

Suppression in der Anionenchromatographie



Empfindlichere Analyse von Anionen und organischen Säuren

Wozu Suppression?

In der Analyse von Anionen und organischen Säuren mittels Ionenaustausch-Chromatographie und Leitfähigkeitsdetektion spielt die Suppression eine wichtige Rolle.

Suppression in der Anionenchromatographie

- senkt die Hintergrundleitfähigkeit des Eluenten,
- minimiert das Rauschen der Basislinie,
- überführt Analyten in freie Anionen mit Protonen als Gegenion (was mit einer starken Zunahme des Leitfähigkeitssignals einhergeht)
- optimiert dadurch das Signal-Rausch-Verhältnis
- und erhöht somit die Nachweisempfindlichkeit des Messsystems.

Das Metrohm Suppressor Module

Eine ebenso zuverlässige wie elegante Lösung für die Suppression ist das patentierte Metrohm Suppressor Module (MSM). Beim Metrohm Anionensuppressor handelt es sich um einen kleinen, mit Kationenaustauscherharz gefüllten Rotor, der drei Kartuschen enthält. Während eine Kartusche für die Suppression eingesetzt wird, erfolgt auf der zweiten automatisch der Regenerationsschritt. Die dritte Kartusche wird in dieser Zeit automatisch gespült. Für jede Probe steht somit stets eine frisch regenerierte Suppressor-Kartusche zur Verfügung.

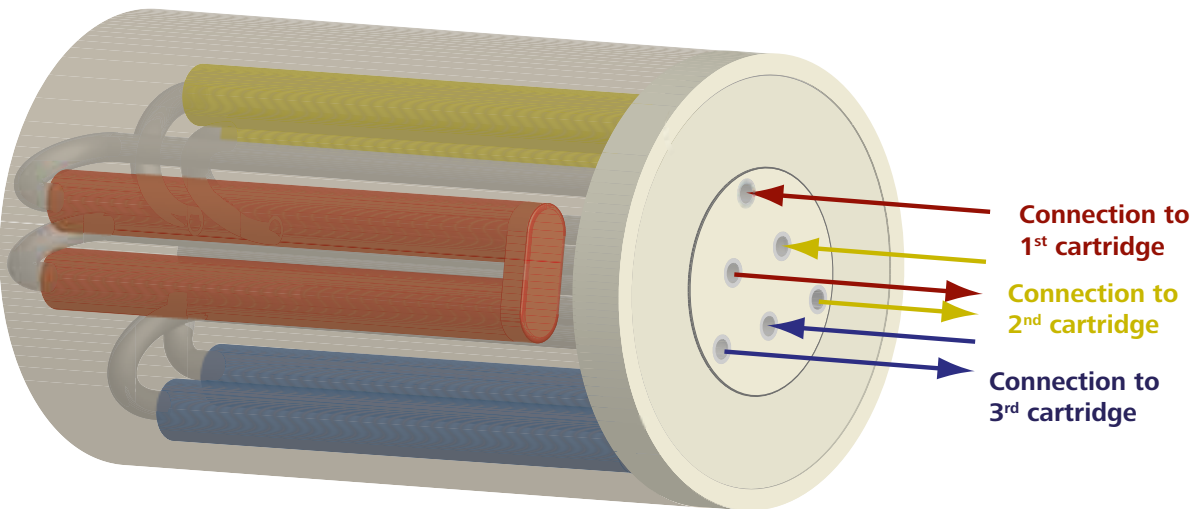
Und jetzt: STREAM – der grüne Weg der Suppression

Mit STREAM (Suppressor Treatment Reusing Eluent After Measurement) wird die Suppression mit dem MSM weiter vereinfacht und optimiert. STREAM beschreibt ein Verfahren, bei dem der suppressierte Eluent nach dem Detektionsschritt nicht einfach in den Abfall ausgeleitet, sondern zum Spülen der regenerierten Suppressoreinheit verwendet wird. Zudem sinkt mit STREAM der Verbrauch an Regenerant erheblich.

Die Vorteile von STREAM im Überblick

- Kein Bedarf an Reinstwasser als Spüllösung
- Weniger Abfall
- Verminderung des Bedarfs an Regenerant um den Faktor 3
- Deutlich geringerer Bedarf an Verbrauchsmaterialien

Diese Vorteile zusammengekommen erlauben längere Systemlaufzeiten, ohne dass ein Eingreifen des Anwenders erforderlich ist.



Vorteile des Metrohm Suppressor Moduls für die Anionenchromatographie

- 10 Jahre Garantie (Anionensuppressor)
- 100 % Druckstabilität
- 100 % Lösungsmittelbeständigkeit
- Kurze Konditionierungszeit
- Minimales Rauschen von < 0.2 nS/cm
- STREAM – der grüne Weg der Suppression
- Kostengünstig und robust
- Applikationswechsel jederzeit ohne Beeinträchtigung der Systemleistung möglich
- Hervorragendes Signal-Rausch-Verhältnis ermöglicht Analysen von Anionen und organischen Säuren bis in den Ultraspurenbereich

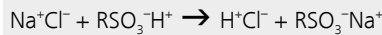


Chemische Suppression für Anionen

Das Metrohm Suppressor Module (MSM) besteht aus drei Kammern, die mit Kationenaustauschermaterial gefüllt sind. Die erste Kammer wird zur Suppression eingesetzt. Gleichzeitig wird die zweite Kammer mit verdünnter Säure (z. B. Schwefelsäure) regeneriert und die dritte Kammer mit dem Eluat bzw. Wasser gespült. Vor jeder Analyse wird der Suppressor um 120° gedreht, so dass stets eine frisch regenerierte und gespülte Kammer für die Suppression zur Verfügung steht.

Reaktionen, die bei der chemischen Suppression ablaufen

Analyt:

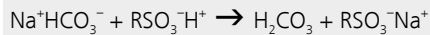


R = Trägermaterial

In diesem Beispiel der Anionenanalytik handelt es sich bei dem Analyt-Gegenion um Natrium. Dieses wird gegen ein Proton ausgetauscht, welches eine fünfmal höhere Äquivalentleitfähigkeit besitzt. Dies erhöht die Leitfähigkeit der Probenlösung und damit die Signalstärke signifikant.

Als Eluent kommen Salze von schwach dissoziierten Säuren (z. B. Natriumcarbonat / Natriumhydrogencarbonat) zum Einsatz.

Eluent:



R = Trägermaterial

Die Gegenionen des Eluenten werden ebenfalls gegen Protonen ausgetauscht. Die Kohlensäure, die auf diese Weise entsteht, ist instabil und nur schwach dissoziiert, so dass eine tiefere Hintergrundleitfähigkeit gemessen wird. Abhängig von der Eluentzusammensetzung sind Hintergrundwerte von 10 bis 20 µS/cm typisch für die chemische Suppression.

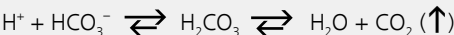
Sequenzielle Suppression für Anionen

Die sequenzielle Suppression kombiniert chemische Suppression und CO₂ Suppression. Dazu wird neben dem MSM ein Metrohm CO₂ Suppressor (MCS) eingesetzt.

Die sequenzielle Suppression senkt die Hintergrundleitfähigkeit weiter herab (< 1.5 µS/cm), minimiert den Einfluss von Carbonat in der Probenmatrix (> 98 % Carbonatentfernung) und verbessert die Trennung des Injektionspeaks von früh eluierenden Anionen wie beispielsweise Fluorid. Dadurch lässt sich die Empfindlichkeit der Analyse von Anionen und organischen Säuren nochmals erhöhen.

Der MCS besteht aus einer gasdurchlässigen Membran, die von einer Kammer umgeben ist und in der ein grosser Unterdruck herrscht. Die bei der chemischen Suppression entstehende Kohlensäure zerfällt zu Kohlendioxid und Wasser. Das Kohlendioxid diffundiert durch die gasdurchlässige Membran und wird abtransportiert. Auf diese Weise verschiebt sich das Zerfallsgleichgewicht immer mehr auf die Seite von Kohlendioxid und Wasser. Weil immer weniger Kohlensäure und somit immer weniger dissoziierte Kohlensäure vorliegt, wird die Hintergrundleitfähigkeit weiter gesenkt. Dies wiederum verbessert das Signal-Rausch-Verhältnis und ermöglicht dadurch tiefere Nachweisgrenzen als sie mit einer rein chemischen Suppression möglich wären.

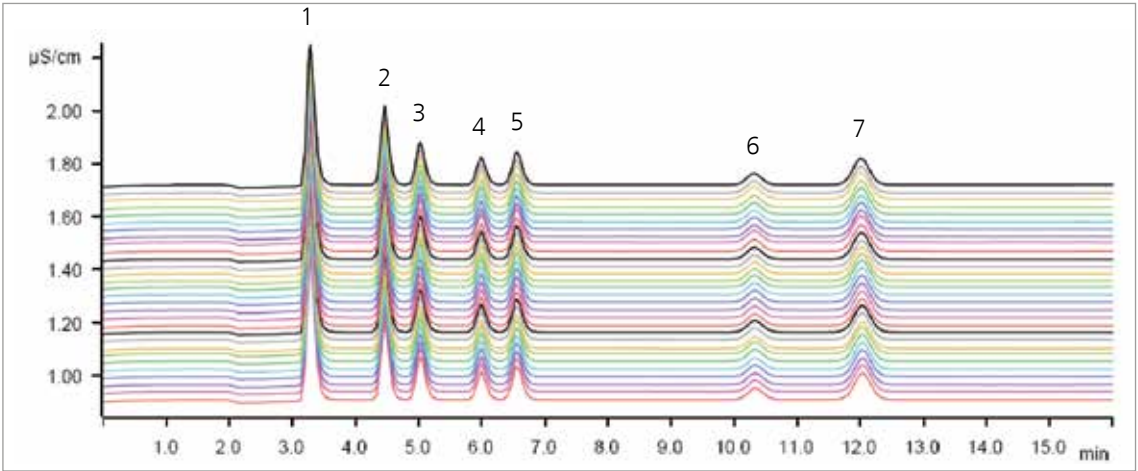
Die Reaktion, die im Metrohm CO₂ Suppressor (MCS) abläuft



Präzision bei jeder Analyse

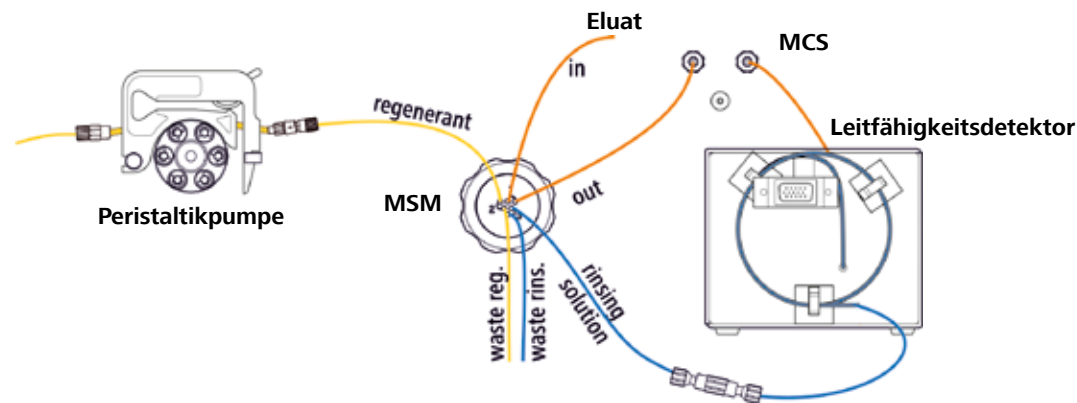
Für jede Messung mit dem Metrohm Suppressor Module (MSM) wird eine frische Suppressorkartusche verwendet. Dieses verschafft dem Anwender die Sicherheit, dass er stets mit einem Austauscher arbeitet, der die volle Leistung erbringt: heute, morgen, und auch noch nach jahrelangem Einsatz.

Die folgenden Chromatogramme belegen die hervorragende Wiederholbarkeit der Messung mit dem MSM – hier mit sequenzieller Suppression für Anionenanalytik:



30 Injektionen, Trennung der Standardanionen auf der Metrosep A Supp 5 - 100/4.0, Eluent 3.2 mmol/L Na₂CO₃ / 1.0 mmol/L NaHCO₃, Fluss 0.7 mL/min, Loop 20 µL, 45 °C, sequenzielle Suppression

Peak	1	2	3	4	5	6	7
Anionen	Fluorid	Chlorid	Nitrit	Bromid	Nitrat	Phosphat	Sulfat
Konzentration in mg/L	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Relative Standardabweichung in % (n = 30)	0.26	0.06	0.42	0.17	0.30	0.46	0.25



Flusschema für STREAM mit Peristaltikpumpe, das Eluat wird im MSM und MCS suppressiert, bevor es im Leitfähigkeitsdetektor detektiert wird. Die Förderung des Regeneranten wird von einer Peristaltikpumpe übernommen.

Regeneration – zwei Varianten

Bei der Regeneration des Suppressors besteht die Wahl zwischen dem neuen STREAM-Verfahren und der konventionellen Variante.

STREAM ist die Standardvariante, mit der jeder Metrohm IC ausgestattet ist. Wie beschrieben, reduziert STREAM den Verbrauch an Chemikalien und erhöht den Komfort für den Anwender.

Die konventionelle Suppression kommt zur Anwendung, wenn der Eluent nach der Leitfähigkeitsdetektion mit einem anderen Detektor gekoppelt wird (z. B. PCR-UV/VIS oder amperometrische Detektion, aber auch bei IC-MS oder IC-ICP/MS Kopplungen). Daher wird ein zweiter Peristaltikpumpenkanal benötigt, um das Wasser für die Spülung durch den Suppressor zu befördern.

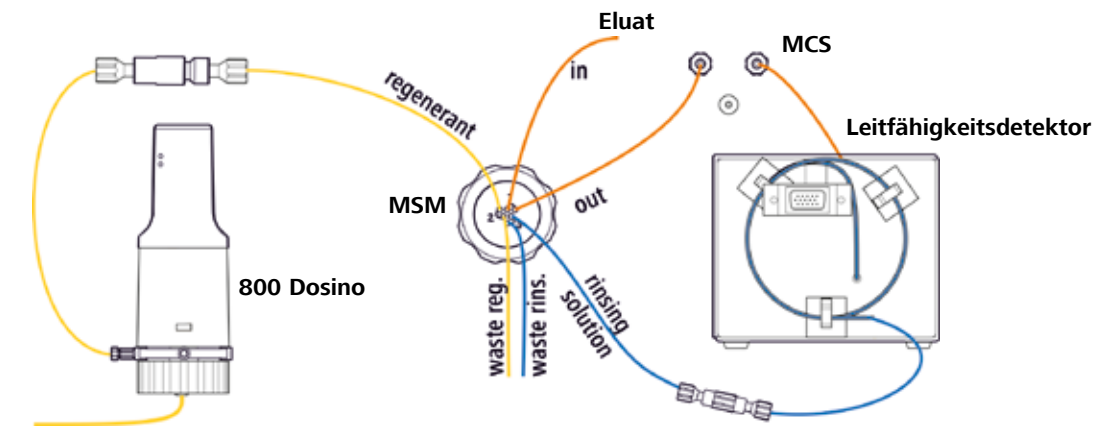
Freie Wahl des Suppressors

Bei den Ionenchromatographen der Baureihen 940 Professional IC Vario und 930 Compact IC Flex kann der Suppressor-Rotor frei gewählt werden. Metrohm hat drei chemische Anionensuppressoren mit unterschiedlichen Kapazitäten im Programm (MSM, MSM-HC, MSM-LC).

- Der MSM ist der universell einsetzbare Suppressor-Rotor für die Routineanwendung
- Der MSM-HC ist der hochkapazitive Suppressor-Rotor für Gradientenapplikationen oder isokratische Applikationen mit sehr starken Eluenten
- Der MSM-LC ist der niederkapazitive Suppressor-Rotor mit minimalem Totvolumen für die Anwendung mit 2 mm Säulen



Alle drei Suppressor-Rotoren – MSM-HC, MSM, MSM-LC – sind gleich aufgebaut und unterscheiden sich nur in ihrer Kapazität.



Flusschema für STREAM mit Dosino Regeneration, das Eluat wird im MSM und MCS suppressiert, bevor es im Leitfähigkeitsdetektor detektiert wird. In diesem System übernimmt ein 800 Dosino die Förderung des Regeneranten.

Förderung des Regeneranten

Für STREAM kann der Regenerant entweder mit einer Peristaltikpumpe oder mit einem 800 Dosino gefördert werden. Die letztere der beiden Varianten wird «Dosino Regeneration» genannt und bietet folgende Vorteile:

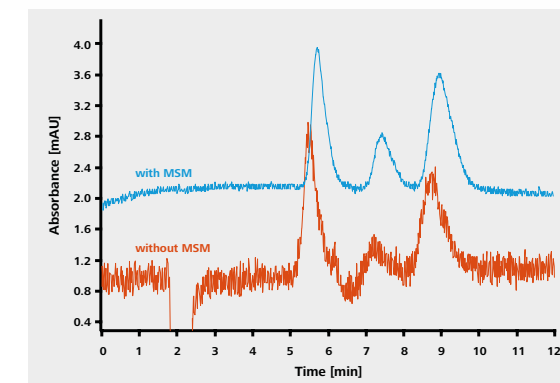
- Der 800 Dosino benötigt weniger Wartung als die Peristaltikpumpe
- MagIC Net kann das verbrauchte Volumen an Regenerant überwachen und informiert den Anwender, wenn der Regenerant wieder aufgefüllt werden muss
- Die nicht benötigte Peristaltikpumpe kann für Probenvorbereitungstechniken wie Inline-Ultrafiltration oder Inline-Dialyse eingesetzt werden

Suppression einmal anders genutzt!

Bis anhin wurde Suppression im Kontext mit der Bestimmung von Anionen und organischen Säuren mittels Ionenaustauschchromatographie und Leitfähigkeitsdetektion thematisiert.

Der Einsatz eines Anionensuppressors empfiehlt sich aber auch, wenn Anionen mit UV/VIS-Detektion (speziell bei 190–230 nm) bestimmt werden sollen. Die Herabsetzung des Hintergrundsignals reduziert das Rauschen im UV/VIS-Detektor. Zudem können Störungen vermieden werden, die durch Carbonat in der Probenmatrix entstehen; beispielsweise bei der Bestimmung von Iodid in Mineralwasser. Zusammen mit dem 944 Professional UV/VIS Detector Vario ergeben sich auf diese Weise tiefere Nachweisgrenzen.

Eine weitere Anwendung für den Suppressor ist die inverse Suppression. Sie findet beispielsweise bei der Bestimmung von organischen Säuren mit Ionenausschlusschromatographie und Leitfähigkeitsdetektion Anwendung. Durch die Bildung der Lithiumsalze der organischen Säuren im Anionensuppressor kann eine erhebliche Empfindlichkeitssteigerung erzielt werden (Faktor 2–25 je nach pK_s Wert der Säure). So kann auch diese Art der Ionenchromatographie für tiefe Konzentrationsbestimmungen eingesetzt werden.



UV/VIS-Detektion bei 218 nm mit und ohne Suppression, Bestimmung von Nitrit, Bromid und Nitrat

Technische Informationen zu den Anionensuppressor-Rotoren

	MSM	MSM-HC	MSM-LC
Aufbau	Robuster und chemisch resistenter Micro-packed-bed-Suppressor		
Kapazität	ca. 90 min* (0.45 meq)	ca. 350 min* (1.8 meq)	ca. 45 min** (0.13 meq)
Totvolumen	< 50 µL	< 250 µL	< 10 µL
Regeneration	Chemische Regeneration mit STREAM		
Maximale Flussrate	Keine irreversible Beschädigung möglich		
Rückdrucklimitationen	Keine irreversiblen Beschädigung möglich, kein spezifischer Rückdruck zum Betrieb notwendig		
Lösungsmittelstabilität	100 % lösungsmittelstabil		
Temperaturbereich	Keine Limitierung		
Anwendung	Universell einsetzbar	Hochkapazitiver Suppressor für Gradientenapplikationen oder isokratische Applikationen mit sehr starken Eluenten	Niederkapazitiver Suppressor mit minimalem Totvolumen für Anwendungen mit 2 mm Säulen
Herstellergarantie	10 Jahre		

*... Standardbedingungen Metrosep A Supp 5 - 100/4.0: Eluent 3.2 mmol/L Na₂CO₃ / 1.0 mmol/L NaHCO₃, Fluss 0.7 mL/min

**... Standardbedingungen Metrosep A Supp 10 - 100/2.0: Eluent 5.0 mmol/L Na₂CO₃ / 5.0 mmol/L NaHCO₃, Fluss 0.2 mL/min

Bestellinformation

Suppressor-Rotoren

6.2832.000	MSM Rotor A
6.2842.000	MSM-HC Rotor A
6.2844.000	MSM-LC Rotor A

Zubehör

6.2835.010	Anschlussstück zu MSM-HC und SPM
6.2842.020	Adapterhülse, MSM

Dosino Regeneration

2.800.0010	800 Dosino
6.5330.190	IC-Ausrüstung: Dosino Regeneration

www.metrohm.com

