Klaus Feige
Merck KGaA
Frankfurterstraße 250
64923 Darmstadt

Analytical Chemistry
(WL-AC)
WL-AC5
Tel. 06151-727659
FAX: 06151-723073
E-mail:
klaus.feige@merck.de

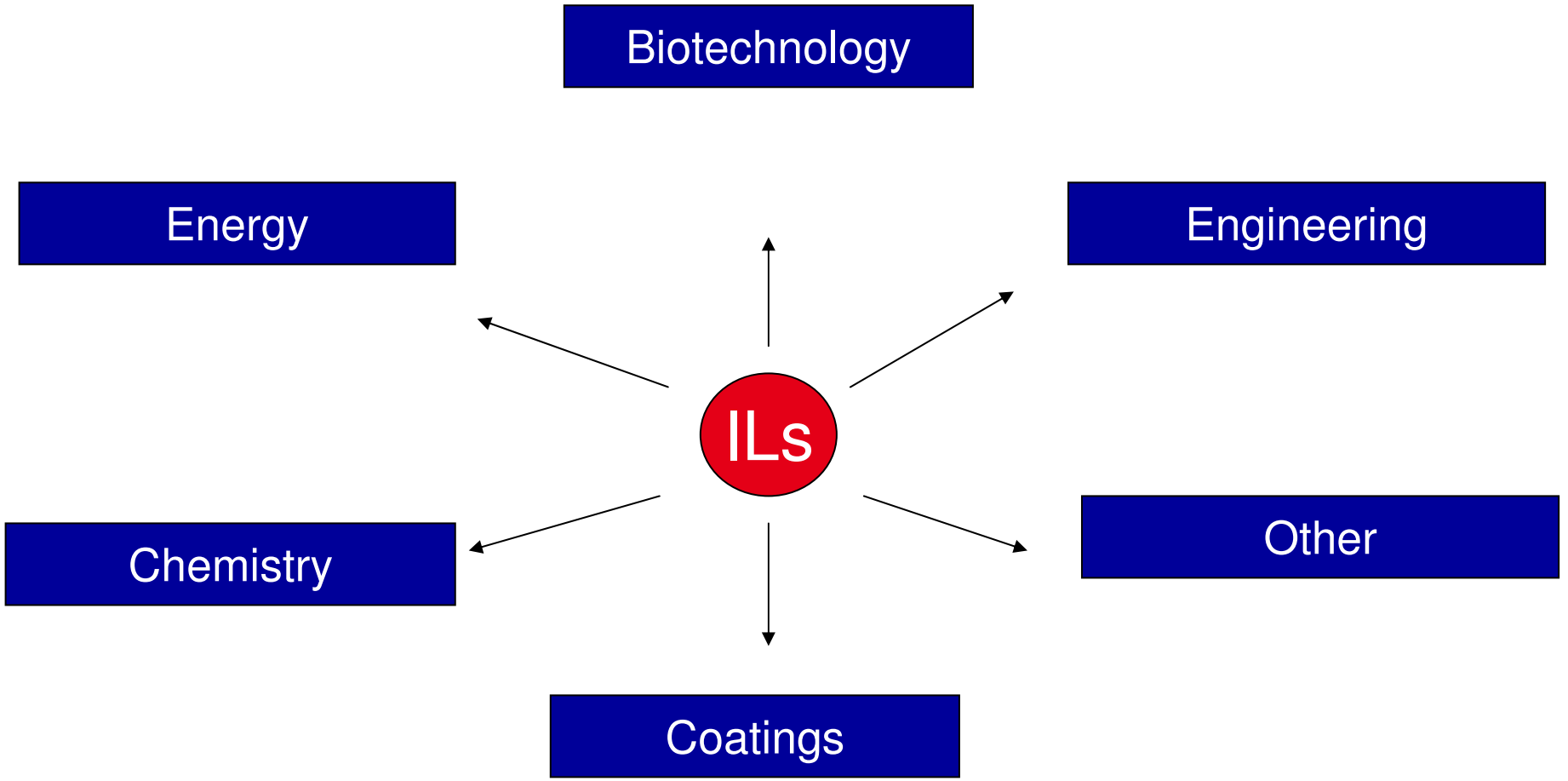
Chromatographisches und elektrophoretisches Methodenarsenal zur Analytik ionischer Flüssigkeiten

Was sind „Ionische Flüssigkeiten ?
„Ionic Liquids“ (IOLIS)

- **Eine ionische Flüssigkeit besteht ausschließlich aus Ionen.**
- **Im weiteren Sinne umfasst dies alle geschmolzenen Salze,**
- **z.B Kochsalz über 800 °C.**
- **Heutzutage wird der Begriff "ionic liquid" für Salze benutzt, deren**
- **Schmelzpunkt relativ tief liegt (unter 100 °C).**
- **Im Speziellen werden bei RT flüssige Ionische Flüssigkeiten**
- **"room-temperature ionic liquids" (RTILs) genannt.**

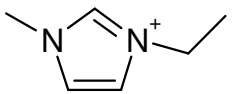
From *Wikipedia, The Free Encyclopedia*

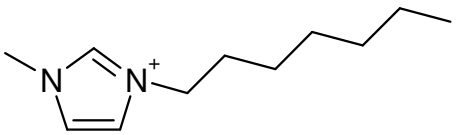
Anwendungsgebiete ionischer Flüssigkeiten

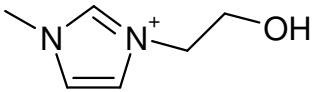


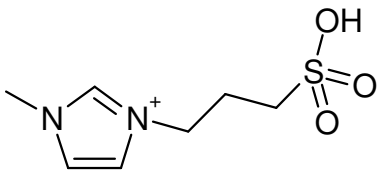
IOLI-Stoffklassen
kationisch

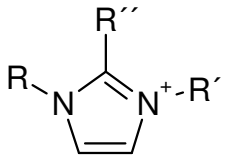
Imidazoliums



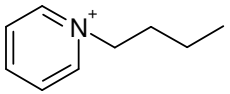


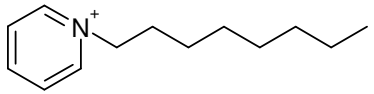


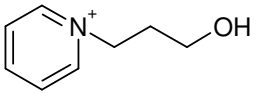


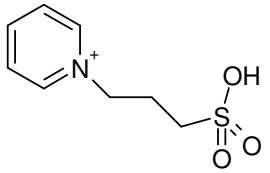


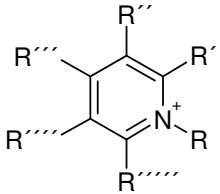
Pyridiniums



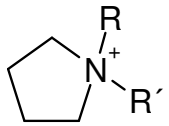


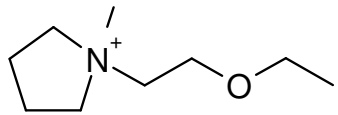




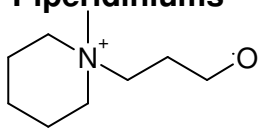


Pyrrolidiniums

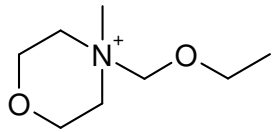




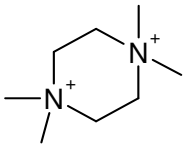
Piperidiniums



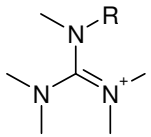
Morpholiniums



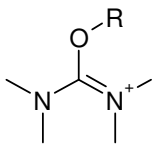
Piperaziniums

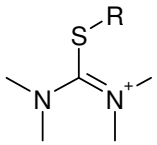


Guanidiniums

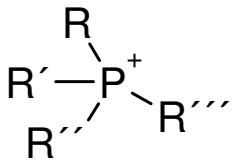


Isouroniums and Thiouroniums

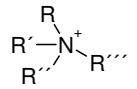


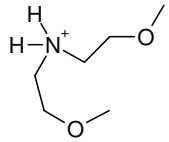


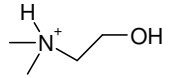
Phosphoniums

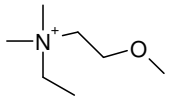


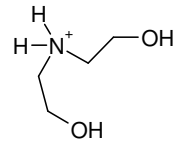
Ammoniums

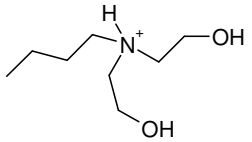


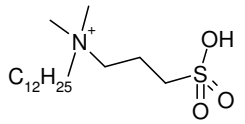








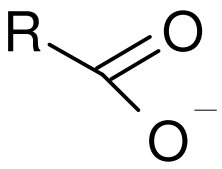




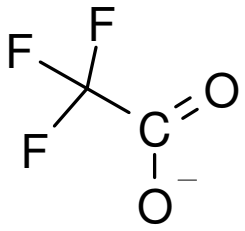
IOLI-Stoffklassen

anionisch

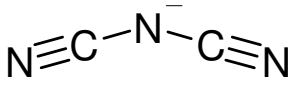
Carboxylates

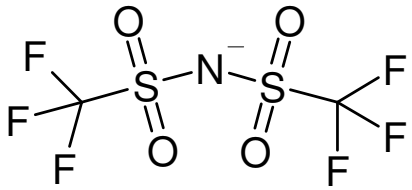


Trifluoracetates

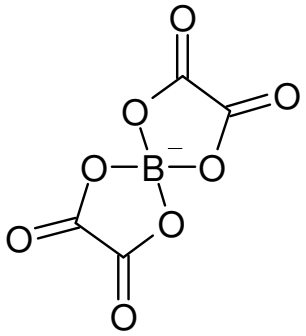


Imide-types

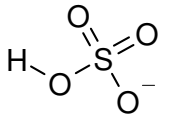


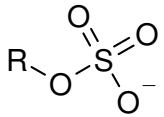


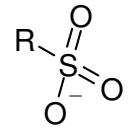
Bis-oxalato-borates



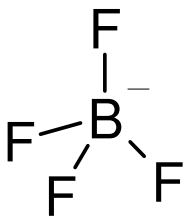
Sulfate-types



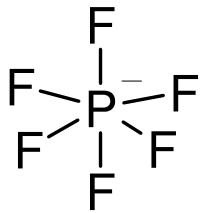




Tetrafluoroborates

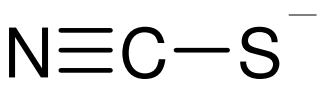


Hexafluorophosphates

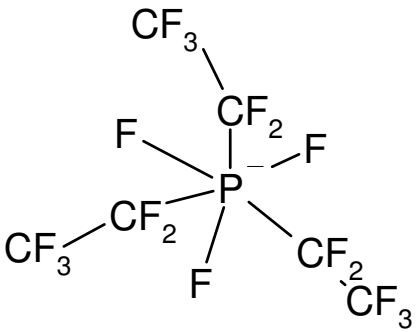


Halogens

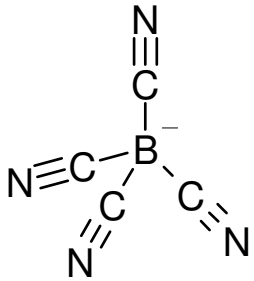
Thiocyanates



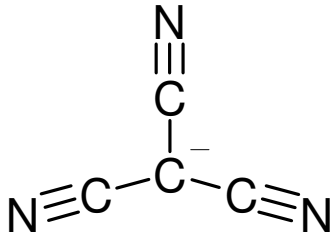
tris-(pentafluorethyl)-trifluorophosphates

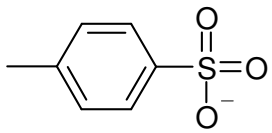


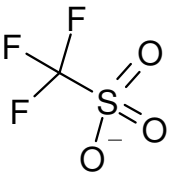
Tetracyano-borates



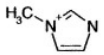
Tricyano-methides







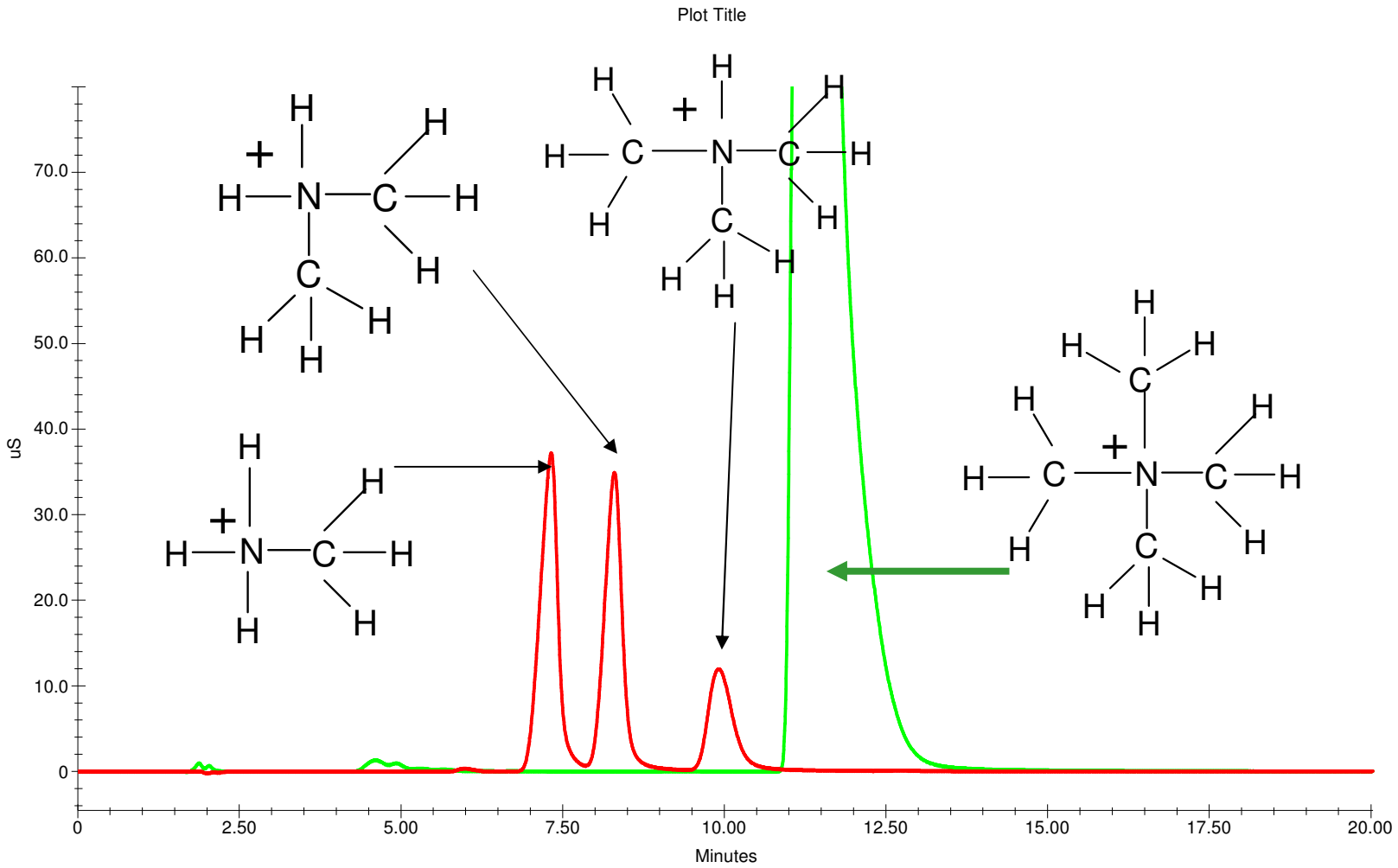
IOLI-Stoffklassen
Permutationsmöglichkeiten

CATION Headgroup		 3-Methylimidazolium								
CATION Side-chain		1-MethyL-	1-Ethyl-	1-Propyl-	1-Butyl-	1-Hexyl	1-Octyl-	1-Benzyl-	1-Cyanomethyl-	1-(2-Hydroxyethyl)-
ANION	shortname	MMIM	EMIM	PMIM	BMIM	HMIM	OMIM	ZMIM	MCNMIM	EOHMIM
$(C_2F_5)_3PF_3^-$	FAP					490078				new
$N(SO_2CF_3)_2^-$	NTF		490189		490092	490031			new	490263
$CF_3SO_3^-$	OTF		490061		490024					
$N(CN)_2^-$	DCN		490163		490015					
$C(CN)_3^-$	TCC				490330					
SCN^-	SCN		490201							
$CH_3SO_4^-$	MSU	490059	490175		490063					
$C_2H_5SO_4^-$	ESU		490229							
$C_4H_9SO_4^-$	BSU		490291							
$C_6H_{13}SO_4^-$	HSU		490292							
$C_8H_{17}SO_4^-$	OSU		490205		490177					
HSO_4^-	HSO4		490223		490230					
$C_5H_{11}O_2SO_4^-$	MEESU		490290							
$B(C_2O_4)_2^-$	BOB		490012							
$(CH_3)_2PO_4^-$	DMP	490293								
$(C_2H_5)_2PO_4^-$	DEP		490294							
$CH_3SO_3^-$	MSO		490286		490287					
CF_3COO^-	ATF		490147		490158					
$CH_3C_6H_4SO_3^-$	TOS		490176							
BF_4^-	BF4		490037		490049	490064	490066			
PF_6^-	PF6				490050	490065				
Cl^-	Cl		490054		490079	490039	490056	490164		
Br^-	Br		490038		490087		490285			
I^-	I			490202	490187					
$C_4F_9SO_3^-$	NON									

9 x 25 Matrix
ergibt
in Summe
225
verschiedene
Verbindungen

Kationenchromatographie

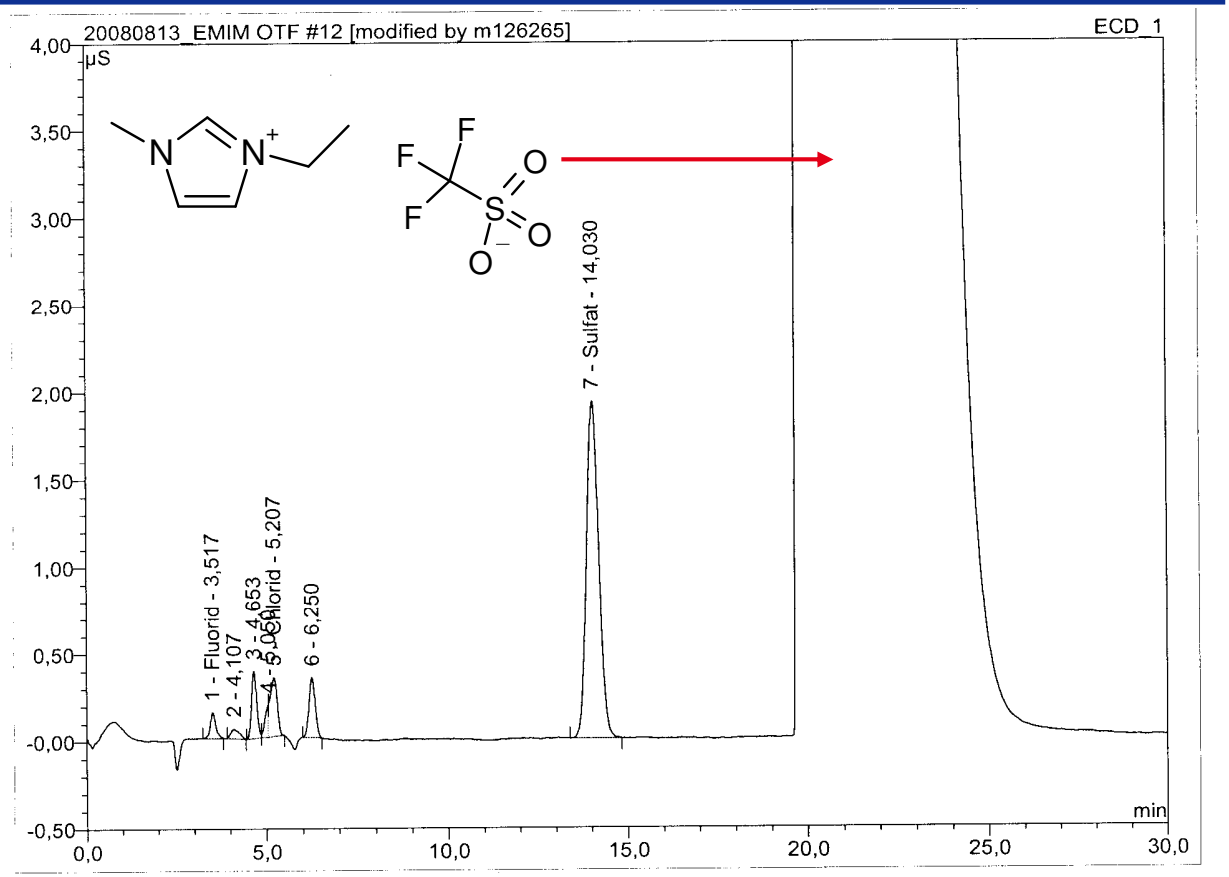
auf CS 12 mit 1.3mM MSA



Anionenanalytik

Trifluormethansulfonat

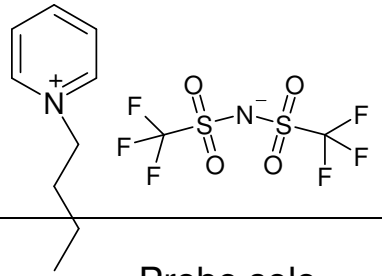
EMIM-otf

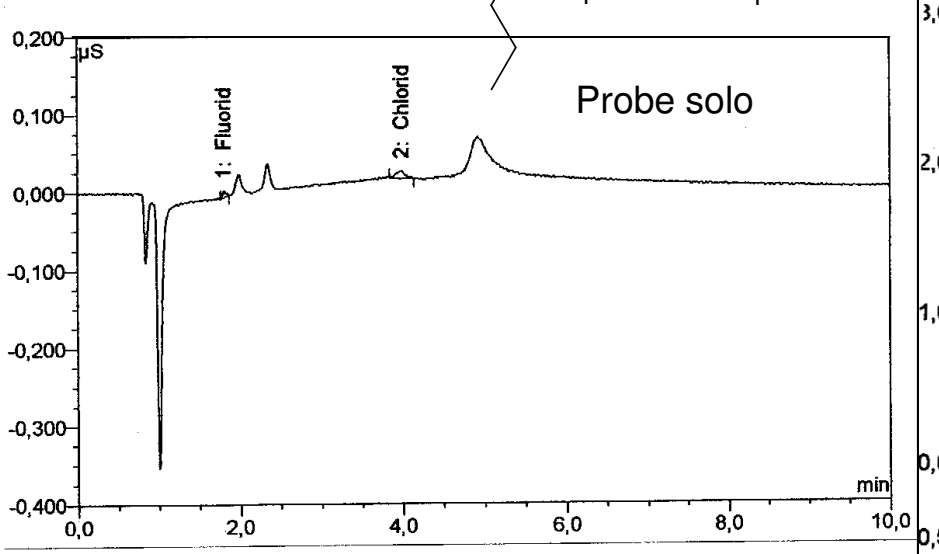


Säulen: AG 9HC + AS 9HC
Eluent: 9mM/L Na2CO3

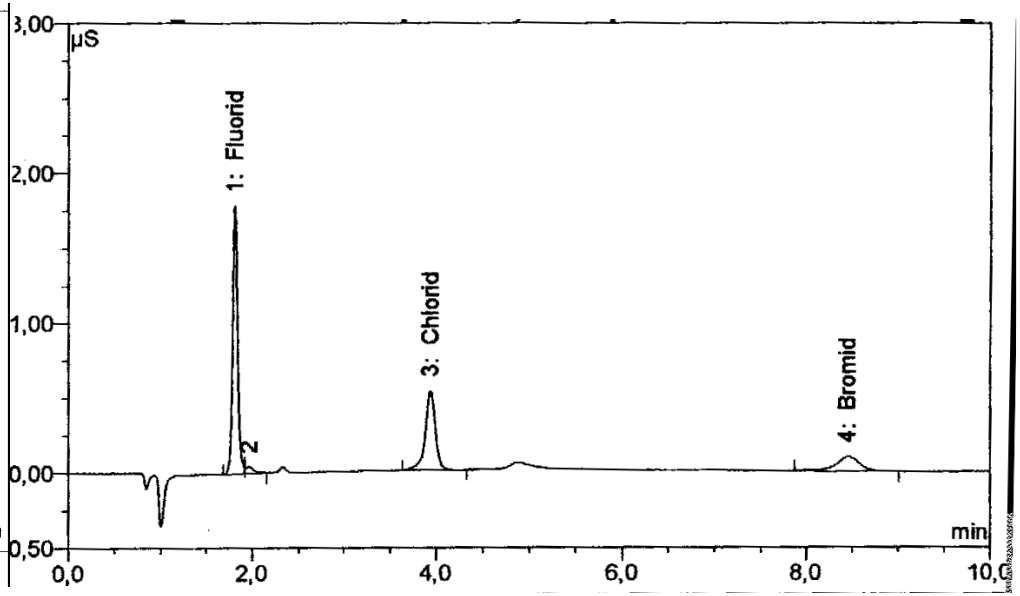
Anionenanalytik
auf Halogenide

BPYR-ntf





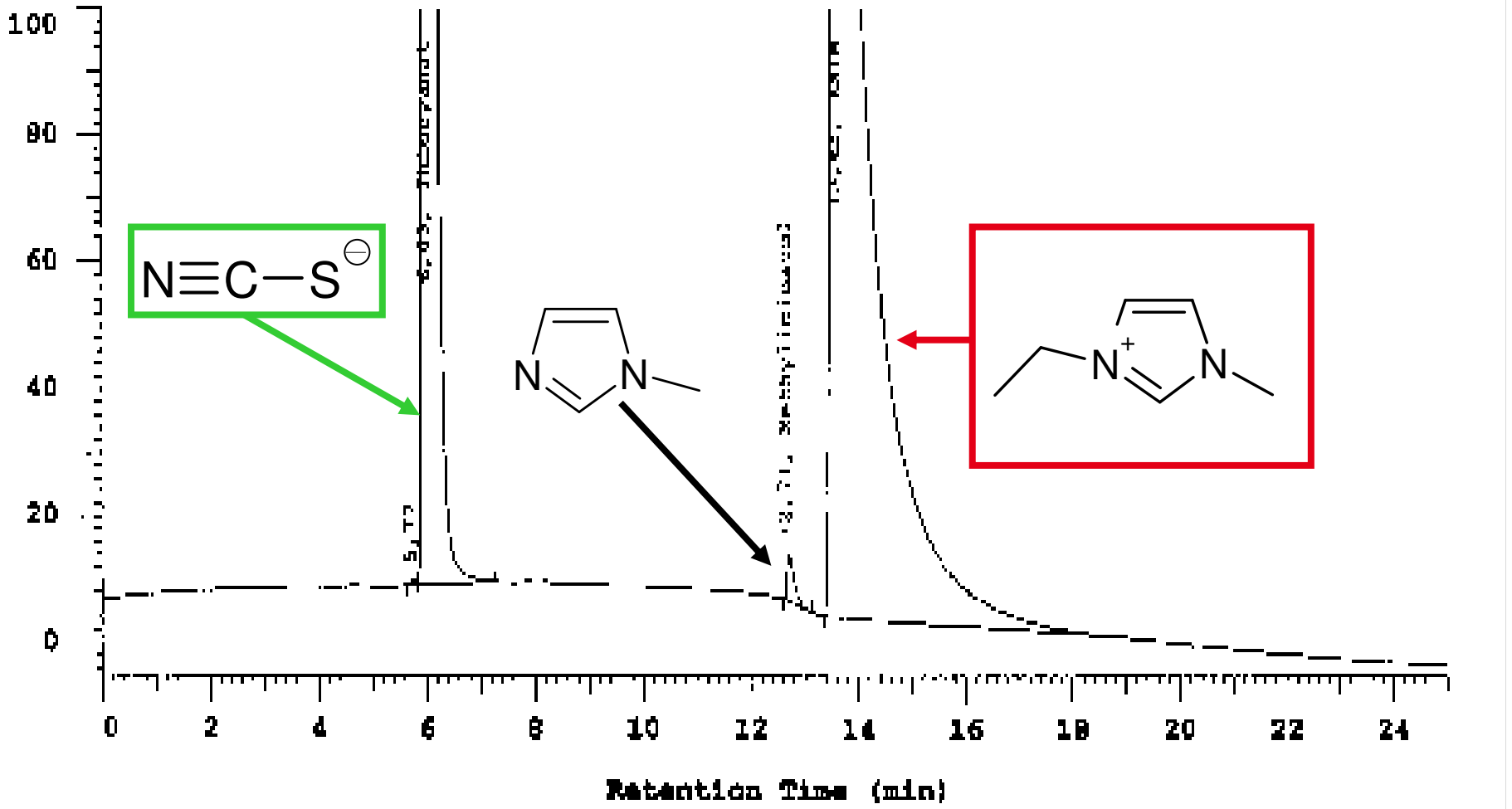
zur Probe je 100 ppm Fluorid, Chlorid und Bromid addiert



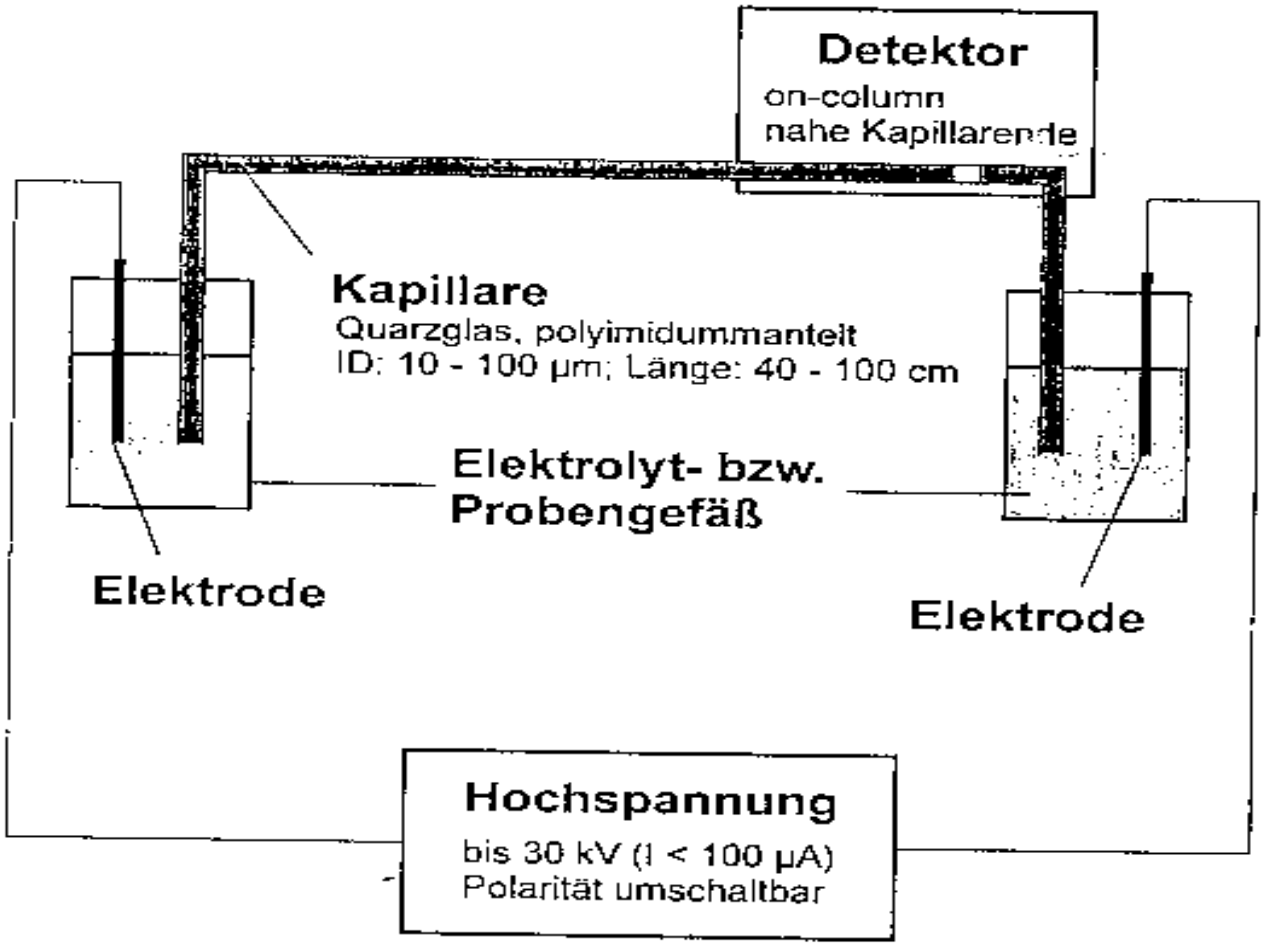
Säulen: AG 4aSC + AS 4aSC
Eluent: 9,5 g $Na_2B_4O_7$
8 g $B(OH)_3$ in 5L Wasser

HPLC-Applikation

UV-aktives Kation und **Anion**



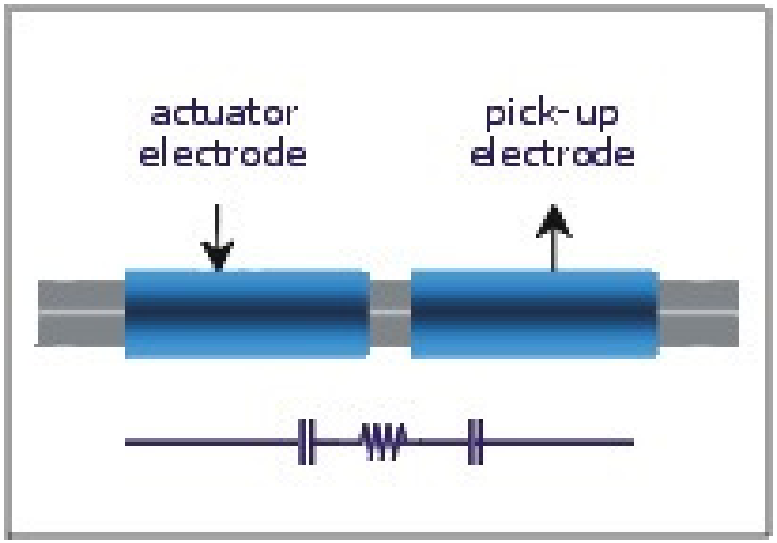
Prinzip der Kapillarelektrophorese
Capillary Electrophoresis (CE)



Anwendung der Leitfähigkeitsdetektion in der CE

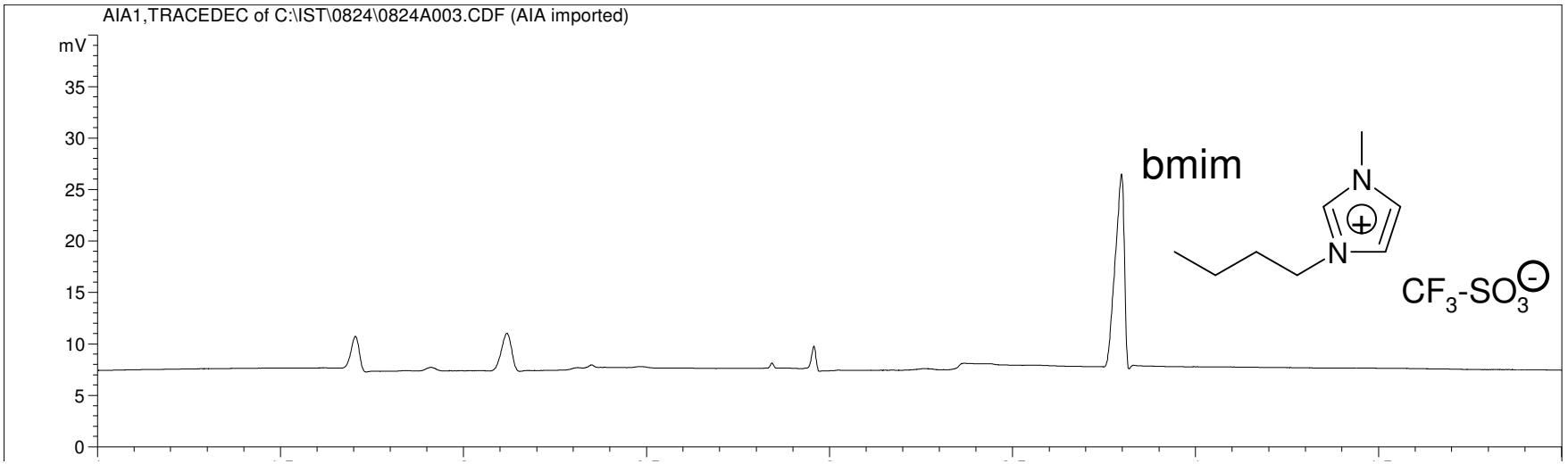
Prinzip:

Das Meßprinzip des Detektors beruht auf auf einer berührungslosen Leitfähigkeitsdetektion. Der Detektor besteht aus zwei Metallröhren die nebeneinander in 0,8 mm Abstand um eine Peek-Kapillare angeordnet sind. Durch das Anlegen einer oszillierenden Spannung können Änderungen des Ohm'schen Widerstandes innerhalb der Kapillare gemessen werden.



The TraceDec contactless conductivity detector is based on two metal electrodes which are placed around the separation capillary, which can be of any non-conducting material (e.g. fused silica, PEEK , Teflon).
After an AC voltage is applied to the actuator electrode (left) the current passes the capillary wall, the detection gap between the electrodes inside the capillary, and back to the pick-up electrode (right).
The signal is then further amplified and processed.

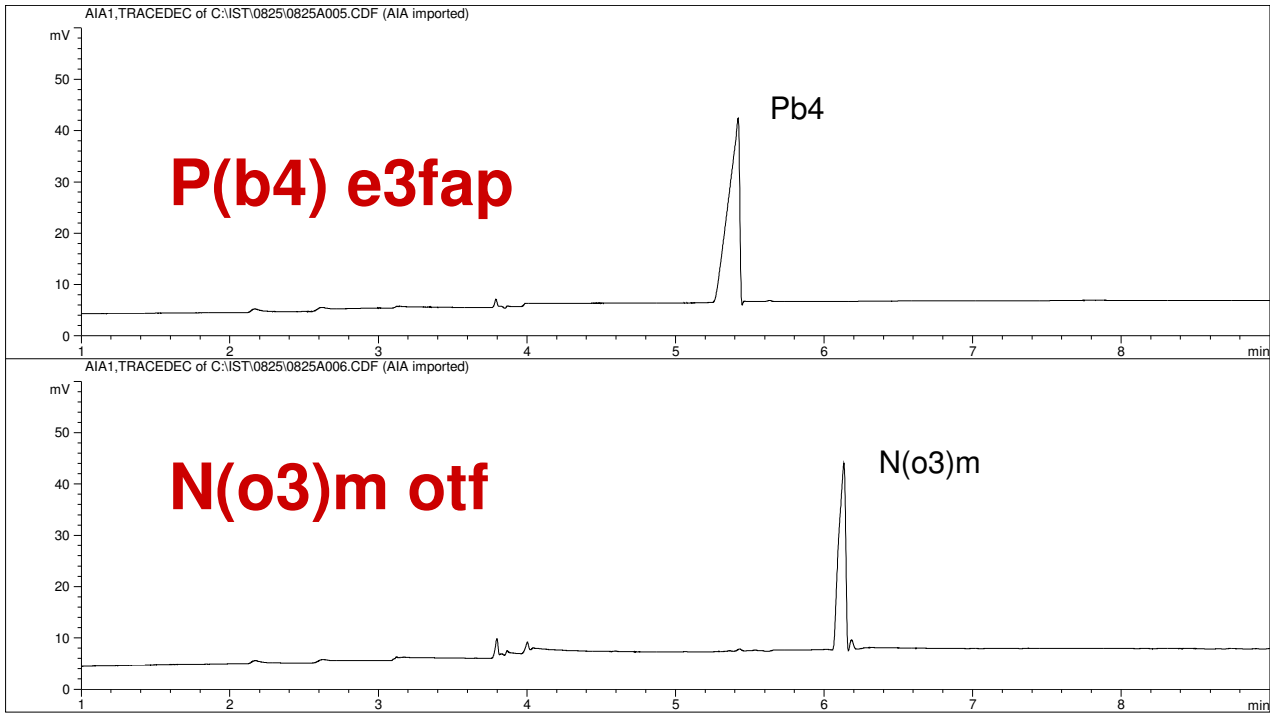
BMIM-OTF

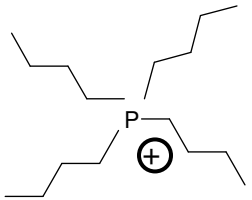


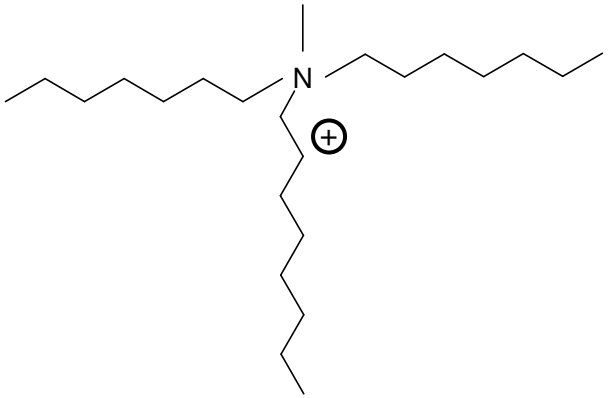
Probenlösungsmittel: **Wasser**
Elektrolyt: **25 mM MES/HIS**
Kapillare: **50 µm/50/64 cm**
Trennung: **25 kV/25 °C**
Injektion: **50 mbar/6 s**

Ionische Flüssigkeiten
- in Wasser schwerlösliche Verbindungen -

Problem:→ Die Elektrolyte müssen hohe Anteile an organischen Lösungsmitteln enthalten, um die Löslichkeit während der Trennung zu gewährleisten







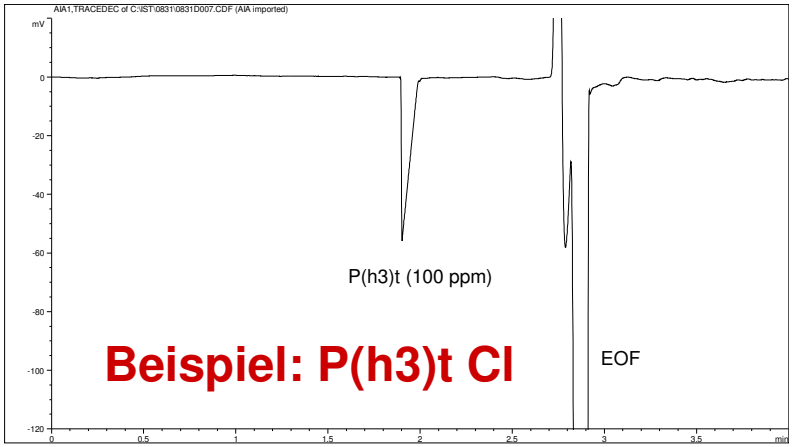
Elektrolyt: 25 mM MES/HIS 50 % Acetonitril
Probenlösungsmittel: 50 % Acetonitril

Trennung: 25 kV/25°C
Injektion: 50 mbar/6 s
Kapillare: 50 µm/50/64 cm

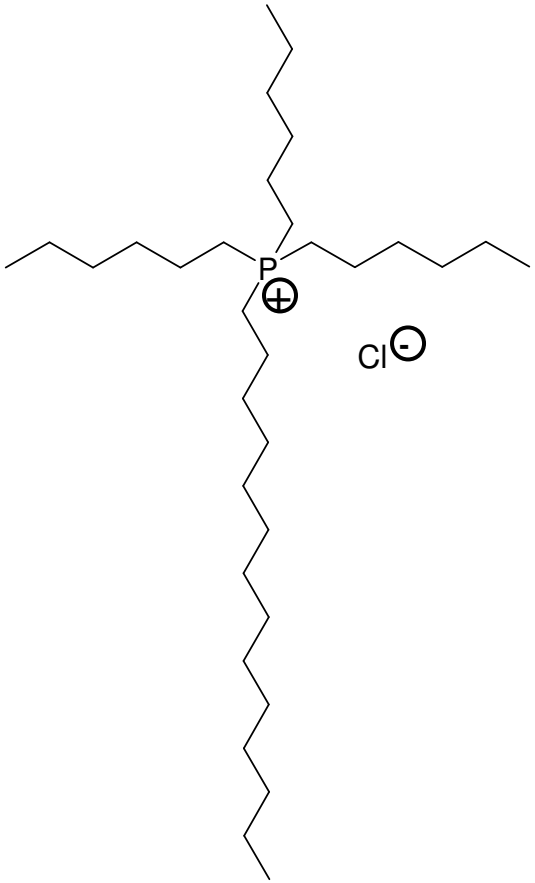
Ionische Flüssigkeiten
- in Wasser unlösliche Verbindungen -

Problem: →

Es müssen nichtwäßrige Elektrolyte verwendet werden, um die Löslichkeit während der Trennung zu gewähleisten

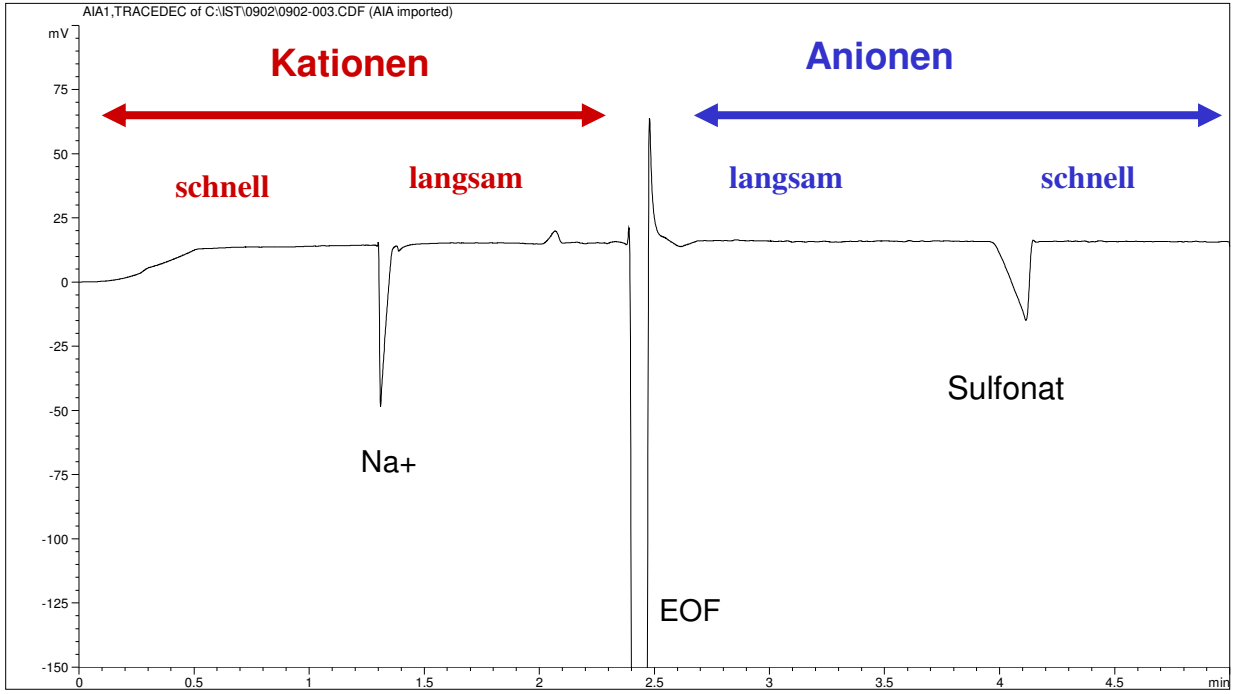


Beispiel: P(h3)t Cl



Probenlösungsmittel: 100 % Acetonitril
Elektrolyt: 14,2 mg emim atf/50 ml Acetonitril
Kapillare: 50 µm/50/64 cm
Trennung: 25 kV/25 °C
Injektion: 50 mbar/6 s

simultane Anionen-und Kationenbestimmung



Elektrolyt: 5 mM Ammoniumacetat, Kapillare: FS 50 µm/50 cm/64,5 cm;
Trennung: + 25 kV, 25 °C; Injektion: 50 mbar, 6
ca. 100ppm Na-Sulfonat injiziert

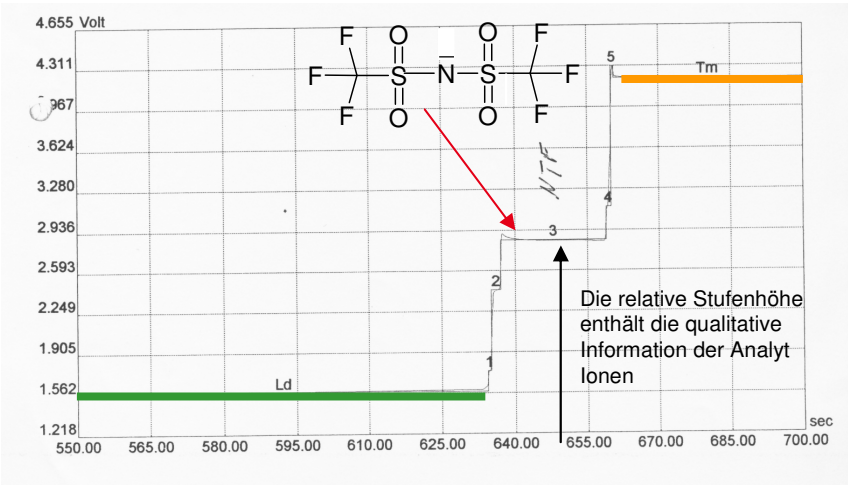
Isotachophorese (ITP)
Gerät

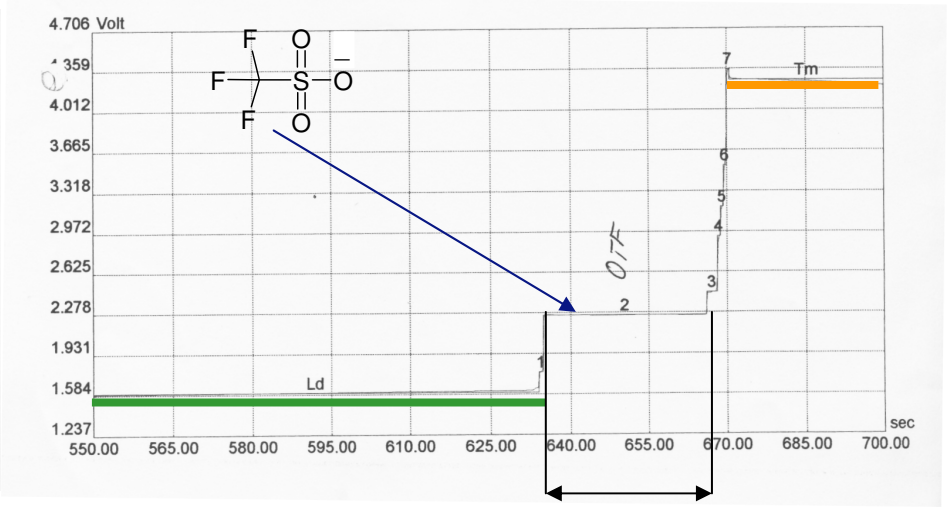
Trennprinzip der Isotachophorese

Die Isotachophorese (ITP) nutzt die unterschiedliche different elektrophoretische Mobilität Ionischer Spezies in einem elektrischen Hochspannungsfeld.
Charakteristisch für die ITP ist die Verwendung eines diskontinuierlichen Systems, welches aus zwei Elektrolyten, dem sog. Leitelektrolyt (egl. leading electrolyte) und dem sog. Folgeelektrolyt (engl. terminating electrolyte) besteht.
Es werden üblicherweise FEP-Kapillaren mit Innen-Durchmessern zwischen 200 und 300 µm verwendet.
Die Leifähigkeit ist das universellere Detektionsprinzip, welches eine Vielzahl von Analyten erfassen kann.

Isotachophorese

Anionen Analyse F-haltiger Materialien





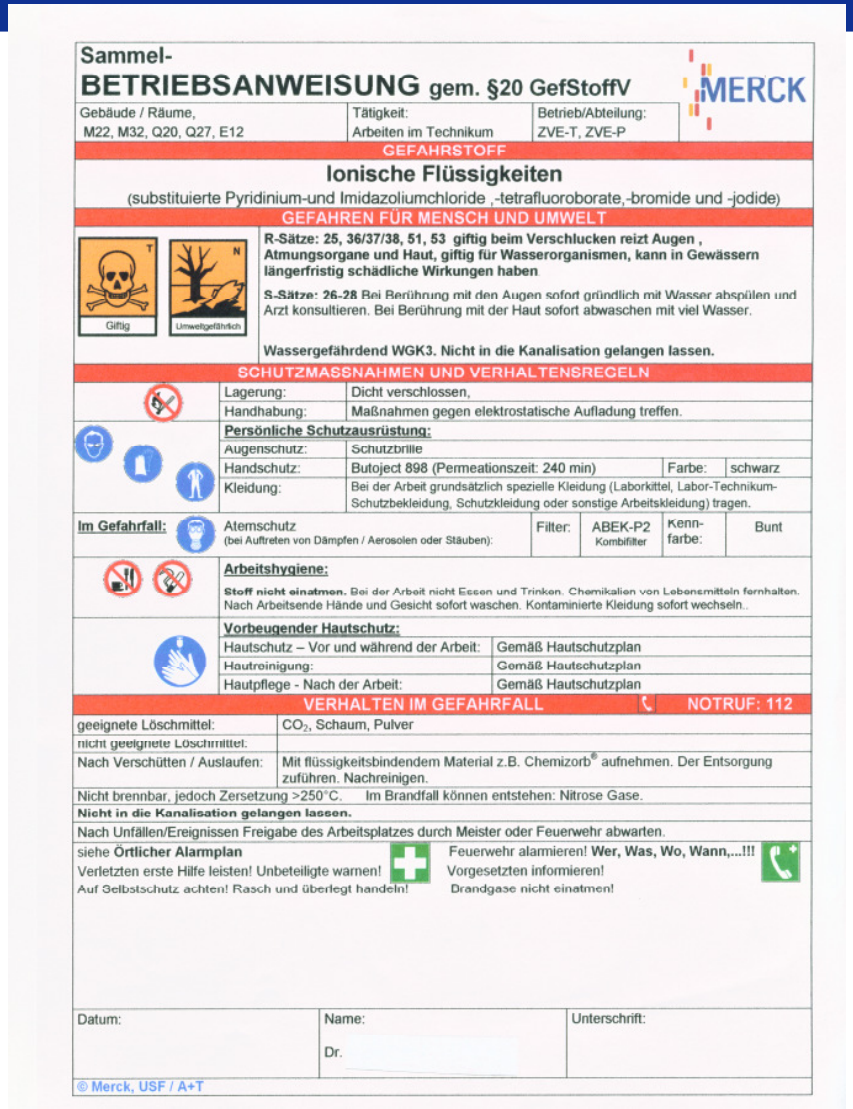
Trennbedingungen:

Leading electrolyte: A8, pH 3.6

Terminating electrolyte: 5mM Essigsäure

Ionische Flüssigkeiten

Sicherheitstechnische Aspekte-1



Sammel-
BETRIEBSANWEISUNG gem. §20 GefStoffV

MERCK

Gebäude / Räume,	Tätigkeit:	Betrieb/Abteilung:
M22, M32, Q20, Q27, E12	Arbeiten im Technikum	ZVE-T, ZVE-P

GEFAHRSTOFF

Ionische Flüssigkeiten

(substituierte Pyridinium-und Imidazoliumchloride ,-tetrafluoroborate,-bromide und -jodide)

GEFAHREN FÜR MENSCH UND UMWELT

R-Sätze: 25, 36/37/38, 51, 53 giftig beim Verschlucken reizt Augen , Atmungsorgane und Haut, giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben

S-Sätze: 26-28 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser.

Wassergefährdend WGK3. Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.

SCHUTZMASSNAHMEN UND VERHALTENSREGELN

Lagerung:	Dicht verschlossen,			
Handhabung:	Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen.			
Persönliche Schutzausrüstung:				
Augenschutz:	Schutzbrille			
Handschutz:	Butoject 898 (Permeationszeit: 240 min)	Farbe:	schwarz	
Kleidung:	Bei der Arbeit grundsätzlich spezielle Kleidung (Laborkittel, Labor-Technikum-Schutzbekleidung, Schutzkleidung oder sonstige Arbeitskleidung) tragen.			

Im Gefahrfall:	Atemschutz (bei Auftreten von Dämpfen / Aerosolen oder Stäuben):	Filter:	ABEK-P2 Kombifilter	Kennfarbe:	Bunt

Arbeitshygiene:

Stoff nicht einatmen. Bei der Arbeit nicht Essen und Trinken. Chemikalien von Lebensmitteln fernhalten. Nach Arbeitsende Hände und Gesicht sofort waschen. Kontaminierte Kleidung sofort wechseln..

Vorbeugender Hautschutz:

Hautschutz – Vor und während der Arbeit:	Gemäß Hautschutzplan
Hautreinigung:	Gemäß Hautschutzplan
Hautpflege - Nach der Arbeit:	Gemäß Hautschutzplan

VERHALTEN IM GEFAHRFALL **NOTRUF: 112**

geeignete Löschmittel:	CO_2, Schaum, Pulver
nicht geeignete Löschmittel:	
Nach Verschütten / Auslaufen:	Mit flüssigkeitsbindendem Material z.B. Chemizorb® aufnehmen. Der Entsorgung zuführen. Nachreinigen.

Nicht brennbar, jedoch Zersetzung >250°C. Im Brandfall können entstehen: Nitrose Gase.

Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.

Nach Unfällen/Ereignissen Freigabe des Arbeitsplatzes durch Meister oder Feuerwehr abwarten.

siehe **Örtlicher Alarmplan**
Verletzten erste Hilfe leisten! Unbeteiligte warnen!
Auf Selbstschutz achten! Rasch und überlegt handeln!

Feuerwehr alarmieren! **Wer, Was, Wo, Wann,...!!!**
Vorgesetzten informieren!
Brandgase nicht einatmen!

Datum:	Name: Dr.	Unterschrift:

© Merck, USF / A+T

Ionische Flüssigkeiten
Toxikologische Aspekte

Bisher ca. 50 Verbindungen getestet:

keine Anhaltspunkte für genotoxische Eigenschaften im „in vitro Ames Test“

Imidazole:
als Augen reizend eingestuft

F-haltige IOLI-Materialien:
zeigen erhöhte aquatische TOX

Aber:
manche F-freie IOLI´s fördern sogar das Algenwachstum

Danksagung

Danke für die engagierte Zusammenarbeit, ohne die das o.g. nicht möglich gewesen wäre

Meinem Team aus WL-AC5:

Daniel Krebs
Irene Renner
Sylvia Piepenhagen
Barbara Schreeck
Stephanie Wetzel
Mechthild Wissing

und dem Team der Fa. ICA:

Dr. Ingo Haumann
Dr. Antje Mainka
Dr. Jana Boden