de kolom te elueren met water en tegelijkertijd via een watermantel te verwarmen tot 80°C , gevolgd door langzaam afkoelen. Een ruw oppervlak, waarbij de groepen door elkaar liggen, is verkregen door gedurende 2 uur te elueren met acetonitril.

3.4 Filtratie experimenten silica gebonden wisselaars

De filtratie experimenten zijn uitgevoerd met behulp van een afzuigerlenmeyer met een $0.45 \mu\text{m}$ filter (Schleiger en Schuel). Op het filter is 300 mg ionenwisselaar gebracht die is gewassen met 10^{-2} M NaCl, Na_2SO_4 of ftaalzuur oplossingen welke op pH zijn gebracht met respectievelijk HCl, H_2SO_4 en NaOH. In het filtraat is het ion gemeten dat is uitgewisseld. Om te voorkomen dat de hoeveelheid van het desbetreffende ion in het poriewater de resultaten zou beïnvloeden, is na de 10^{-2} M oplossing gewassen met een 10^{-5} M oplossing van hetzelfde anion en dezelfde pH. Deze concentratie is laag genoeg om de gemeten hoeveelheden niet te beïnvloeden. Chloride is gemeten met behulp van een potentiometrische titratie, sulfaat via een turbidimetrische methode (Standard Methods, 1976) en ftaalzuur als totaal organisch koolstof (TOC) met behulp van de Carbon Analyser 915 A van Beckman.

3.5 Geleidbaarheidsexperimenten

Om de binding tussen anionen en TBA^+ te onderzoeken zijn enkele geleidbaarheidsexperimenten uitgevoerd, waarbij gebruik werd gemaakt van een PW 9506 geleidbaarheidsmeter (Philips) en een PW 9408 pH meter (Philips). Bij deze experimenten zijn tevens specifieke chloride- en nitraatelectroden (Orion) gebruikt.

Oplossingen van TBAOH zijn getitreerd met HCl, HNO_3 en H_2SO_4 (0,100 M) en ftaalzuur is getitreerd met NaOH (0,100 M).

3.6 Doorbraakexperimenten op reversed phase kolommen

De doorbraak van TBA^+ op een schone kolom (schoongemaakt met acetonitril) is gemeten door het effluent van de kolom op te vangen in 5 % Nessler's reagens (Merck). Zodra er TBA^+ in het effluent aanwezig was, werd een troebeling waargenomen. De doorbraak was dan eveneens zichtbaar op de geleidbaarheidsdetektor. Als moment van doorbraak is het tijdstip genomen waarop 50 % van de signaalverandering werd gemeten.

4 RESULTATEN EN DISCUSSIE
 4.1 Chemisch gebonden wisselaars op silicabasis
 4.1.1 Filtratie experimenten

De anionenwisselaar met een capaciteit van $238 \mu\text{eq}^{-1}$ en Partisil 10 SAX zijn gebruikt voor enkele filtratie experimenten. Het doel van deze experimenten was te onderzoeken hoe de tweewaardige ionen aan de wisselaar zijn gebonden, één anion aan één wisselaargroep of één anion aan twee wisselaargroepen. De experimenten zijn gestart met chloride verzadigde wisselaars. De gebruikte oplossingen waarmee de wisselaars zijn behandeld en de hoeveelheid anionen in het filtraat staan weergegeven in tabel 1. De nauwkeurigheid van de getallen is ongeveer 10%. Vanuit tabel 1 kan worden geconcludeerd dat sulfaat en ftaalzuurionen worden gebonden door twee wisselaargroepen. Zelfs bij pH 4, als slechts 5% van de ftaalzuur uit ftalaat bestaat is dit ion de belangrijkste groep op de wisselaar. Dit alles betekent niet dat biftalaat niet kan deelnemen aan de uitwisseling, maar dat het zodra het zich op de wisselaar bevindt snel zal veranderen in ftalaat.

Filtratie oplossingen mol l ⁻¹	Gemeten in filtraat		
	ionenwisselaar 238 $\mu\text{eq g}^{-1}$		Partisil 10 SAX
	pH 5,8	pH 4,0	pH 5,8
10^{-2} ftaalzuur	$238 \mu\text{eq g}^{-1} \text{Cl}^{-}$	$238 \mu\text{eq g}^{-1} \text{Cl}^{-}$	$330 \mu\text{eq g}^{-1} \text{Cl}^{-}$
10^{-2} Na ₂ SO ₄	$112 \mu\text{eq g}^{-1}$ ftaalzuur	$142 \mu\text{eq g}^{-1}$ ftaalzuur	$161 \mu\text{eq g}^{-1}$ ftaalzuur
10^{-2} ftaalzuur	$122 \mu\text{eq g}^{-1} \text{SO}_4^{2-}$	$140 \mu\text{eq g}^{-1} \text{SO}_4^{2-}$	$182 \mu\text{eq g}^{-1} \text{SO}_4^{2-}$

Tabel 1. Filtratie experimenten om de hoeveelheid uitgewisseld anion te kunnen meten. De onnauwkeurigheid van de metingen is $< \pm 10\%$ van de gegeven waarde.

4.1.2 Kolomexperimenten

Verschillende ionenwisselaars op silicabasis zijn geëvalueerd om de relatie vast te stellen tussen retentie en de samenstelling van het eluens. Voor elk materiaal is nagegaan of de scheiding van de anionen voldoende was en of de eluenssamenstelling voldeed aan de eisen gesteld door de detektie.

Als eerste is de ionenwisselaar met de capaciteit van 45 µeq g⁻¹ geëvalueerd. De functionele groep was trimethylamine. De retentietijden van de anionen zijn gemeten, gebruik makend van oplossingen met verschillende ftaalzuurconcentraties en pH waarden. De resultaten, berekend als capaciteitsfactor k' zijn weergegeven in tabel 2.

Kolom	functionele groep	capaciteit µeq.g ⁻¹	ftaalzuur mmol.l ⁻¹	pH	CAPACITEITSFACTOR k'							systeempiek
					Cl ⁻	NO ₂ ⁻	BR ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	PO ₄ ³⁻	
Lichrosphere	-N ⁺ (CH ₃) ₃	45	0,1	4,37	5,71	zie	zie	zie	30	nr	nr	gp
-	-	-	0,1	4,63	4,74	CL ⁻	CL ⁻	CL ⁻	26,5	nr	nr	gp
-	-	-	0,1	5,00	3,24	-	-	-	22,4	nr	nr	gp
-	-	-	0,1	5,50	2,21	-	-	-	21,3	nr	nr	gp
-	-	-	0,5	4,38	1,92	-	-	-	26,3	nr	nr	gp
-	-	-	0,5	4,82	1,38	-	-	-	15,1	nr	nr	gp
-	-	-	0,5	5,20	1,04	-	-	-	6,76	nr	nr	gp
-	-	-	0,5	5,50	0,78	-	-	-	4,62	nr	nr	gp
-	-	-	0,5	5,70	0,83	-	-	-	3,78	nr	nr	gp
-	-	-	0,5	6,00	0	-	-	-	3,63	nr	nr	gp
Lichrosphere	-N ⁺ (CH ₃) ₃	238	0,5	5,86	2,88	-	-	3,38	28,9	nr	6,52	gp
-	-	-	1,0	5,75	2,49	2,88	3,04	3,07	21,1	nr	5,73	gp
-	-	-	2,0	5,93	1,52	1,73	1,82	1,81	8,39	nr	3,33	gp
-	-	-	3,0	4,49	2,14	2,31	2,28	2,31	9,72	nr	2,34	gp
-	-	-	3,0	5,75	1,24	-	-	-	6,49	nr	-	gp
Lichrosphere	-N ⁺ (CH ₃) ₃	278	0,5	5,70	3,78	4,41	-	4,61	30	nr	7,40	gp
-	-	-	1,5	4,80	3,01	3,44	3,44	3,57	17,3	nr	3,74	gp
-	-	-	1,5	5,80	2,17	2,61	2,68	2,75	19,0	nr	3,44	gp
-	-	-	3,0	4,70	2,45	-	-	3,08	11,0	nr	2,45	gp
-	-	-	3,0	4,84	1,91	-	-	2,34	9,40	nr	2,50	gp
-	-	-	3,0	5,84	1,34	-	-	1,64	8,09	nr	2,39	gp
Partieel	onbekend	330	0,5	5,50	5,01	5,11	7,11	6,19	gp	nr	gp	gp
10 SAX	-	-	0,5	6,20	3,67	3,61	5,68	4,52	gp	nr	gp	gp
-	-	-	1,0	5,50	3,35	3,25	4,34	4,00	gp	nr	gp	gp
-	-	-	1,0	5,90	2,56	2,58	4,14	3,56	gp	nr	gp	gp
-	-	-	1,5	4,80	3,22	-	-	-	gp	nr	gp	gp
-	-	-	1,5	5,80	1,98	-	-	-	gp	nr	gp	gp
-	-	-	2,0	4,80	3,08	3,15	4,53	4,06	gp	nr	gp	gp
-	-	-	3,0	5,80	0,92	0,97	1,85	1,60	gp	nr	gp	gp
Vydac 302 IC	-N ⁺ (C ₂ H ₅) ₃	100	0,5	5,00	3,08	4,31	4,76	6,00	27,0	0	0	44,4
-	-	-	0,5	6,00	2,38	3,18	3,46	4,27	17,0	0	0	gp
-	-	-	0,75	6,00	1,81	2,50	2,62	3,18	10,8	0	0	gp
-	-	-	1,0	6,00	1,46	1,91	2,11	2,48	7,01	0	0	gp
-	-	-	2,0	5,00	1,37	2,03	2,25	2,85	7,10	0	0	14,4
-	-	-	4,0	5,00	0,96	1,49	1,58	2,00	3,62	0	0	8,18

Tabel 2. Capaciteitsfactoren van anionen bij verschillende eluenssamenstelling en anionenuisselaars op silica-basis

gp = geen piek

0 = samen met injectiepiek

nr = niet reproduceerbaar

- = niet gemeten

Er is geen scheiding waargenomen tussen de eenwaardige anionen (Cl^- , NO_2^- , Br^- en NO_3^-), terwijl sulfaat goed was gescheiden. Fosfaat en fluoride gaven geen reproduceerbare retentietijden.

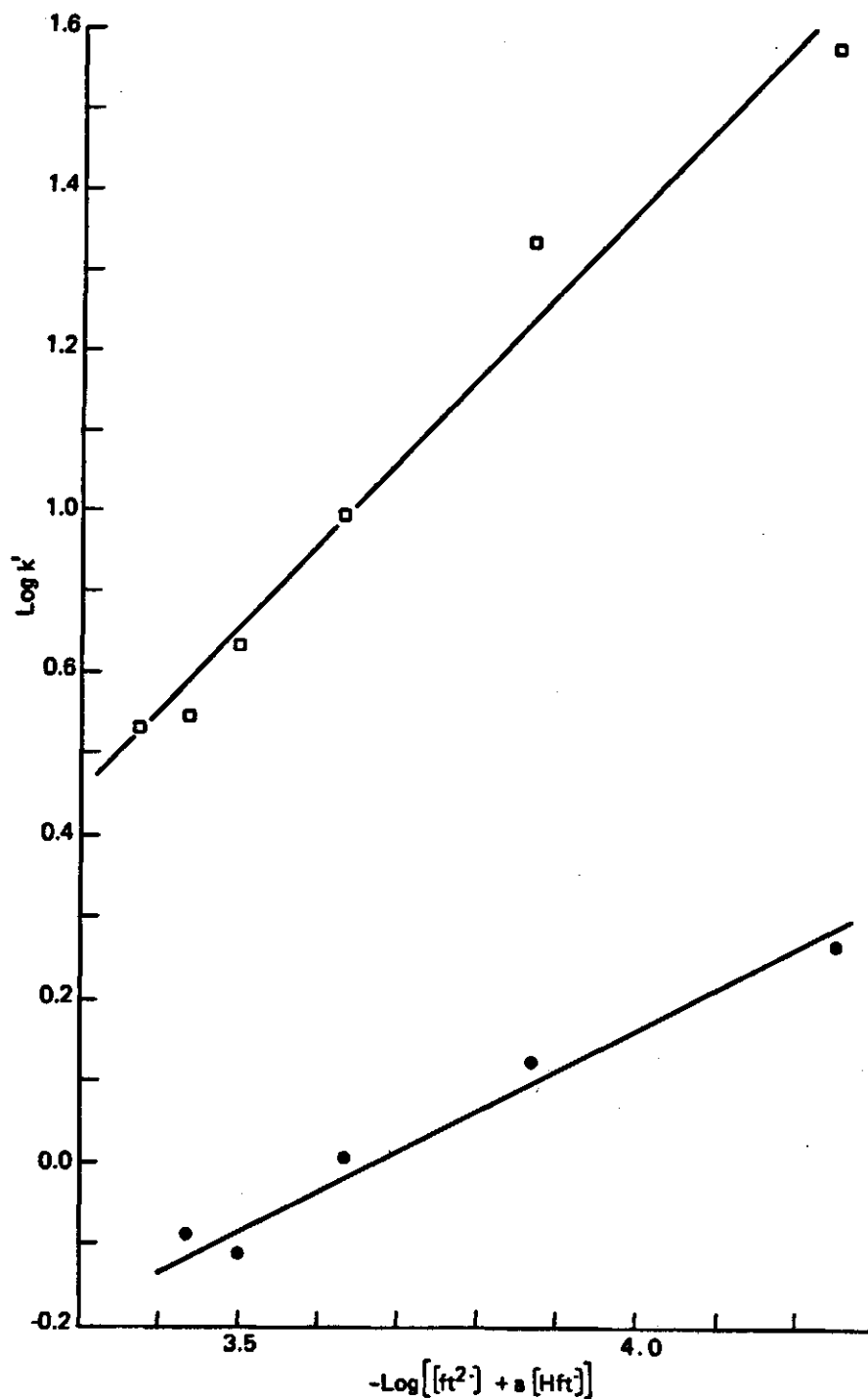


Fig. 1. Capaciteitsfactoren van anionen als functie van de eluensamenstelling.

Ionenwisselaar $45 \mu\text{eq g}^{-1}$ functionele groep $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$

● chloride $\log k' = -0,483 \log [ft^2] - 1,76$ $a = 0$ $S_h = 0.047$

□ sulfaat $\log k' = -1,053 \log [ft^2] - 3,00$ $a = 0$ $S_h = 0.079$

S_h = standaardafwijking van de helling

De capaciteitsfactor verkregen met de $0,5 \text{ mmol l}^{-1}$ oplossingen kan worden beschreven met vergelijking (5) zoals is weergegeven in figuur 1. Dit betekent dat de ftalaatconcentratie bepalend is voor de uitwisseling en de biftalaatconcentratie niet van invloed is. De hellingen van de eenwaardige anionen en sulfaat zijn respectievelijk 0,48 en 1,05, wat in overeenstemming is met vergelijking (5). De resultaten van de $0,1 \text{ mmol l}^{-1}$ oplossingen zijn meer gespreid en niet gebruikt voor de berekening. De spreiding bij deze lage concentratie werd veroorzaakt doordat de hoeveelheid geïnjecteerde anionen de pH ging beïnvloeden. De pH van het effluent was vaak anders dan die van het eluens.

Gebruik van barnsteen zuur of benzoëzuur in plaats van ftaalzuur had geen effect op de scheiding. Deze was weer gebaseerd op de lading van de anionen.

De wisselaar gebruikt door Buytenhuys (1981) Nucleosil 10 SB had dezelfde functionele groep, maar een grotere capaciteit ($1000 \mu\text{eq g}^{-1}$). Hiermee verkreeg hij een goede scheiding. De functionele groep is dus niet alleen van belang, maar de capaciteit is mede van invloed op de scheiding. De capaciteit van Nucleosil 10 SB is te groot om bruikbaar te zijn voor indirecte UV- of geleidbaarheidsdetektie. Daarom is ook een wisselaar gemaakt met een capaciteit van ca $250 \mu\text{eq g}^{-1}$.

De gesynthetiseerde materialen met een capaciteit van respectievelijk 238 en $278 \mu\text{eq g}^{-1}$ zijn eveneens geëvalueerd met oplossingen met verschillende ftaalzuurconcentraties en pH's. De capaciteitsfactoren van de verschillende anionen zijn weergegeven in tabel 2. Uit deze tabel kan worden geconcludeerd dat de capaciteit groot genoeg is om scheiding te geven tussen de verschillende anionen, maar te klein om voldoende selectief te zijn. De verschillen tussen de capaciteitsfactoren van de eenwaardige ionen zijn nog te klein. De capaciteitsfactoren kunnen niet worden beschreven met vergelijking 5. Speciaal bij lage pH waarden als de fractie biftalaat groot is ten opzichte van de fractie ftalaat zijn de capaciteitsfactoren kleiner dan berekend met vergelijking 5. Voor sulfaat is de hoeveelheid biftalaat van groot belang en vergelijking 8 moet worden gebruikt met een a-waarde van 0,75. (fig 2). Deze factor is verkregen via een trial and error methode, waarbij a is gevarieerd en die a-waarde is gekozen waar de punten afkomstig van verschillende pH-waarden gelijk verspreid lagen

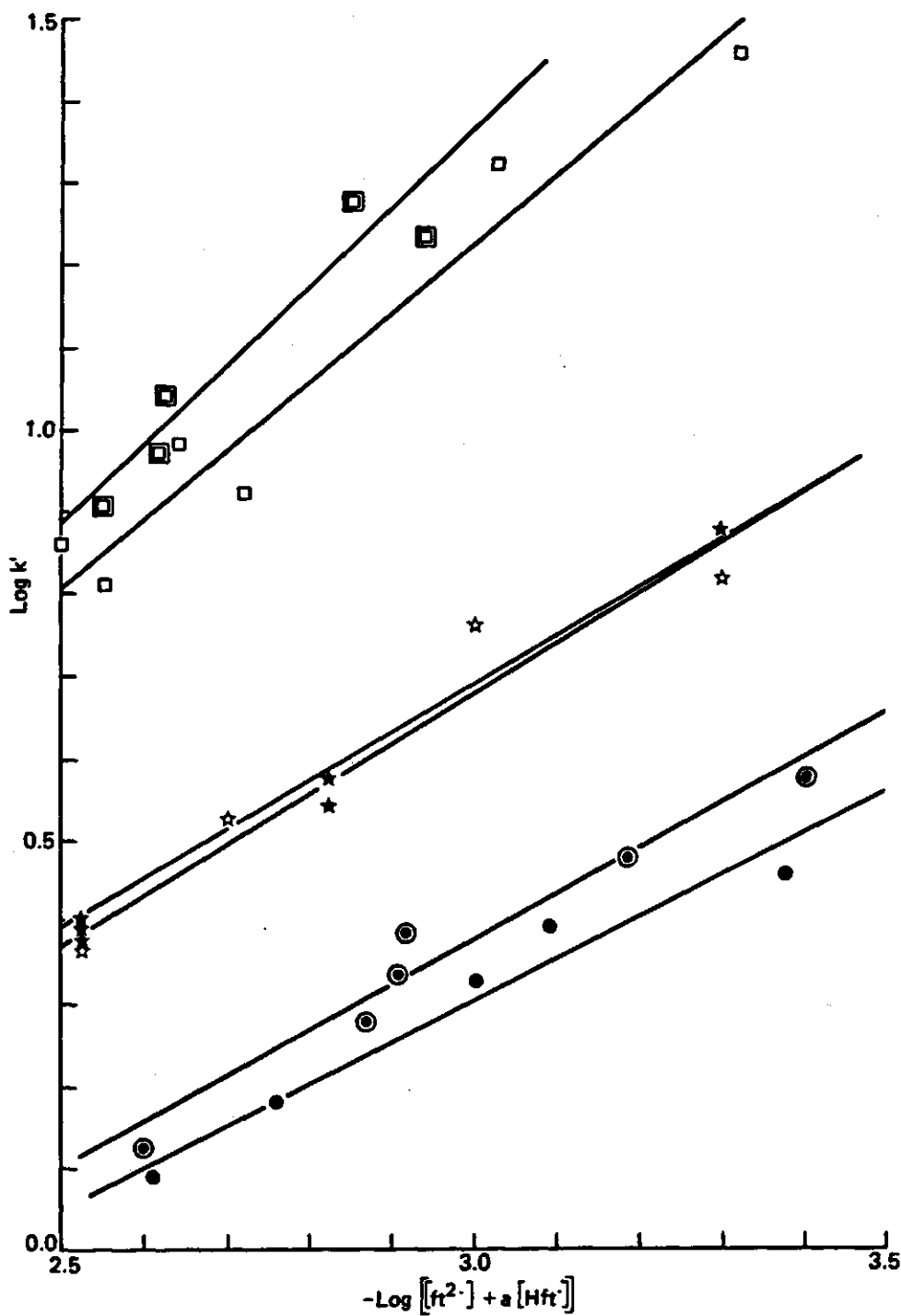


Fig. 2. Capaciteitsfactoren van anionen als functie van de sluensamenstelling

Ionenvisselaar ca 250 $\mu\text{eq g}^{-1}$ functionele groep $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$

● chloride 238 $\mu\text{eq g}^{-1}$	$\log k' = -0,501 \log[(ft^2) + 0,25[Hft^-]] - 1,19$	$S_h = -0,067$
● chloride 278 $\mu\text{eq g}^{-1}$	$\log k' = -0,553 \log[(ft^2) + 0,25[Hft^-]] - 1,76$	$S_h = -0,059$
□ sulfaat 238 $\mu\text{eq g}^{-1}$	$\log k' = -0,84 \log[(ft^2) + 0,75 [Hft^-]] - 1,30$	$S_h = -0,12$
□ sulfaat 278 $\mu\text{eq g}^{-1}$	$\log k' = -0,96 \log[(ft^2) + 0,75 [Hft^-]] - 1,53$	$S_h = -0,16$
☆ fosfaat 238 $\mu\text{eq g}^{-1}$	$\log k' = -0,58 \log[(ft^2) + [Hft^-]] - 1,07$	$S_h = -0,11$
☆ fosfaat 278 $\mu\text{eq g}^{-1}$	$\log k' = -0,61 \log[(ft^2) + [Hft^-]] - 1,52$	$S_h = -0,03$

rond de verkregen lijn. De variatie is gebeurd in stappen van 0.05. De capaciteits factor van de eenwaardige anionen is minder afhankelijk van de biftalaat concentratie en de a-factor is gelijk aan 0.25 (fig 2). De gemiddelde helling in figuur 2 van de twee materialen is 0,52 voor chloride en 0,90 voor sulfaat, wat aangeeft dat de vastgestelde relatie (8) het retentiegedrag goed beschrijft.

Fosfaat gaf reproduceerbare retentietijden met de wisselaars van ca. 250 $\mu\text{eq g}^{-1}$ materiaal. Voor de capaciteitsfactor is niet alleen de ftaalzuur concentratie en de pH van belang, maar ook de dissociatiegraad van fosforzuur. Bij pH 6 is HPO_4^{2-} het meest voorkomende ion, maar bij lagere pH-waarden neemt de fractie eenwaardig H_2PO_4^- toe. Dit laatste ion wordt minder sterk tegengehouden door de wisselaar. De resultante van deze effecten is, dat de capaciteitsfactor alleen afhangt van de ftaalzuurconcentratie ($a=1$) en min of meer onafhankelijk is van de pH (fig. 2).

Worden de capaciteitsfactoren van de materialen van 238 en 278 $\mu\text{eq g}^{-1}$ met elkaar vergeleken, dan zijn die van het laatste materiaal iets groter, hetgeen in overeenstemming is met vergelijking (9). De retentie van de ionen is ook groter als vergeleken wordt met het materiaal van 45 $\mu\text{eq g}^{-1}$. Duidelijk is, dat de scheiding beter wordt bij toename van de capaciteit. Dit maakt een correctie van vergelijking (9) noodzakelijk. Volgens (9) neemt voor alle eenwaardige ionen k' evenveel toe met toename van de capaciteit. Het is echter verschillend. Vergelijking (9) moet daarom luiden:

$$\log k' = \text{constante} + b \frac{n}{2} \log \text{cap} \quad (14)$$

$b = \text{constante afhankelijk van anion}$

Zoals is vermeld, is de scheiding tussen eenwaardige ionen onvoldoende, wat kan worden verbeterd door toename van de capaciteit. Dit is echter niet zinvol omdat de eluensconcentratie dan eveneens moet toenemen. Voor de onderzochte materialen van ca. 250 μeq^{-1} moet de ftaalzuurconcentratie al 2 mmol l^{-1} zijn (bij pH 6) om voor sulfaat een capaciteitsfactor te krijgen van 10. Deze concentratie is al groter dan wenselijk voor een optimale detektie met indirecte UV en geleidbaarheidsdetektie.

Een andere variabele is de functionele groep. Barron en Fritz (1984) vonden bij ionenwisselaars gebaseerd op organische polymeren, dat speciaal voor eenwaardige ionen het effect van de functionele groep belangrijk was. Bij toename van het aantal koolstofatomen op de uitwisselingsgroep nam de selectiviteit toe. Wheals (1983) varieerde de functionele groep bij wisselaars op silicabasis en zijn resultaten duiden op een soortgelijk effect. Helaas zijn geen cijfers over de capaciteit van de gebruikte materialen gegeven, zodat de toename van de selectiviteit ook een capaciteitseffect kan zijn.

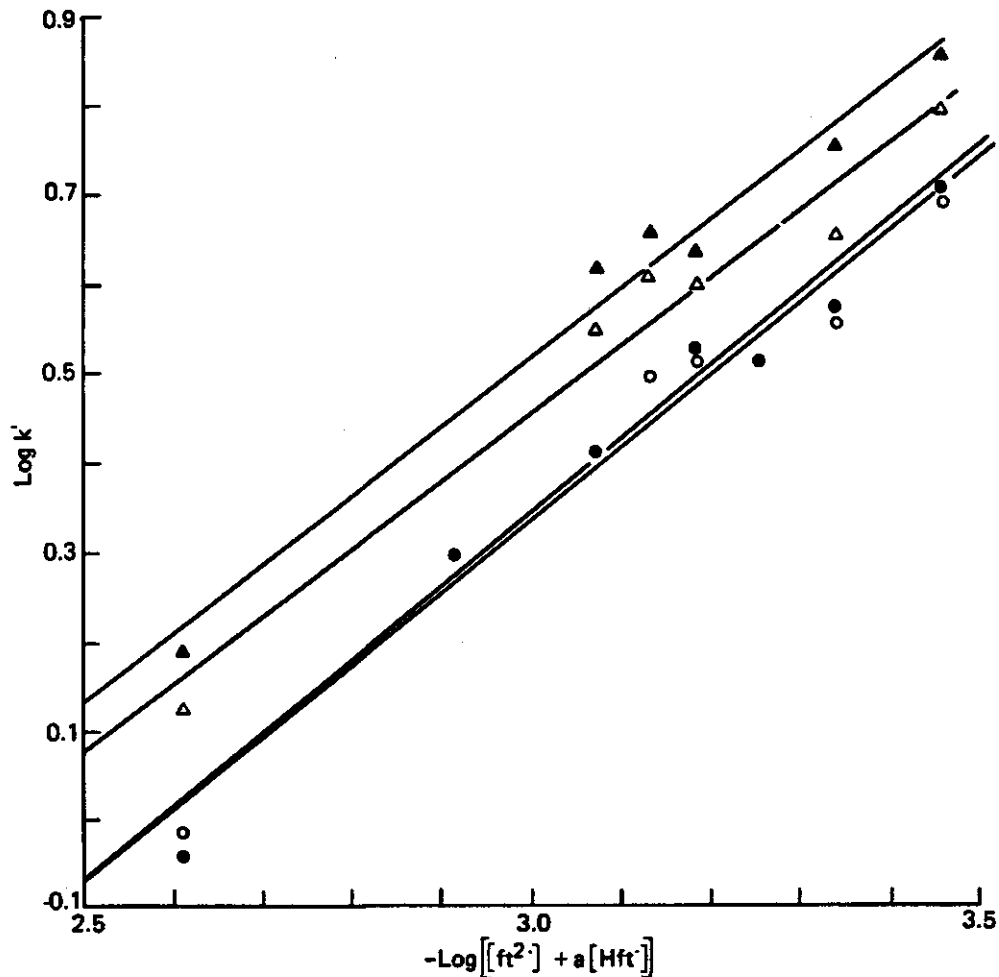


Fig. 3. Capaciteitsfactoren van anionen als functie van de eluenssamenstelling

Ionenwisselaar Partisil 10 SAX

● chloride	$\log k' = -0,824$	$\log([ft^{-2}] + 0,15 [Hft^{-}]) - 2,14$	$S_h = 0,068$
○ nitriet	$\log k' = -0,827$	$\log([ft^{-2}] + 0,15 [Hft^{-}]) - 2,15$	$S_h = 0,073$
▲ bromide	$\log k' = -0,678$	$\log([ft^{-2}] + 0,15 [Hft^{-}]) - 1,49$	$S_h = 0,033$
△ nitraat	$\log k' = -0,664$	$\log([ft^{-2}] + 0,15 [Hft^{-}]) - 1,51$	$S_h = 0,055$

Door het falen van de synthese was het niet mogelijk wisselaars te maken met andere functionele groepen. Daarom is gebruik gemaakt van commercieel verkrijgbare wisselaars. Partisil 10 SAX was het eerste onderzochte materiaal. De wisselaar zou een capaciteit moeten hebben van $1000 \mu\text{eq g}^{-1}$, gemeten is echter $330 \mu\text{eq g}^{-1}$. Van de functionele groep is alleen bekend, dat het een quaternaire amine is. Met Partisil 10 SAX kunnen de eenwaardige anionen worden gescheiden (tabel 2). De retentie van sulfaat was te groot om te kunnen meten. Opmerkelijk is de plaatsverwisseling van bromide en nitraat in het chromatogram in vergelijking met de andere kolommen. De capaciteitsfactoren kunnen weer worden voorspeld met vergelijking (8) met een a-factor van 0.15 (fig. 3). Met dit materiaal is de invloed van het biftalaation dus kleiner dan bij het voorafgaande materiaal. De grootte van de helling (fig. 3) wijkt af van de theoretische waarde van 0,50. Hier is geen verklaring voor gevonden. De scheiding tussen chloride en nitriet is onvoldoende voor een praktische toepassing. Vergroting van de capaciteit is ook niet zinvol, omdat de concentratie ftaalzuur in het eluens nu al te groot is voor optimale detektie.

Een andere commerciële kolom was de Vydac 302 IC anionenwisselaar. Dit is een sferische silica met een specifiek oppervlak van $86 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en een capaciteit van $100 \mu\text{eq g}^{-1}$ (Glatz en Girard, 1982). Van de functionele groep wordt eveneens gezegd, dat het een quaternaire amine is. Genieser e.a. (1983) vonden, dat Vydac anionenwisselaar een triethylamine bevatte. De resultaten met dit materiaal zijn eveneens weergegeven in tabel 2. De scheiding is goed, zoals weergegeven in figuur 4. Ook in dit geval kunnen de capaciteitsfactoren worden beschreven met vergelijking (8) (fig. 5). Voor sulfaat is de a-factor gelijk aan 0,25 en voor de eenwaardige anionen 0,20. De hellingen van de curven zijn 0,99 voor sulfaat en gemiddeld 0,55 voor de eenwaardige ionen.

Opmerkelijk is de systeempiek aanwezig bij pH 5, maar afwezig bij pH 6. Deze systeempiek verdubbelt de tijd, die noodzakelijk is voor een enkele analyse. Een eluens met 1 mmol l^{-1} ftaalzuur bij pH 6 lijkt optimaal bij deze kolom. De scheiding is dan goed, de analysetijd vrij kort en de lichtabsorptie beneden 1 extinctie eenheid. Helaas vertoonde de kolom een versnelde achteruitgang bij pH 6, zodat een lagere pH en daarmee grotere ftaalzuurconcentratie moet worden gekozen.

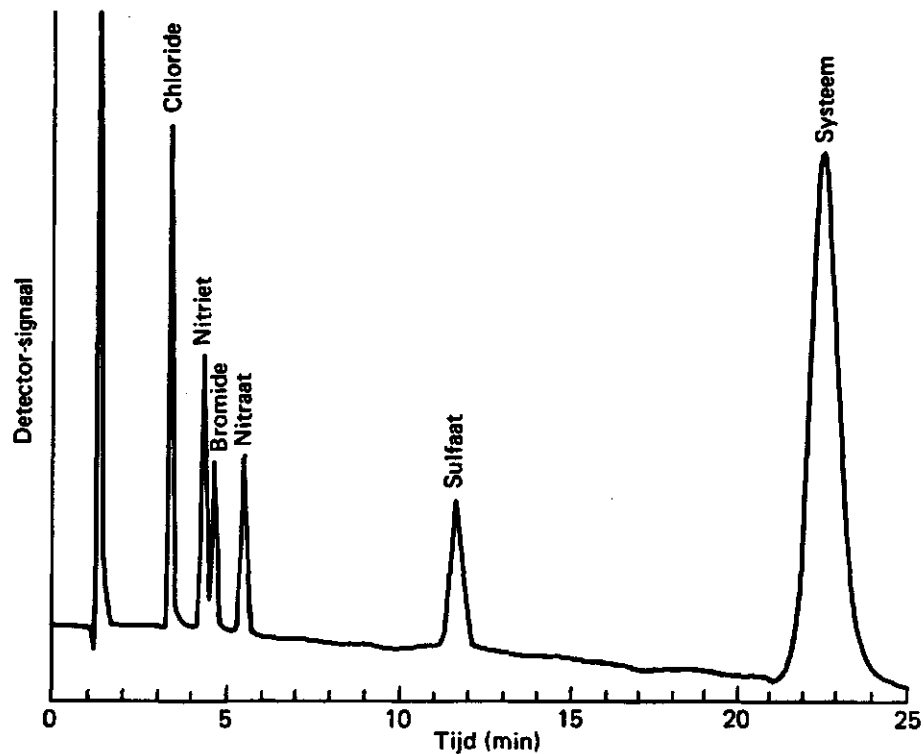


Fig. 4. Scheiding van anionen met de Vydac 302 IC ionenwisselaar Kolom 25×0,46 cm. Eluens ftaalzuur 2 mmol l⁻¹ op pH 5 gebracht met NaOH. Pumpsnelheid 2,0 ml min⁻¹. Injectievolume 50 µl. Monsters 10 mg l⁻¹ van elk van de anionen. Detectie, indirecte UV bij 290 nm.

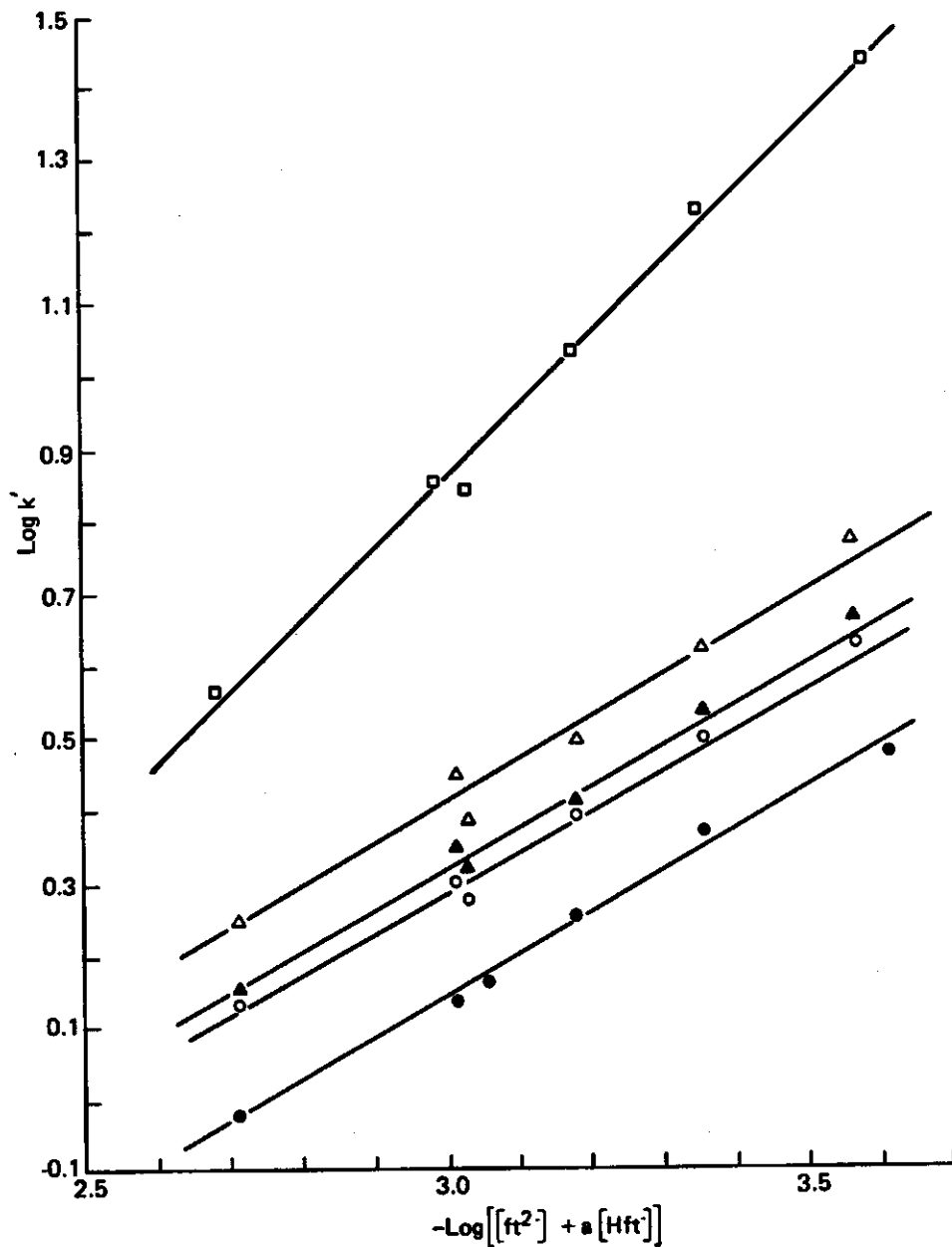


Fig. 5. Capaciteitsfactoren van anionen als functie van de eluenssamenstelling.

Ionenwisselaar Vydac 302 IC

● chloride	$\log k' = -0,582 \log([ft^{-2}] + 0,20 [Hft]) - 1,604$	$S_h = 0,027$
○ nitriet	$\log k' = -0,531 \log([ft^{-2}] + 0,20 [Hft]) - 1,293$	$S_h = 0,041$
▲ bromide	$\log k' = -0,542 \log([ft^{-2}] + 0,20 [Hft]) - 1,295$	$S_h = 0,036$
△ nitraat	$\log k' = -0,542 \log([ft^{-2}] + 0,20 [Hft]) - 1,201$	$S_h = 0,056$
□ sulfaat	$\log k' = -0,99 \log([ft^{-2}] + 0,25 [Hft]) - 2,118$	$S_h = 0,050$

4.2 Ion-interactie chromatografie

Uit de resultaten van de silica gebonden wisselaars kan worden geconcludeerd, dat de scheiding verbetert naarmate het aantal koolstofatomen van de wisselaargroep toeneemt. Om deze reden is het tertiair butylamine-ion met 16 C atomen gekozen als actieve groep.

4.2.1 Mogelijkheid van ionparen

In eerste instantie is onderzocht of TBA^+ in staat was ionparen te vormen met de te bepalen anionen of met ftaalzuurionen.

Voor chloride en nitraat kon dit eenvoudig worden vastgesteld met specifieke elektroden. Als zowel een TBAOH oplossing ($10^{-3} M$) en eenzelfde hoeveelheid water worden getitreerd met HCl, geeft de specifieke chloride electrode dezelfde titratiecurves. Bij titratie met HNO_3 en een specifieke nitraat electrode werd eenzelfde resultaat verkregen. Deze resultaten geven aan, dat in water en in een TBAOH oplossing de hoeveelheden vrij chloride en nitraat gelijk zijn. Aangezien de zuren HCl en HNO_3 volledig gedissocieerd zijn bij de gebruikte concentratie, is dus ook $TBACl$ en $TBANO_3$ volledig gedissocieerd.

Sulfaat is een tweewaardig anion en zou zich anders kunnen gedragen. Een specifieke elektrode voor sulfaat bestaat niet, zodat een ander experiment moest worden uitgevoerd. Hierbij zijn gelijke hoeveelheden TBAOH ($10^{-3} M$) en water getitreerd met HCl en H_2SO_4 , terwijl de pH en de geleidbaarheid zijn geregistreerd. De geleidbaarheden van de TBAOH oplossingen bij het equivalentiepunt (uit pH curve) staan weergegeven in tabel 3. In deze tabel staan ook de geleidbaarheden van het water na

anion	gemeten geleidbaarheid ($\mu S \text{ cm}^{-1} 20^{\circ}C$)		berekende bijdrage ($\mu S \text{ cm}^{-1} 20^{\circ}C$)	
	TBAOH+zuur (A)	water+zuur (B)	anion	$TBA^+ = A - C$
Cl^-	80 ± 1	300 ± 1	$53,3 \pm 1$	$26,7 \pm 1$
SO_4^{2-}	84 ± 1	305 ± 1	$56,2 \pm 1$	$27,8 \pm 1$

Tabel 3. Geleidbaarheden van TBAOH en water met zuren voor het vaststellen van de bijdrage in de geleidbaarheid van TBA^+ .

toevoegen van eenzelfde hoeveelheid HCL en H_2SO_4 . Met deze laatste waarden kan het aandeel van chloride of sulfaat in de geleidbaarheid worden berekend. Als deze waarden worden afgetrokken van die van de TBAOH oplossingen wordt het aandeel in de geleidbaarheid van TBA^+ verkregen. Dit aandeel is in beide gevallen gelijk, wat betekent dat de dissociatiegraad van TBACL en $(TBA)_2SO_4$ gelijk is, en dat de laatste ook volledig gedissocieerd is.

Omdat ftaalzuur niet volledig gedissocieerd is, moet hiervoor weer een ander experiment worden gedaan. Oplossingen met $2,0 \text{ mmol l}^{-1}$ TBAOH en ftaalzuur zijn hierbij op verschillende pH's gebracht met respectievelijk HCL en NaOH. Van de oplossingen zijn de geleidbaarheden gemeten. Na mengen van gelijke hoeveelheden is de geleidbaarheid opnieuw gemeten (tabel 4). Uit deze resultaten blijkt dat de geleidbaarheid van het mengsel, binnen de fout, gelijk is aan het gemiddelde van de twee oorspronkelijke oplossingen. De mengsels zijn daarom in dezelfde mate gedissocieerd als TBACL en Na_2 ftalaat. Deze twee zijn volledig gedissocieerd en $(TBA)_2$ ftalaat is daarom ook volledig gedissocieerd in het pH gebied van 4 tot 6.

pH	Geleidbaarheid $\mu S \text{ cm}^{-1} \text{ } 20^{\circ}C$			
	A = TBAOH + HCL (gemeten)	B = ftaalzuur + NaOH (gemeten)	A + B gemeten	A + B berekend
4,0	242 ± 1	158 ± 1	200 ± 1	200 ± 1
5,0	222 ± 1	212 ± 1	216 ± 1	217 ± 1
6,0	219 ± 1	296 ± 1	259 ± 1	258 ± 1

Tabel 4. Geleidbaarheden van TBA Cl en Na_2 ftalaat en een mengsel van beide bij verschillende pH waarden.

Uit al deze resultaten volgt, dat de hoeveelheid ionparen van TBA^+ met anorganische anionen of ftalaat slechts zeer klein kan zijn. Dit maakt het ion-interactiemechanisme waarschijnlijk.

In Hoofdstuk 4.2.5 in deze nota wordt vermeld dat het UV spectrum van ftaalzuur wordt beïnvloed door de TBA^+ concentratie. Dit kan betekenen dat er interactie bestaat tussen TBA^+ en ftaalzuur, hetgeen in tegenspraak is met voorgaande resultaten. Bedacht moet echter worden dat UV spectrofotometrie een 'snelle' techniek is, waarmee ook zeer korte durende interacties kunnen worden gemeten. Geleidbaarheid is een "langzame" techniek, waarmee alleen effecten worden gemeten die langer duren en de kort durende interacties worden gemist. De evenwichtsinstelling in een LC kolom is relatief traag, zodat "kort levende" ionparen geen significante invloed zullen hebben op het adsorptie evenwicht.

4.2.2 Effect reversed phase oppervlak

De C18 ketens in een reversed phase oppervlak kunnen op 2 manieren gerangschikt zijn. Ze kunnen evenwijdig naast elkaar liggen, daarbij een glad oppervlak gevend, of kris kras door elkaar wat een ruw oppervlak geeft. De aard van het oppervlak heeft invloed op de hoeveelheid TBA^+ die kan adsorberen. Op een glad oppervlak blijkt de hoeveelheid geadsorbeerde TBA^+ $11 \mu\text{eq g}^{-1}$ te zijn $[[TBA] = 1 \text{ mmol l}^{-1}]$. De anionen kunnen worden gescheiden op een materiaal met een glad oppervlak, maar het chromatogram werd verstoord door systeempieken. Optimalisering van de eluenssamenstelling kan wellicht verbetering geven. Een veel betere scheiding werd echter verkregen met een ruw reversed phase oppervlak, welke resultaten in deze nota zijn beschreven.

4.2.3 Capaciteit van de kolom

Voor het ion-interactie mechanisme moet een kolom een zekere capaciteit hebben om scheiding te kunnen geven, zoals gebleken is bij de aan silica gebonden wisselaars. Bartha en Vigh (1983) vonden een capaciteit van $97 \mu\text{eq g}^{-1}$ bij een concentratie van 1 mmol l^{-1} TBABr en bij gebruik van een Lichrosorb RP18. Gezien de resultaten bij de aan silica gebonden wisselaars moet bij TBA^+ als actieve groep deze capaciteit voldoende zijn.

Om na te gaan of dezelfde adsorptie optreedt bij gebruik van ftalaat in plaats van bromide is een doorbraakexperiment uitgevoerd.

Door een schone kolom met een ruw oppervlak ($20 * 0,3 \text{ cm}$, bevattende $0,70 \text{ g}$ Lichrosorb RP18) is een oplossing gepompt met zowel TBA^+ als ftaalzuur. (elk 1 mmol l^{-1} , pH 6, snelheid $0,4 \text{ ml min}^{-1}$). Doorbraak van TBA^+ vond plaats na 180 minuten.

Met behulp van het tijdstip van doorbraak kan de capaciteit worden berekend. Gecorrigeerd voor de tijd, die nodig is om het watervolume van de kolom te vervangen ($1,88 \text{ min}$) is de hoeveelheid geadsorbeerd TBA^+ gelijk aan $(180-1,88)*0,4*10^{-3} = 71,2 \mu\text{eq}$. De kolom bevatte $0,70 \text{ gram}$ reversed phase materiaal, wat een capaciteit geeft van $102 \mu\text{eq g}^{-1}$. Dit is in overeenstemming met de resultaten van Bartha en Vigh (1983) en duidt erop dat het effect van het anion op de capaciteit klein is.

Gedurende het wachten op de doorbraak zijn nitriet monster geïnjecteerd en de retentietijden gemeten. Berekend als capaciteitsfactoren zijn ze weergegeven in figuur 6. Uit deze figuur volgt dat de capaciteitsfactor van nitriet recht evenredig is met de tijd en niet meer toeneemt na doorbraak van TBA^+ . Dit betekent, dat TBA^+ als een scherp front door de kolom loopt en dat de effectieve kolomlengte toeneemt in de tijd. Na doorbraak van TBA^+ neemt de capaciteit niet meer toe.

Na doorbraak van de TBA^+ verscheen er een systeempiek in het chromatogram na injectie van een monster. Deze piek wordt veroorzaakt door een tekort aan TBA^+ gedurende de injectie. Hierdoor desorbeert er TBA^+ (samen met een anion van ftaalzuur). Deze gedesorbeerde hoeveelheid wordt weer opgevuld waardoor een extra piek ontstaat.

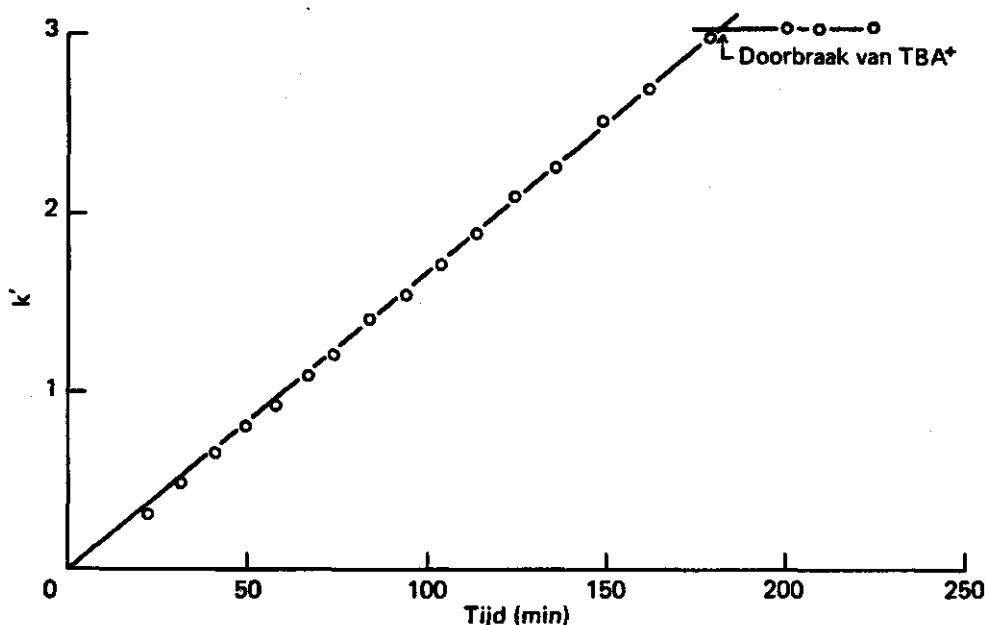


Fig. 6. Capaciteitsfactoren van nitriet als functie van de tijd. Er is gestart met een schone kolom. Lichrosorb RP 18 (20×0.3 cm). Eluens TBAOH en ftaalzuur elk 1 mmol l⁻¹ pH 6,0. Pumpsnelheid 0,4 ml min⁻¹. De tijd op de X-as is (de injectietijd t.o.v. starttijd experiment + retentietijd NO₂ t.o.v. start tijdexperiment)/2

Met behulp van de capaciteit is het mogelijk de bezettingsgraad van het oppervlak te berekenen. Het oppervlak van Lichrosorb RP18 is ongeveer 170 m² g⁻¹. De straal van TBA⁺ berekend met behulp van de covalente stralen van de atomen en bindingshoeken van 109⁰, is gelijk aan 0,62 nm. Bij verwaarlozing van de watermantel geeft dit een bezettingsgraad van het oppervlak van 44%. Dit is vrij hoog en maakt lineaire adsorptie van TBA⁺ minder waarschijnlijk, hetgeen ook is gepubliceerd door Bartha en Vigh (1983). Tussen 0,5- tot 20 mmol l⁻¹ TBA⁺ in de oplossing vonden zij een toename van het geadsorbeerde TBA⁺ van 83 tot 154 µeq g⁻¹.

Als de pH van het eluens wordt gewijzigd, is er een kleine verandering in de capaciteit, zoals is weergegeven in tabel 5. Bij een lage pH is er meer biftalaat in het eluens en dit zal ook de lading gaan compenseren. Het gevormde TBAbiftalaat is ongeladen en kan daarom ook met het biftalaatgedeelte aan de reversed phase adsorberen. Door deze sterkere adsorptie zal de capaciteit toenemen bij lagere pH. Omdat het oppervlak al voor het grootste deel is bezet is en de adsorptie van biftalaat ook ruimte inneemt, kan de toename van de capaciteit niet zo groot zijn.

pH	capaciteit
4,0	$120 \pm 2 \mu\text{eq g}^{-1}$
5,0	$119 \pm 2 \text{meq g}^{-1}$
6,0	$103 \pm 2 \mu\text{eq g}^{-1}$

Tabel 5. Capaciteit Lichrosorb RP 18 bij verschillende pH waarden. Kolom $10 \times 0,3 \text{ cm}$. Eluens TBAOH en ftaalzuur elk 1 mmol l^{-1} . Pumpsnelheid $0,6 \text{ ml min}^{-1}$.

Als de aanname waarbij biftalaat adsorbeert juist is, moet de systeempiek later komen bij lagere pH-waarden ten gevolge van de sterkere adsorptie van TBA^+ . Door de adsorptie van het biftalaatdeel zal dit ion minder of niet beschikbaar zijn voor de uitwisseling, waardoor de effectieve capaciteit kleiner zal worden. Hierdoor zullen de capaciteitsfactoren kleiner worden dan verwacht. Deze twee gevolgen worden verderop in deze nota behandeld.

4.2.4 Eluenssamenstelling en retentie

Om een optimale eluensconcentratie te krijgen, is de samenstelling gevarieerd. Variabelen waren de TBA^+ en ftaalzuurconcentratie en de pH. Bij de verschillende eluenssamenstellingen is de retentie van de anionen gemeten en weergegeven als capaciteitsfactor in tabel 6. Ook de capaciteitsfactor van de waargenomen systeempiek staat in tabel 6. In alle gevallen waren de capaciteitsfactoren voor fluoride en fosfaat gelijk aan 0. Ze zijn daarom niet getabelleerd. Soms is een waarde >40 gegeven voor de systeempiek. Grotere waarden konden niet worden gemeten omdat het dan moeilijk was de systeempiek te onderscheiden van drift van de detector.

Serie	ftaalzuur mmol.l ⁻¹	TBA ⁺ mmol.l ⁻¹	pH	CAPACITEITSPFACTOR k'					systeempek
				Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	
1	0,60	1,20	6,1	2,59	3,39	3,75	5,00	13,27	21,09
	0,94	-	-	2,15	2,85	3,16	4,26	9,25	19,50
	1,28	-	-	1,79	2,39	2,68	3,63	6,43	17,91
	1,62	-	-	1,62	2,18	2,45	3,33	5,32	17,66
	1,96	-	-	1,45	1,95	2,20	2,99	4,26	16,90
2	1,00	0,20	6,1	1,45	1,85	1,93	2,44	5,20	140
	-	0,50	-	1,74	2,24	2,43	3,18	6,92	35,56
	-	1,00	-	1,91	2,53	2,81	3,79	7,91	20,18
	-	1,50	-	2,00	2,69	3,03	4,13	8,51	14,96
	-	2,00	-	2,06	2,81	3,21	4,44	-	12,16
3	2,00	0,60	6,1	1,25	1,67	1,84	2,46	3,65	28,38
	-	1,20	-	1,37	1,89	2,15	2,97	4,12	16,00
	-	1,80	-	1,44	2,02	2,33	3,28	4,41	11,48
	-	2,40	-	1,49	2,10	2,44	3,46	4,68	9,10
4	2,00	1,20	4,5	1,23	1,57	1,73	2,21	3,55	140
	-	-	5,0	1,23	1,60	1,78	2,32	3,53	34,28
	-	-	5,5	1,32	1,77	1,99	2,67	3,87	15,38
	-	-	6,0	1,35	1,85	2,10	2,87	4,10	15,81
	-	-	6,1	1,40	1,92	2,18	2,99	4,19	16,44
5	1,00	0,50	4,3	1,65	2,00	2,15	2,64	6,30	140
	-	-	4,9	1,58	1,98	2,13	2,67	5,97	140
	-	-	5,2	1,60	2,04	2,20	2,82	6,18	140
	-	-	6,0	1,65	2,13	2,32	3,03	6,44	35,20
6	1,00	1,00	4,7	1,86	2,31	2,54	3,19	7,85	140
	-	-	5,4	1,82	2,37	2,62	3,44	7,62	21,38
	-	-	5,5	1,81	2,36	2,61	3,42	7,43	20,42

Tabel 6. Capaciteitsfactoren van anionen bij verschillende aluansamenstelling en en een reversed phase systeem. Kolom Lichrosorb RP 18 (25 x 0.46 cm).

De resultaten zijn chronologisch gepresenteerd en elke serie is binnen een dag gemeten. Daar in het algemeen chromatografische eigenschappen van een kolom slechter worden bij langer gebruik, zijn voor een beschrijving van een bepaald effect alleen waarnemingen genomen die op dezelfde dag zijn gedaan. Hierdoor werd niet het risico gelopen een tijdsafhankelijkheid in te bouwen. In figuur 7 is een voorbeeld van een verkregen chromatogram gegeven.

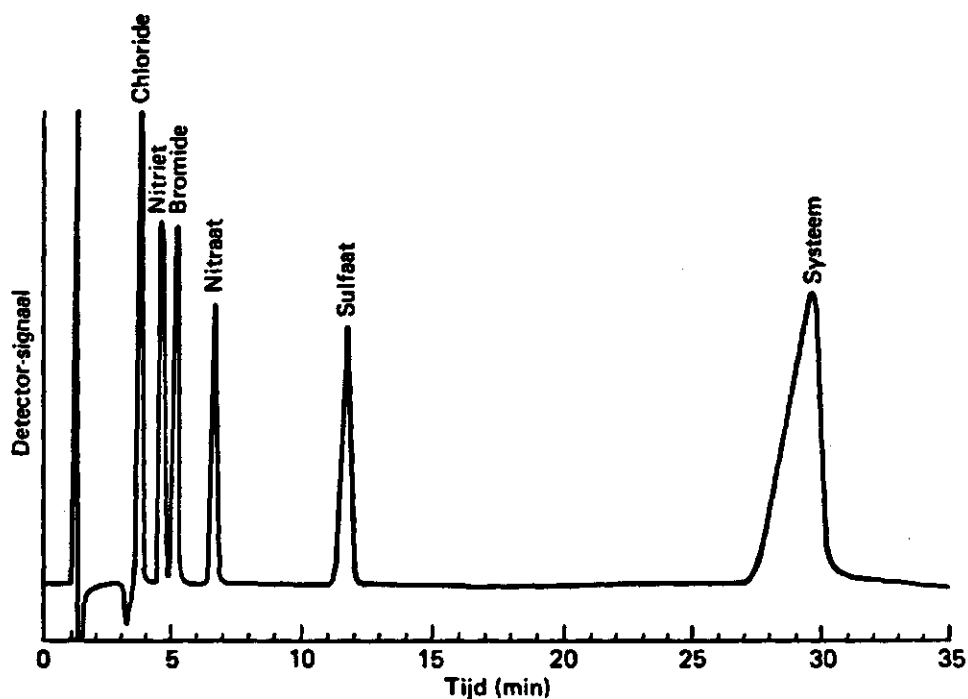


Fig. 7. Scheiding van anionen met ion-interactie chromatografie. Kolom Lichrosorb RP 18 (25x0,46 cm). Eluens TBAOH en ftaalzuur elk 1 mmol l^{-1} op pH gebracht met NaOH. Pompsnelheid 1 ml min^{-1} . Injectie $50 \text{ }\mu\text{l}$. Monster 10 mg l^{-1} van elk van de anionen. Detectie indirecte UV bij 270 nm .

Effect TBA^+ concentratie

Er bestaan lineaire relaties tussen de logaritme van capaciteitsfactoren en de $\log \text{TBA}^+$ concentratie voor de series waarin de ftaalzuur concentratie en de pH constant zijn gehouden (serie 2 en 3). Dit is weergegeven in figuur 8. De gemiddelden van de hellingen zijn weergegeven in tabel 7.

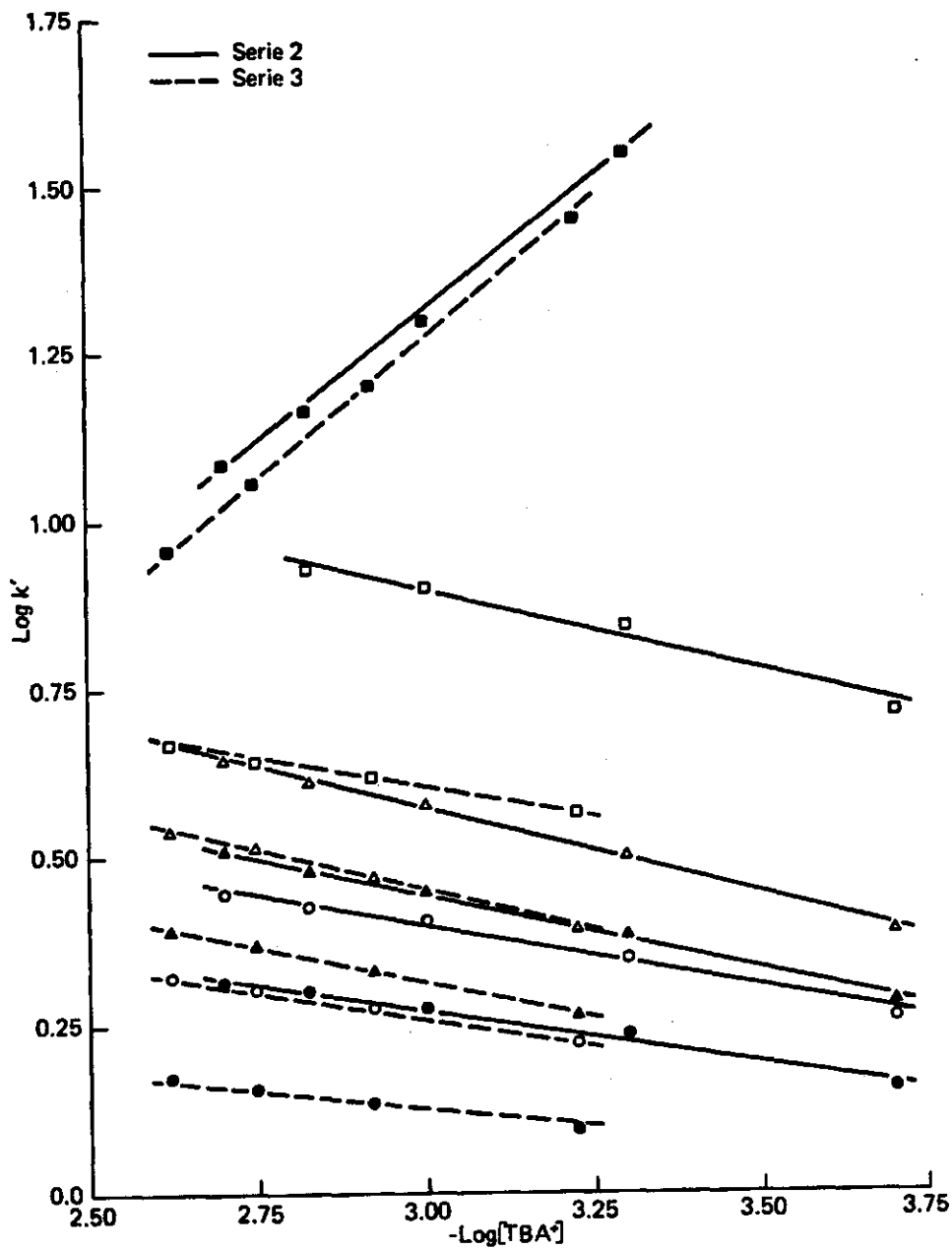


Fig. 8. Capaciteitsfactoren van anionen als functie van de TBA⁺ concentratie in het eluens ([ftaalzuur] en pH constant).

- chloride ▲ bromide □ sulfaat
- nitriet △ nitraat ■ systeempiek

ion	helling serie 2	helling serie 3	gemiddeld
Cl ⁻¹	0,152 S = 0,012	0,127 S = 0,002	0,140
NO ₂ ⁻	0,181 S = 0,007	0,167 S = 0,006	0,174
Br ⁻	0,220 S = 0,008	0,206 S = 0,009	0,213
NO ₃ ⁻	0,258 S = 0,008	0,249 S = 0,012	0,254
SO ₄ ²⁻	0,242 S = 0,024	0,177 S = 0,004	0,210
Systeempiek	-0,777 S = 0,017	-0,821 S = 0,003	-0,799

Tabel 7. Helling van de relatie tussen log k' en log [TBA⁺] (afgeleid uit fig. 8). S = standaardafwijking.

Het is mogelijk de afhankelijkheid van k' van de TBA⁺ concentratie te verklaren met behulp van de capaciteit. Gebruik makende van gegevens van Bartha en Vigh (1983) kan worden berekend dat in het gebied tussen 0,5 en 2,0 mmol l⁻¹ TBA⁺ in het eluens, de logaritme van de capaciteit toeneemt met 0,20 bij een tienvoudige toename van de TBA⁺ concentratie. Volgens vergelijking (9) moet de helling dan 0,10 zijn voor eenwaardige anionen en 0,20 voor sulfaat. Voor de laatste geldt vergelijking (9), maar voor de eenwaardige anionen is de scheiding ook hier capaciteitsafhankelijk. De verschillen tussen de capaciteitsfactoren onderling nemen namelijk toe bij grotere TBA⁺ concentratie en dus grotere capaciteit. Vergelijking (14) moet worden gebruikt om te corrigeren voor de capaciteitsafhankelijkheid.

Zoals vermeld, wordt de systeempiek veroorzaakt door een tekort aan TBA⁺ gedurende de injectie. De snelheid waarmee het gebied met een tekort door de kolom beweegt zal afhankelijk zijn van de concentratie in het eluens. Bij een verdubbeling van de TBA⁺ concentratie zal de capaciteitsfactor halveren. De helling zou dan -1,0 moeten zijn in plaats van -0,80 zoals gegeven in tabel 7. Het verschil kan worden verklaard door het toenemen van de capaciteit bij grotere TBA⁺ concentratie. Door deze toename zal de systeempiek worden vertraagd. De helling moet worden gecorrigeerd met de eerder genoemde factor 0,20, berekend uit de resultaten van Bartha en Vigh (1983). Met deze correctie wordt een helling van -1,0 (= -0,80 - 0,20) verkregen, zodat geconcludeerd kan worden dat de capaciteitsfactor van de systeempiek evenredig is met de capaciteit. Deze snelheid is immers vergelijkbaar

met de snelheid van een doorbraakfront op een schone kolom. Deze laatste snelheid is omgekeerd evenredig met de concentratie in het eluens.

Barber en Carr (1984) vermeldden dat nafhylmethyltributylamine gecombineerd met de anionen acetaat, glycolaat en fosfaat dezelfde capaciteitsfactoren voor de systeempiek gaven, terwijl die voor de gemeten anionen verschillend waren. Uit combinatie van deze resultaten met de voorgaande conclusies volgt dat de capaciteit hetzelfde was voor alle drie de anionen. Hieruit volgt weer dat ion-interactie-chromatografie het meest waarschijnlijke mechanisme is. In geval van ionparing zal gezien de systeempiek, de aantrekking voor paren met alle drie anionen hetzelfde zijn, wat zou moeten resulteren in gelijke capaciteitsfactoren voor de te meten anionen. Dit was niet het geval bij Barber en Carr (1984).

Effect pH

De capaciteitsfactoren zijn, afgezien van enkele afwijkingen, weinig afhankelijk van de pH. Met een afnemende pH nemen de capaciteitsfactoren eveneens af en wordt de selectiviteit kleiner. Gezien de voorgaande resultaten duidt dit laatste op een kleinere capaciteit. Bij een lagere pH neemt de capaciteit echter toe (tabel 5). Dit maakt de aanname in hoofdstuk 4.2.2 waarschijnlijk, omdat hierin wordt gesteld dat de effectieve capaciteit afneemt bij lagere pH door sterkere adsorptie van TBA biftalaat.

Bij lage pH waarden is de hoeveelheid ftalaat klein en dit ion speelt de belangrijkste rol bij de ionenwisseling. Bij een lagere pH kunnen dus grotere capaciteitsfactoren worden verwacht. Dit is echter niet het geval. Blijkbaar wordt het ftalaateffect gecompenseerd door het verminderen van de effectieve capaciteit bij lagere pH.

De betere adsorptie van TBAbiftalaat wordt ook bevestigd door het gedrag van de systeempiek. Boven pH 5 is de systeempiek slechts weinig afhankelijk van de pH. Bij deze pH waarden is ftalaat het belangrijkste tegenion van TBA^+ . Beneden pH 5 is biftalaat het belangrijkste tegenion en wordt de capaciteitsfactor van de systeempiek veel groter.

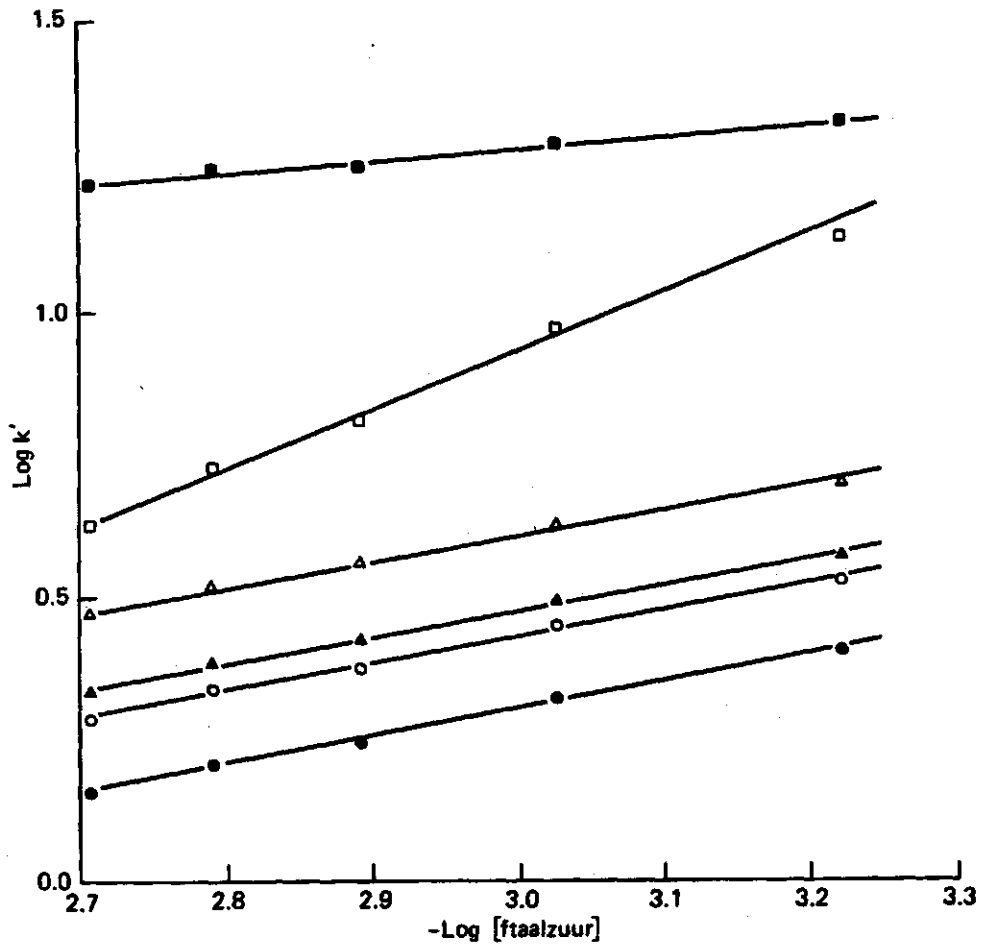


Fig. 9. Capaciteitsfactoren van anionen als functie van de ftaalzuur concentratie in het eluens ($[TBA^+]$ en pH constant)

- chloride ▲ bromide □ sulfaat
- nitriet △ nitraat ■ systeempiek

anion	helling	helling gecorrigeerd voor de capaciteit
Cl^-	-0,492 S = 0,019	-0,525
NO_2^-	-0,468 S = 0,020	-0,509
Br^-	-0,450 S = 0,018	-0,500
NO_3^-	-0,433 S = 0,019	-0,493
SO_4^{2-}	-0,989 S = 0,032	-1,038
systeem	-0,188 S = 0,015	0

Tabel 8. Helling en gecorrigeerde helling van de relatie tussen $\log k'$ en $\log [ftaalzuur]$ (afgeleid uit fig. 9).

Effect ftaalzuur

Uit tabel 3 blijkt eveneens dat voor de eerste serie $\log k'$ evenredig is met $\log[\text{ftaalzuur}]$ (fig. 9). Daar het experiment bij constante pH is uitgevoerd, zijn de fracties ftalaat en biftalaat hier constant. $\log k'$ is daarom uitgezet tegen $\log[\text{ftaalzuur}]$ (vergl. 8 met $a=0$). De hellingen van de lijnen zijn gegeven in tabel 8.

De capaciteitsfactor van de systeempiek wordt beïnvloed door de ftaalzuur concentratie. Omdat deze capaciteitsfactor gerelateerd is aan de capaciteit, betekent dit dat de capaciteit kleiner wordt bij grotere ftaalzuurconcentraties. Ftalaat en biftalaat kunnen hoogstwaarschijnlijk ook adsorberen op het reversed phase oppervlak, waardoor er minder ruimte beschikbaar is voor TBA^+ .

Met de resultaten uit tabel 7 kunnen de hellingen van tabel 8 worden gecorrigeerd voor de verandering in capaciteit. Bij chloride bijvoorbeeld moet een waarde van $0,140/0,799 \cdot 0,188$ worden toegevoegd aan de helling. De capaciteits gecorrigeerde hellingen zijn eveneens weergegeven in tabel (8) en deze blijken goed in overeenstemming te zijn met vergelijking (8).

Het is niet mogelijk de a -factor uit vergelijking (8) vast te stellen, omdat niet alleen de biftalaatfractie in het eluens verandert bij variëren van de pH, maar ook de effectieve capaciteit.

4.2.5 Gevoeligheid en lineariteit

Voor het ion-interactiechromatografie systeem zijn de gevoeligheid en de lineariteit onderzocht. De samenstelling van het eluens blijkt invloed te hebben op de gevoeligheid van de analyse en met name op de grootte van het detectorsignaal. Bij toename van de pH en constante TBA^+ en ftaalzuur concentratie worden de pieken kleiner. Dit effect kan eenvoudig worden verklaard met behulp van de UV-spectra. Het extinctiemaximum bij 270 nm neemt af bij toenemende pH. Als de verkregen piekoppervlakken worden gecorrigeerd voor deze afname worden dezelfde waarden verkregen (tabel 9). Bij de correctie zijn de gemeten piekoppervlakken vermenigvuldigd met het quotient van de extincties bij 270 nm van het eluens van pH 4,9 en van het eluens bij de gemeten pH.

Anion

Piekoppervlak

	pH 4,90		pH 5,20		pH 6,00	
	gemeten	gecorrigeerd	gemeten	gecorrigeerd	gemeten	gecorrigeerd
Cl ⁻	250	250	204	247	164	230
NO ₂ ⁻	161	161	135	163	118	166
Br ⁻	122	122	98	119	88	124
NO ₃ ⁻	142	142	116	140	104	146
SO ₄ ²⁻	176	176	146	177	125	176

Tabel 9. Invloed van de pH van het eluens op het piekoppervlak. Eluensftaalzuur 1 mmol l⁻¹ en TBA⁺ 0,5 mmol l⁻¹. Gecorrigeerde waarde = waarde × $\frac{\text{extentie eluens bij pH 4,90}}{\text{extentie eluens bij gemeten pH}}$

Ook de TBA⁺ concentratie heeft invloed op de grootte van het meetsignaal. Ook dit kan worden verklaard met behulp van de UV-spectra, zoals is te zien in figuur 10. De invloed op het oppervlak is niet gelijk voor alle anionen. De afname bij hogere TBA⁺ concentraties is voor Cl⁻, NO₂⁻ en NO₃⁻ van dezelfde grootte orde en groter voor Br⁻ en SO₄²⁻. Een verklaring hiervoor is niet gevonden.

Samenvattend is de gevoeligheid het grootst bij lage pH en lage TBA⁺ concentratie. De scheiding is echter optimaal bij hoge pH en hoge TBA⁺ concentratie. Bovendien komt de analysetijd bepalende systeempiek laat bij lage TBA⁺ concentratie. De benodigde eluenssamenstelling is een compromis tussen scheiding, gevoeligheid en benodigde analysetijd. Om in het juiste meetgebied van de UV detector te meten is voor ftaalzuur een concentratie van 1 mmol l⁻¹ gekozen. De TBA⁺ concentratie was 1 mmol l⁻¹ en de pH is vastgesteld op 6.

Met voornoemde eluenssamenstelling is de methode lineair zoals is weergegeven in figuur 11. De maximaal te meten hoeveelheid bij de gebruikte kolom is ongeveer 70 mg l⁻¹ (50 µl injectie). Boven deze concentratie raakt de kolom overladen, hetgeen resulteert in asymmetrische pieken. De boven- en ondergrens van de methode kunnen worden gevarieerd met het injectievolume. Met een 200 µl injectie kunnen erg lage concentraties worden gemeten (fig. 12).

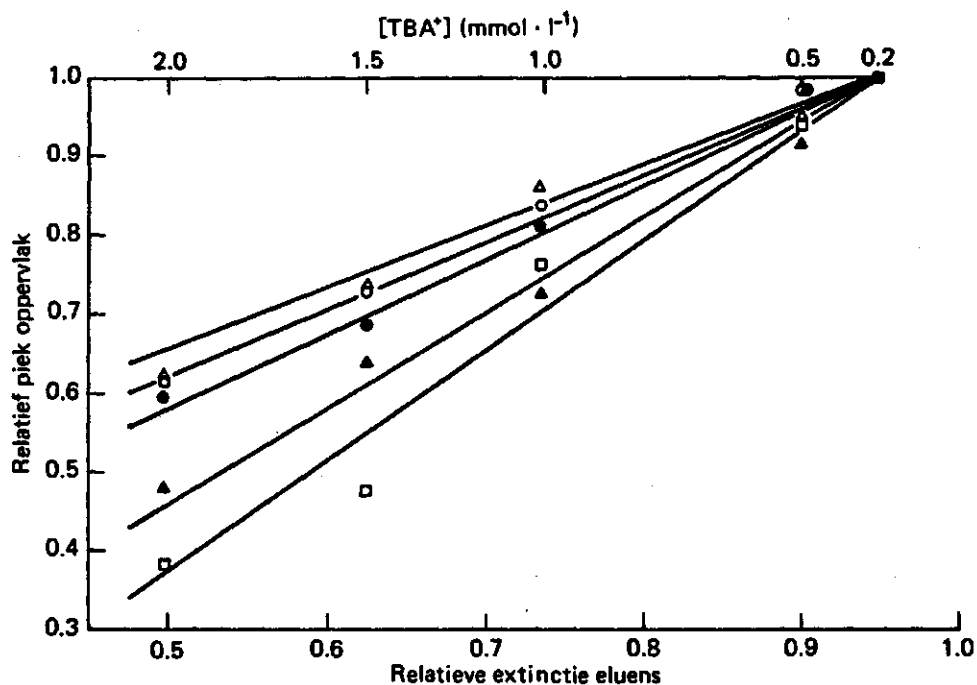


Fig. 10. Invloed TBA⁺ concentratie op de gevoeligheid.

Het piekoppervlak is weergegeven relatief t.o.v. dat gemeten bij 0,2 mmol l⁻¹ TBA⁺.

De extinctie van het eluens bij 270 nm is relatief t.o.v. 1 mmol l⁻¹ ftaalzuur weergegeven.

In alle gevallen [ftaalzuur] = 1 mmol l⁻¹ pH = 6,1

- chloride ▲ bromide □ sulfaat
- nitriet △ nitraat

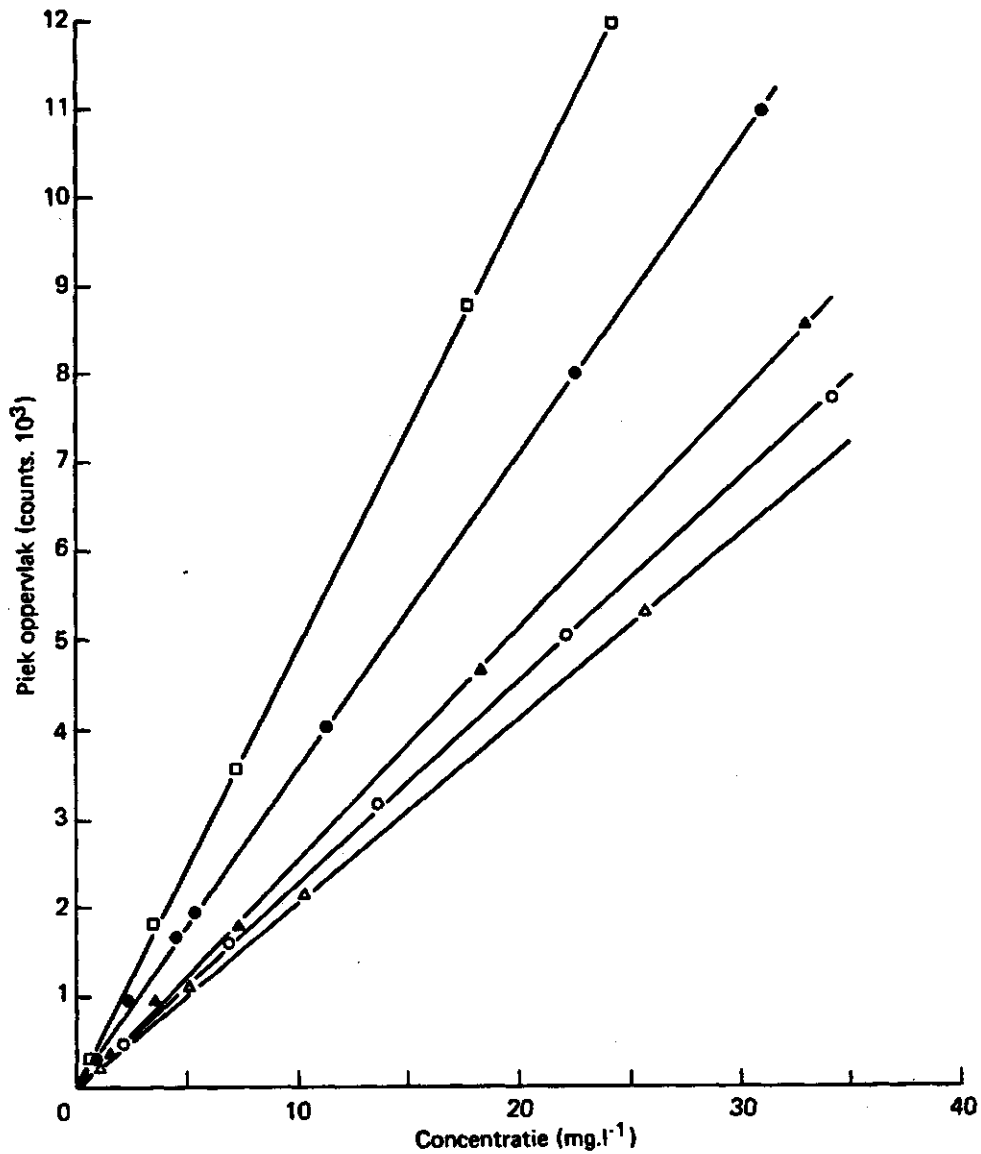


Fig. 11. Lineariteit van de ion-interactie chromatografie methode. Kolom Lichrosorb RP18 (20x0,3 cm). Eluens TBAOH en ftaalzuur elk 1 mmol l⁻¹ op pH 6 gebracht met NaOH. Pomsnelheid 0,4 ml min⁻¹. Injectie 50 µl. Detectie indirecte UV bij 270 nm.

● chloride ▲ bromide □ sulfaat
○ nitriet △ nitraat

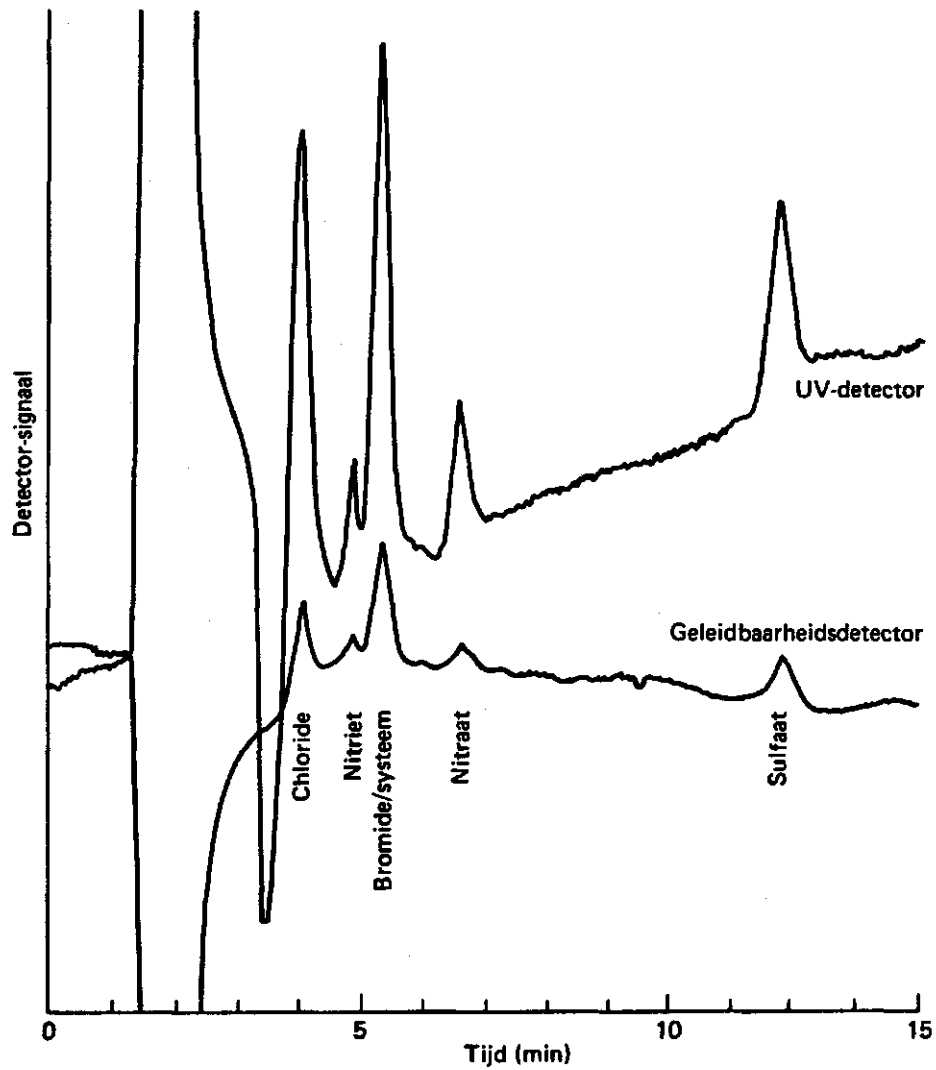


Fig. 12. Chromatogram van anionen nabij de detektielimiet. Detektie indirecte UV bij 270 nm en geleidbaarheidsdetektie. Injectie 200 μ l. De concentraties in mg l^{-1} zijn: Cl^- 0,05; NO_2^- 0,07; Br^- 0,04; NO_3^- 0,05 en SO_4^{2-} 0,03. Voor overige omstandigheden zie fig. 11.

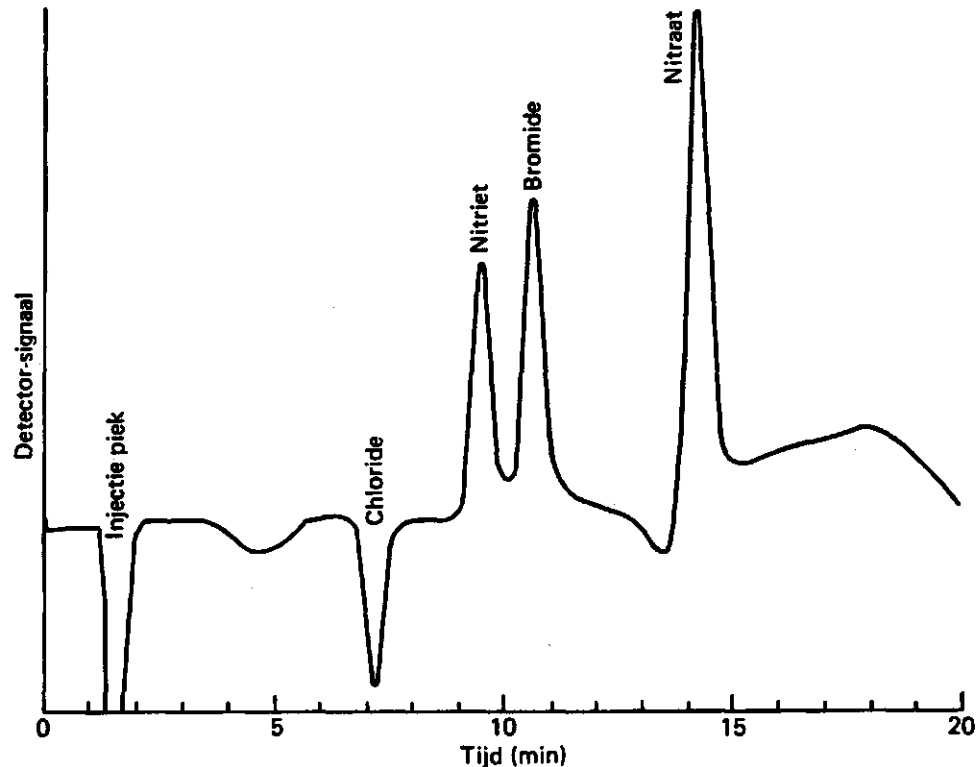


Fig. 13. Chromatogram van anionen nabij de detectielimiet. Detectie directe UV-absorptie bij 210 nm. Injectie 200 μ l. De concentraties in mg l^{-1} zijn: Cl^- 1,0; NO_2^- 0,05; Br^- 0,20 en NO_3^- 0,05. Kolom Lichrosorb RP18 (20 \times 0,3 cm). Eluens barnsteenzuur 3 mmol l^{-1} en TBA^+ 1 mmol l^{-1} op pH 6 gebracht met NaOH. Pumpsnelheid 0,4 ml min^{-1} .

De detectielimieten gebaseerd op 5 maal de ruis zijn weergegeven in tabel 10. In principe kunnen de detectielimieten verder worden verlaagd door gebruik te maken van detectoren met een nog lagere ruiswaarde. In praktijk zal dit echter niet zinvol zijn, doordat de systeempieken het chromatogram dan teveel verstoren. De piek veroorzaakt door bromide wordt al beïnvloed door een systeempiek. Deze piek maakt het onmogelijk om bromide te meten bij een concentratie kleiner dan 0,5 mg l^{-1} zonder een systematische fout te maken. Bij concentraties lager dan vermeld in figuur 12 zullen ook chloride en nitriet worden beïnvloed door de systeempieken.

Nitriet, bromide en nitraat kunnen gevoeliger worden gemeten als direkte UV-absorptie bij 210 nm wordt gebruikt. In dit geval moet het ftaalzuur worden vervangen door het niet UV-absorberende barnsteenzuur. Dit zuur is minder effectief bij ionenwisseling en een hogere concentratie is nodig. Helaas absorbeert TBA ook licht van 210 nm hetgeen resulteert in enkele systeempieken. Een chromatogram van een monster met ongeveer dezelfde concentraties als in fig. 12 is weergegeven in fig 13, waaruit de grotere gevoeligheid bij directe UV-absorptie blijkt. Vanwege de absorptie van licht door TBA⁺ geeft een chloride een negatieve piek. De detectielimieten zijn eveneens weergegeven in tabel 10.

Deze limieten zijn laag vergeleken met hetgeen meestal in de literatuur wordt gegeven. Haddad en Heckenberg (1984)geven, hierbij verschillende publicaties aanhalend, voor nitraat-detectielimieten tussen 20 en 300 ppb bij directe UV-, ca. 300 ppb bij indirecte UV- en 500 ppb bij geleidbaarheidsdetektie. De verschillen zijn vermoedelijk te verklaren met behulp van de kwaliteit van de detectoren. Vermeld dient te worden dat de in tabel 10 gegeven detectielimieten alleen kunnen worden gehaald als hoge eisen worden gesteld aan de kwaliteit van het te gebruiken water en glaswerk. Wordt dit niet gedaan, dan zullen de concentraties in de standaardoplossingen te hoog zijn.

anion	Indirekte UV [*]	Geleidbaarheid	Direkte UV ^{**}
Cloride	5 ppb	50 ppb	-
Nitriet	20 "	100 "	2 ppb
Bromide	20 "	100 "	7 "
Nitraat	20 "	100 "	1 "
Sulfaat	10 "	30 "	-

* Voor omstandigheden zie fig. 12.

** Voor omstandigheden zie fig. 13.

Tabel 10. Detectielimieten van het gebruikte ion-interactie chromatografie systeem bij verschillende detectiemethoden.

Om gevoelig te kunnen meten in ionchromatografie moet de signaal/ruis verhouding klein zijn. Dit stelt bepaalde eisen aan de samenstelling van het eluens. Voor geleidbaarheidsdetectie moet de achtergrond geleidbaarheid klein zijn. Voor indirecte UV-absorptie moet de extinctie van het anion in het eluens bij voorkeur kleiner zijn dan 1 extinctieeenheid. Ftaalzuurionen worden veel gebruikt bij ion-chromatografie. Om aan de gestelde eisen te voldoen moet de concentratie ftaalzuur in het eluens 1 mmol l^{-1} zijn of kleiner. Dit kan als de overige variabelen bij ion-chromatografie, te weten capaciteit van de kolom, type uitwisselingsgroep en pH van het eluens hierop worden afgestemd.

Chemisch gebonden wisselaars op silicabasis

Om aan de eis te kunnen voldoen dat de ftaalzuur concentratie in het eluens laag is, mag de capaciteit van de ionenwisselaars niet te groot zijn. Om voldoende scheiding te krijgen, mag de capaciteit echter niet te klein zijn. Het blijkt dat de selectiviteit toeneemt met de capaciteit. Voor wisselaars met trimethylamine als uitwisselingsgroep moet de capaciteit groter zijn dan $300 \mu\text{eq g}^{-1}$ om voldoende scheiding te krijgen. Verhoging van het aantal C-atomen op de uitwisselingsgroep vergroot de selectiviteit. Vydac 302 IC met als functionele groep triethylamine en een capaciteit van $100 \mu\text{eq g}^{-1}$ geeft voldoende scheiding. Als deze wisselaar bij pH 6 gebruikt kon worden zou de eluens concentratie 1 mmol l^{-1} ftaalzuur kunnen zijn, en zou een optimaal systeem zijn verkregen. Helaas gaat dit materiaal bij pH 6 snel achteruit in chromatografische eigenschappen. Een optimaal systeem waarbij ionenwisselaars gebaseerd op silica worden gebruikt, is nog niet voorhanden. Er zijn twee mogelijkheden de wisselaars te verbeteren. De eerste is om ze stabiel te maken voor een pH van 6. als tweede is het mogelijk functionele groepen met meer koolstofatomen te gebruiken (bv. tripropylamine of tributylamine). Door de grotere selectiviteit kan de capaciteit kleiner zijn, waardoor een eluens met lagere concentratie mogelijk is.

Voor de beschrijving van het mechanisme was het noodzakelijk de formuleringen van Van Os en andere (1982) enigzins aan te passen, daar het ftalaat-ion niet het enige ion is dat deelneemt aan de uitwisseling. Afhankelijk van het kolommateriaal speelt ook biftalaat een rol. De relatie tussen k' en de eluenssamenstelling blijkt beschreven te kunnen worden door de empirische relatie

$$\log k' = \text{constante} + \frac{n}{2} \log \left[[\text{ft}^{2-}] + a[\text{Hft}^-] \right]$$

Daar de selectiviteit afhankelijk is van de capaciteit behoeft de formulering van Gjerde en Fritz voor op silica gebaseerde kolommen een kleine aanpassing. Deze moet luiden:

$$\log k' = \text{constante} + b \frac{n}{2} \log \text{cap}$$

Ion-interactie chromatografie

Anionen kunnen eveneens worden gemeten met een C18 reversed phase kolom, waarbij een quaternaire-amine opgelost in het eluens verantwoordelijk is voor het ionenwisselingsgedrag. Als tegen ionen kunnen ftaalzuur- of barnsteenzuur ionen worden gebruikt. Uit experimenten ter verklaring van het mechanisme volgt:

- TBA^+ in oplossing met Cl^- , NO_3^- en SO_4^{2-} en ftaalzuur-ionen vormt geen ionparen met deze ionen.
- TBA^+ wordt in zo'n mate geadsorbeerd aan het reversed phase oppervlak, dat het oppervlak bijna volledig is bezet met TBA^+ en deze adsorptie is slechts weinig afhankelijk van het type anion (ca. $100 \mu\text{eq g}^{-1}$).

Hierdoor is het waarschijnlijk dat het ionpaar mechanisme niet optreedt en ion-interactie bepalend is voor de scheiding. In dit mechanisme adsorbeert TBA^+ aan het reversed phase oppervlak en gedraagt zich min of meer als een schemisch gebonden groep.

De hoeveelheid geadsorbeerd TBA^+ stijgt met dalende pH, maar is tevens minder beschikbaar voor het uitwisselingsproces. Dit kan worden verklaard door dat bij lage pH ook biftalaat aan het reversed phase oppervlak adsorbeert. Het geheel van TBA^+ en biftalaat zal beter adsorberen, en doordat het ongeladen is, zal het TBA^+ niet of minder meedoen aan het uitwisselingsproces.

De retentie kan worden beschreven met dezelfde formules als voor chemisch gebonden wisselaars. De selectiviteit neemt ook hier toe met de capaciteit en ftalaat is het belangrijkste uitwisselingsion. Een complicatie is dat de effectieve capaciteit afneemt met de pH. Dit maakt het onmogelijk de a factor uit vergelijking (8) vast te stellen.

De ftaalzuur concentratie in het eluens is van de juiste grootte orde om gevoelig te kunnen meten. Met een gevoelige detector zijn zeer lage detektie grenzen mogelijk (ca 10 ppb). Met directe UV-absorptie en barnsteen zuur in het eluens is het mogelijk om NO_2^- , Br^- en NO_3^- te meten met detektielimieten van respectievelijk 2, 7 en 1 ppb.

Ion-chromatografische analyse van anionen kan worden uitgevoerd met aan silica gebonden wisselaarsgroepen of met wisselaarsgroepen die aan een reversed phase oppervlak adsorberen. In beide gevallen is het mogelijk een aantal factoren te variëren te weten, de kolom (capaciteit en uitwisselingsgroep), de samenstelling van het eluens en het detektiesysteem.

Uitgaande van de eisen die indirecte UV-absorptie en geleidbaarheidsdetektie aan het eluens stellen is nagegaan hoe de samenstellingen van het ionenwisselingsmateriaal en van het eluens moeten zijn. Hiertoe zijn deze gevarieerd waarbij het retentiegedrag van anionen modelmatig is geformuleerd. In het geval waarbij de wisselaarsgroep adsorbeert aan een reversed phase oppervlak is tevens nagegaan waardoor de gevoeligheid wordt bepaald en wat de detektielimieten zijn.

- Andrasko J. (1984) *J.Chromatogr.*, 314, 429-435
- Barber W.E. en P.W. Carr (1984) *J.Chromatogr.*, 301, 25-38
- Barron R.E. en J.S. Fritz (1984) *J.Chromatogr.*, 284, 13-25
- Barron R.E. en J.S. Fritz (1984) *J.Chromatogr.*, 316, 201-210
- Bartha A. en Gy. Vigh (1983) *J.Chromatogr.*, 260, 337-345
- Buytenhuys F.A. (1981) *J.Chromatogr.*, 218, 57-64
- Cochrane R.A. en D.E. Hillman (1982) *J.Chromatogr.*, 241, 392-394
- Dasgupta P.K. (1984) *Anal.Chem.*, 56, 769-772
- Dreux M.; M. Lafosse en
M. Pequignot (1982) *Chromatographia*, 653-656
- Genieser H.G.; D. Gabel en
B. Jastorff (1983) *J.Chromatogr.*, 269, 127-152
- Girard J.E. en J.A. Glatz (1981) *Amer.Lab.*, 13, 26-30
- Gjerde D.T. en J.S. Fritz (1979) *J.Chromatogr.*, 176, 199-206
- Glatz J.A. en J.E. Girard (1982) *J.Chromatogr.Sc.*, 20, 266-273
- Haddad P.R. en A.L. Heckenberg (1984) *J.Chromatogr.*, 300, 357-394
- Heckenberg A.L. en P.R. Haddad (1984) *J.Chromatogr.*, 299, 301-305
- Iskandarani Z. en D.J. Pietrzyk (1982) *Anal.Chem.*, 54, 1065-1071
- Ivey J.P. (1983) *J.Chromatogr.*, 267, 218-221
- Jenke D.R. en G.K. Pagenkopf (1984) *Anal.Chem.*, 56, 88-91
- Leuenberger U.; R. Gauch; K. Rieder
en E. Baumgartner (1980) *J.Chromatogr.*, 202, 461-468
- Molnar I. en H. Knauer en D. Wilk (1980) *J.Chromatogr.*, 201, 225-240
- Okada T. en T. Kuwamoto (1984) *J.Chromatogr.*, 284, 149-156
- Os M.J. van; J.Slanina;
C.L. de Ligny; W.E. Hammers en
J. Agterdenbos (1982) *Anal.Chim.Acta*, 144, 73
- Schmuckler G. en B. Rössner
en G.Schwedt (1984) *J.Chromatogr.*, 302, 15-20
- Small H. en T.E. Miller (1982) *Anal.Chem.*, 54, 462-469
- Small H. en T.S. Stevens en
W.C. Bauman (1975) *Anal.Chem.*, 47, 1801
- Standard Methods (1976) *Standard methods for the
examination of water and
waste water, 14-ed (1976)
Amer. Public Health
Association New York USA.
1193 pp.*
- Wheals B.B. (1983) *J.Chromatogr.*, 262, 61-76