

CHROM. 4908

Chromatographie an makroporösen Ionenaustauschern

Weit verbreitet ist die Benutzung von Ionenaustauschern mit Gelstruktur. Aus dem Bedürfnis, auch organische Substanzen wie Huminsäuren aus Wasser zu entfernen, sind makroporöse (makroretikuläre) Ionenaustauscher entwickelt worden. Sie entstehen im allgemeinen unter Zusatz von Fällungsmitteln während der Polymerisation und bilden dadurch eine schwammartige starre Oberfläche aus.

Entscheidend für scharfe Auftrennungen ist eine möglichst schnelle Einstellung des Austauschgleichgewichts. Diesem Ziel kommt man bei Verwendung herkömmlicher Ionenaustauscher durch Verkleinerung der Korngrösse, Erhöhung der Temperatur und Verringerung des Vernetzungsgrades näher¹. Da an der grossen und starren Oberfläche makroporöser Ionenaustauscher die für die Austauschgeschwindigkeit verantwortlichen Transportvorgänge schneller abzulaufen vermögen, war zu erwarten, dass an makroporösen Ionenaustauschern im Vergleich zu den gelartigen Ionenaustauschern bessere Trennungen auftreten. Mit speziellen Lewatit[®] Ionenaustauschern* haben wir entsprechende Untersuchungen vorgenommen.

Experimentelles

Die Auftrennungen des Substanzgemisches aus Uracil (I), Thymin (II) und Guanosin (III)² wurden an den stark sauren Ionenaustauschern Lewatit[®]-Merck S 1080 (70–150 mesh) und Lewatit[®] SP 1080 (70–150 mesh) durchgeführt, wobei der letztgenannte makroporös war. Die Trennungen fanden in temperierbaren Glassäulen von 1 m Länge und 1.5 cm Innendurchmesser statt. Das Füllen der Säulen geschah durch einfaches Sedimentieren bis zu einer Füllhöhe von 90 cm. Als Fliessmittel diente eine Pufferlösung aus 0.14 M Ameisensäure, die zugleich 0.35 M an Natriumchlorid war und mit konz. Ammoniak auf pH 3.7 eingestellt wurde. Für jede Trennung wurde ein Gemisch aus je 1 mg Uracil, Thymin und Guanosin gelöst in 1 ml Fliessmittel vorsichtig auf die Säule pipettiert. Die Durchlaufgeschwindigkeit blieb bei allen Untersuchungen konstant 1 ml/min. Die Detektion erfolgte mit einem Uvicord bei 254 nm. Die Thermostatisierung bei 10, 25, 38 und 50° war auf $\pm 1^\circ$ genau.

TABELLE I

ZUSAMMENSTELLUNG DER VERSUCHSBEDINGUNGEN

| | Lewatit [®] -Merck | | | |
|--|---|-------------------------|---|-------------------------|
| | S 1080 (gelartig) | SP 1080 (makroporös) | M 1080 (gelartig) | MP 1080 (makroporös) |
| Kapazität, mval/g | 4.3 | 4.3 | 4.7 | 3.9 |
| Korngrössenbereich des gequollenen Harzes, μ | 120–360 | 160–310 | 190–320 | 165–310 |
| Bettvolumen, cm ³ | 160 | 160 | 44 | 44 |
| Durchflussgeschwindigkeit, ml/min | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Substanzgemisch | Uracil (I) Thymin (II) Guanosin (III) | | <i>p</i> -Aminobenzoesäure (IV) Salicylsäure (V) Gallussäure (VI) | |
| Fliessmittel | Ammoniumformiat pH 3.7 | | 0.1 M Salzsäure in 50% Äthanol | |

* Im Handel erhältlich bei E. Merck, Darmstadt.

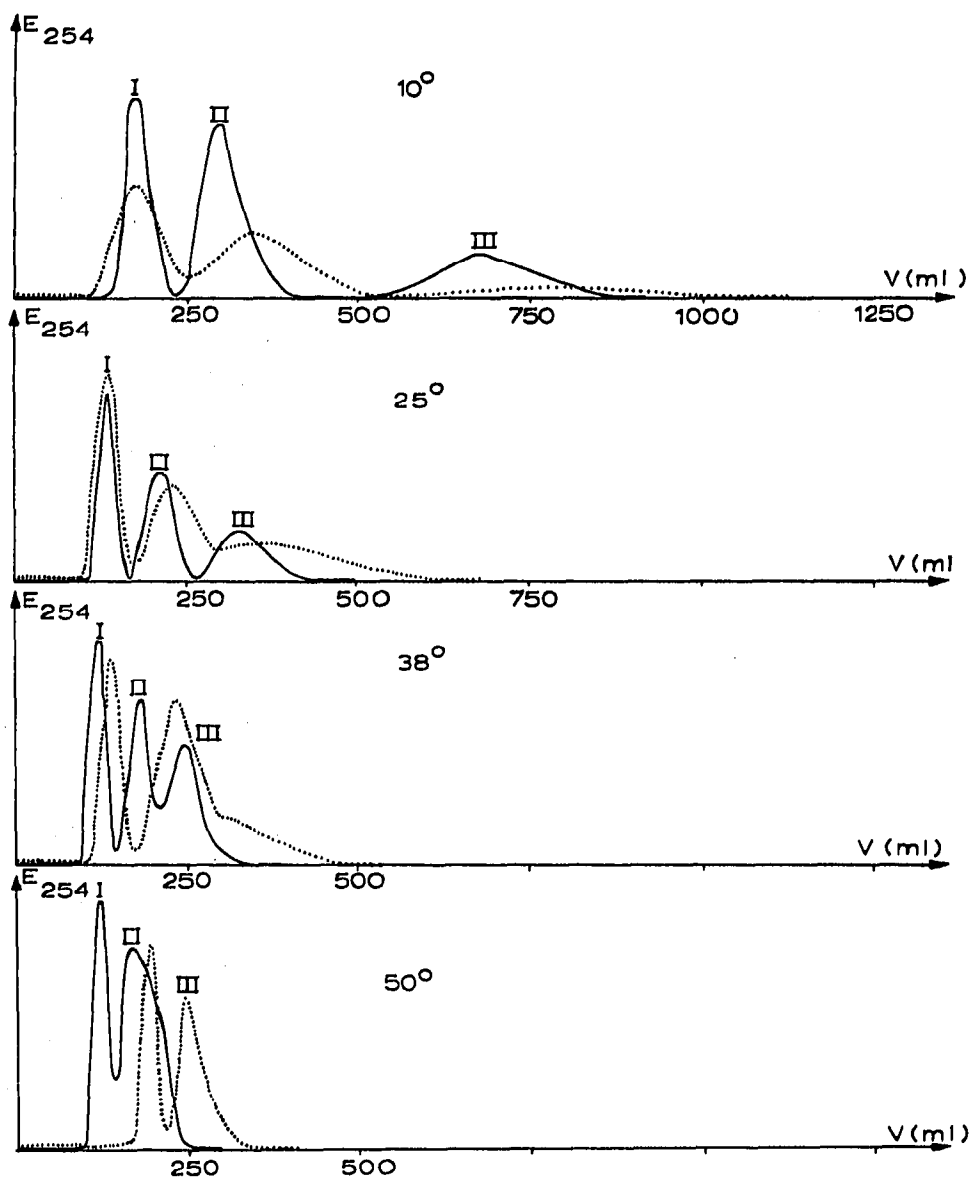


Fig. 1. Chromatographische Trennung von Uracil (I), Thymin (II) und Guanosin (III) an Lewatit® SP 1080 (—) bzw. Lewatit® S 1080 (.....) bei verschiedenen Temperaturen.

Die Auftrennungen der aromatischen Säuren *p*-Aminobenzoesäure (IV), Salicylsäure (V) und Gallussäure (VI)⁸ wurden an den stark basischen Ionenaustauschern Lewatit® M 5080 (70–150 mesh) und dem makroporösen Lewatit® MP 5080 (70–150 mesh) durchgeführt. Die Füllhöhe betrug hier 25 cm, als Fließmittel diente 0.1 M Salzsäure in 50% Aethanol. Für jede Trennung wurden je 10 mg der Einzelkomponenten gelöst in 1 ml Fließmittel auf die Säule gegeben. Die übrigen Versuchsbedingungen stimmten mit den oben beschriebenen überein.

Ergebnisse und Diskussion

Ziel unserer Untersuchungen war es, die unterschiedlichen chromatographischen Eigenschaften von gelartigen und makroporösen Ionenaustauschern aufzuzeigen. Die vergleichenden Trennungen mussten daher unter denselben Versuchsbedingungen

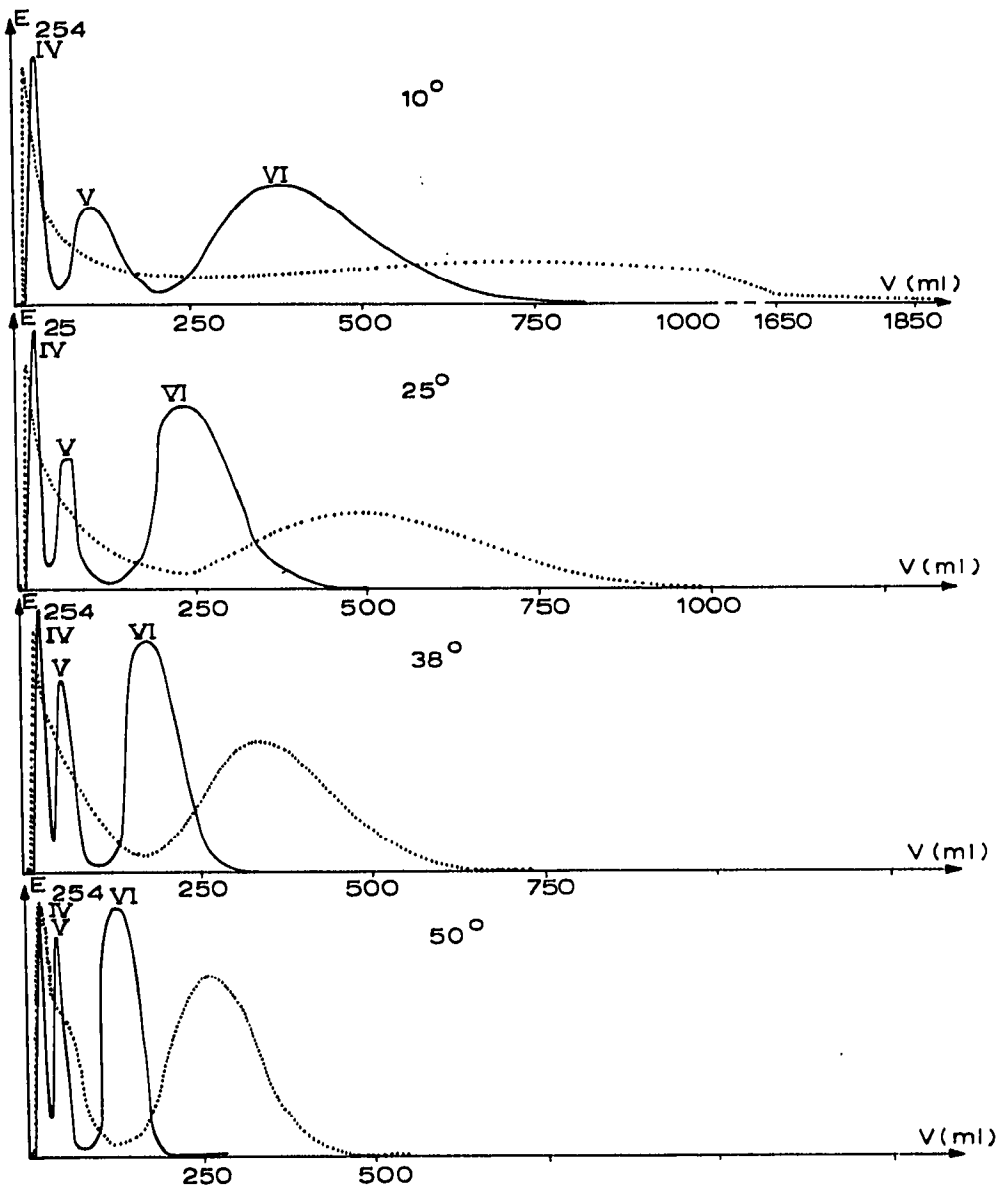


Fig. 2. Chromatographische Trennung von *p*-Aminobenzoesäure (IV), Salicylsäure (V) und Gallussäure (VI) an Lewatit® MP 5080 (—) bzw. Lewatit® M 5080 (.....) bei verschiedenen Temperaturen.

ablaufen und ausserdem sollten die Kapazitäten und Korngrössenbereiche der gegenübergestellten Ionenaustauschertypen möglichst übereinstimmen. In Tabelle I sind die entsprechenden Daten für die verwendeten zwei Ionenaustauscherpaare zusammengestellt.

In der Fig. 1 sind die Trennungen von Uracil, Thymin und Guanosin an stark sauren Ionenaustauschern bei 10, 25, 38 und 50° wiedergegeben. Man erkennt, dass die Auftrennung des Substanzgemisches in jedem Falle an dem makroporösen Ionenaustauscher günstiger verläuft als an dem gelartigen. Weiterhin wird deutlich, dass durch Erhöhung der Temperatur und der damit einhergehenden Beschleunigung der Austauschkinetik die Elutionsvolumina abnehmen. Die maximale Trennschärfe tritt an dem makroporösen Lewatit® SP 1080 bei 25° auf, während bei 38 und 50°

die Peaks schon zu eng zusammenrücken. Die Trennungen an dem gelartigen Lewatit® S 1080 verlaufen zwar ähnlich, aber mit geringerer Auflösung und grösseren Elutionsvolumina.

Bei den basischen Ionenaustauschern machten sich in den chromatographischen Trenneigenschaften die Unterschiede zwischen makroporösen und gelartigen Ionenaustauschern noch deutlicher bemerkbar. Nach Fig. 2 werden *p*-Aminobenzoesäure, Salicylsäure und Gallussäure an dem makroporösen Lewatit® MP 5080 bei 38° am besten und bei den anderen Temperaturen hinreichend getrennt. An dem gelartigen Lewatit® M 5080 trennen sich *p*-Aminobenzoesäure und Salicylsäure nur bei 50° andeutungsweise auf. Gallussäure lässt sich bei allen Temperaturen abtrennen, wobei sich allerdings der Peak mit abnehmender Temperatur stark verbreitert. Allgemein verringern sich auch bei diesem Trennbeispiel die Elutionsvolumina mit steigender Temperatur.

Die Ursache für die besseren Trennungen an makroporösen Ionenaustauschern kann nur in der grösseren Porenweite und dem starrerem Aufbau der Matrix liegen, wodurch bei den Austauschvorgängen die Gel-Kinetik zugunsten der Film-Kinetik zurückgedrängt wird. Weiterhin ist anzunehmen, dass bedingt durch die grosse Oberfläche an makroporösen Ionenaustauschern zusätzliche Verteilungsvorgänge eher auftreten als an gelartigen Ionenaustauschern.

Grössere Trennschärfe hat man bisher durch Verringerung der Korngrösse von gelartigen Ionenaustauschern bis herunter auf *ca.* 1 μ erreicht, wobei man einen grösseren Druckabfall in der Säule und damit Chromatographie unter Druckanwendung in Kauf nehmen musste. Makroporöse Ionenaustauscher eröffnen nach den hier vorliegenden Ergebnissen die Möglichkeit, dass gute Trennungen unter einfachen apparativen Bedingungen schon an Harzen mit Durchmesser von 100–300 μ zu erreichen sind.

E. Merck, Darmstadt (B.R.D.)

D. RANDAU
W. SCHNELL

1 F. HELFFERICH, *Ionenaustauscher*, Band 1, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1959.

2 E. W. BUSCH, *J. Chromatog.*, 37 (1968) 518.

3 R. N. SHELLEY UND C. J. UMBERGER, *Anal. Chem.*, 31 (1959) 593.

Eingegangen am 29. Juni 1970

J. Chromatog., 52 (1970) 351–354

CHROM. 4911

Detection and estimation of cyclamate by thin-layer chromatography

With the rapid growth in the consumption of low-calorie and dietetic foods, a great deal of attention is being focussed on non-nutritive sweeteners. While a number of artificial sweeteners have been identified and developed, cyclamates and saccharin are the main sweeteners of commercial importance.

J. Chromatog., 52 (1970) 354–356