



Doctoral Thesis

## Anwendung von elektrisch neutralen, nicht makrozyklischen Ionophoren in der Flüssig - Fest - Chromatographie

**Author(s):**

Grossmann, Peter

**Publication Date:**

1980

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000218289> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

**Diss. ETH 6734**

**Anwendung von elektrisch neutralen,  
nicht makrozyklischen  
Ionophoren in der Flüssig - Fest - Chromatographie**

ABHANDLUNG  
zur Erlangung  
des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften  
der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von  
PETER GROSSMANN  
dipl. Chem. ETH  
geboren am 17. November 1950  
von Küsnacht (Kt. Zürich)

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. W. Simon, Referent  
PD Dr. B. Magyar, Korreferent

1980

## ZUSAMMENFASSUNG

Synthetische, nicht makrozyklische Ionophore aus der Klasse der 3,6-Dioxakorksäure - diamide gehören heute zu den attraktivsten ionenselektiven Komponenten für Alkali- und Erdalkalisensoren. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde erstmals der Einsatz dieser Verbindungen in der Flüssig - Fest - Chromatographie untersucht. Die Ionophore wurden kovalent an Styrol - Divinylbenzol - Copolymerisate, poröses Glas und Silicagel gebunden. Das Verhalten dieser neuen stationären Phasen wurde durch Variation der wesentlichsten Parameter eingehend untersucht.

Die hergestellten, neuen stationären Phasen, die mit etwa 0.1 bis 1 mMol Ionophor pro Gramm stationärer Phase beladen waren, wiesen teilweise grosse Selektivitäten bezüglich den Alkali- und Erdalkalkationen auf. Bei der Retention eines Salzes spielte neben der Art des Kations auch die Art des Anions eine entscheidende Rolle. Beim Einsetzen von mobilen Phasen mit abnehmender Dielektrizitätskonstante nahmen die Retentionsvolumina von allen Kationen zu, wobei gleichzeitig ein starkes Abfallen der Trennstufenzahlen mit steigender Retention zu beobachten war. Es konnte gezeigt werden, dass durch ionische und nichtionische Zusätze zu den mobilen Phasen, durch Verringern der Flussgeschwindigkeit und der Injektionskonzentration sowie durch Temperaturerhöhung dieses starke Abfallen der Trennstufenzahlen für Proben mit steigender Retention nicht verhindert werden konnte.

Ausgehend von dem Konzept der theoretischen Böden (Plattenmodell) wurde ein einfaches theoretisches Modell hergeleitet, das die Abschätzung des Einflusses der Komplexierungs - Dekomplexierungskinetik in Trennsäulen erlaubte. Mit Hilfe dieses Modells konnte gezeigt werden,

dass die Komplexierungs - Dekomplexierungsreaktion bei gebundenen Ionophoren mit Kationen um einige Grössenordnungen langsamer abläuft als bei freien Ionophoren in Lösung und dass diese stark verlangsamte Reaktion zu breiten und asymmetrischen Elutionsprofilen führt.

Es wurde der Einsatz dieser neuen stationären Phasen für chromatographische Trennungen von Alkali- und Erdalkalikationen unter isokratischen Bedingungen und bei der Verwendung von Lösungsmittelgradienten beschrieben.

## SUMMARY

Synthetic, non-macrocyclic ionophores of the 3,6-dioxaoctane-diamide class are today among the most attractive ion-selective components for alkali- and alkaline earth sensors. In this work an attempt was made to use such compounds in liquid-solid chromatography. The ionophores were covalently bound to styrene-divinylbenzene-copolymers, porous glass and silica. The behavior of these new stationary phases was investigated in detail through variation of all pertinent factors.

Some of these new stationary phases, loaded with 0.1 to 1 mmol ionophore per gram of supporting material, displayed high selectivity towards alkali- and alkaline earth cations. The retention of these cations was strongly dependent on the anion used. By selecting mobile phases of lower dielectric constant, the retention volumes of all cations increased with an attendant drop in the observed plate number. It was demonstrated that an increase of the plate number does not occur with the use of ionic or non-ionic additives to the mobile phase, with the reduction of either injection concentration or flow, or with an increase of the temperature.

Starting from the concept of theoretical plates, a simple theoretical model was devised that permits one to estimate the effect of complexing/decomplexing-kinetics in chromatographic columns. It was thus possible to show that the speed of complexation/decomplexation of cations is several orders of magnitude lower for chemically bound relative to dissolved ionophores, which in the former case leads to vastly broadened and asymmetric elution profiles.

The use of these new stationary phases for the chromatographic separation of alkali- and alkaline earth cations is described for isocratic and for solvent gradient elution.