

Kationensuppression in der Ionenchromatographie



Kationenbestimmung im Spurenbereich

Suppression in der Kationenanalytik – Vorteile und Anwendungsfelder

In der Spurenanalyse von Kationen, Aminen und Übergangsmetallen kann mit oder ohne Suppression gearbeitet werden. Insbesondere bei Anwendungen, die eine äusserst hohe Nachweisempfindlichkeit erfordern, bietet die Variante mit Suppression Vorteile, weil diese die Nachweisgrenzen für die betreffenden Analyten erheblich senkt. Anwendungsbeispiele finden sich etwa im Bereich der Kraftwerksanalytik, wenn es um die Bestimmung von Übergangsmetallen in wässrigen Proben geht oder auch in der pharmazeutischen Industrie. Zudem existiert eine Reihe von Normen und Standards, welche Kationenanalytik mit Suppression explizit vorschreiben.

Suppression reduziert die Hintergrundleitfähigkeit auf ein Minimum und verringert das Rauschen der Basislinie. Beides zusammen verbessert das Signal-Rausch-Verhältnis und erhöht somit die Nachweisempfindlichkeit des Messsystems. Insbesondere, wenn die Quantifizierung von sehr geringen Konzentrationen gefordert ist, liegen die Vorteile der Suppression auf der Hand.

Das Metrohm Suppressor Module

Das patentierte Metrohm Suppressor Module (MSM) ist eine effektive und robuste Lösung für die Suppression. Das Herzstück des Suppressors ist ein kleiner Rotor, mit drei Kartuschen, die mit Anionenaustauscherharz gefüllt sind. Während eine Kartusche zur Suppression eingesetzt wird, erfolgt auf der zweiten der Regenerationsschritt.

Die dritte Kartusche wird parallel dazu gespült, um Reste des Regeneranten zu entfernen. Die Kartuschen rotieren vor jeder neuen Injektion, sodass stets eine frisch regenerierte Suppressorkartusche zur Verfügung steht.

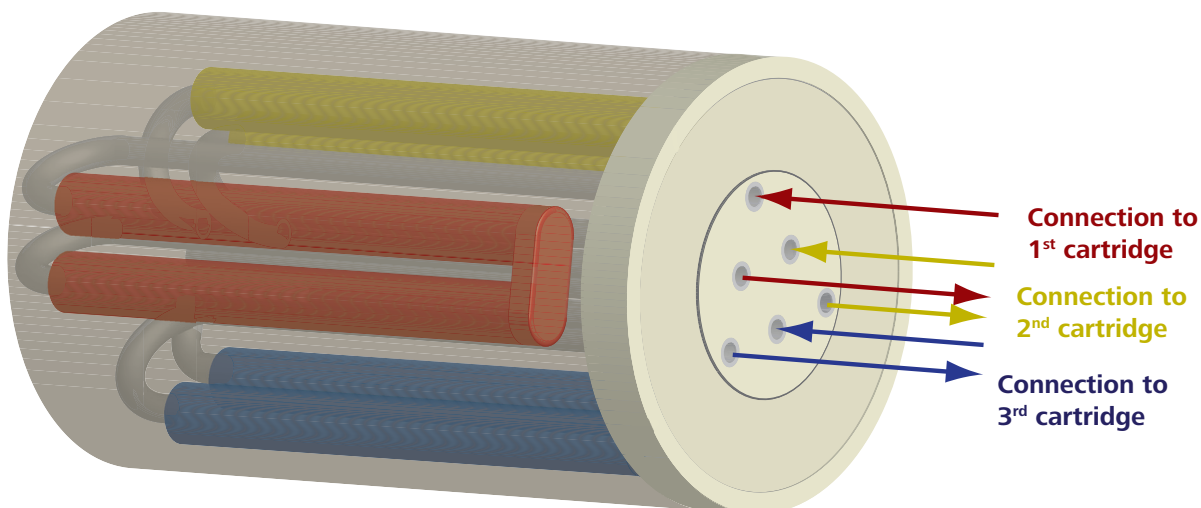
STREAM – der grüne Weg der Suppression

STREAM (Suppressor Treatment Re-using Eluent After Measurement) bringt eine weitere Vereinfachung und Optimierung der Suppression. STREAM steht für ein Verfahren, bei dem der suppressierte Eluent nach dem Detektionsschritt nicht 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

- **Weniger Abfall**
- **Weniger Verbrauchsmaterial**
- **Keine zusätzlichen Spüllösungen notwendig**
- **Längere Systemlaufzeiten durch geringeren Regeneranten-Verbrauch**

STREAM ermöglicht eine nachhaltige, «grüne Analytik» und spart Betriebskosten. Zudem verschaffen längere Systemlaufzeiten dem Anwender mehr Zeit für andere Aufgaben im Labor.



Bestimmung von Kationen, Aminen und Übergangsmetallen nach sequenzieller Suppression

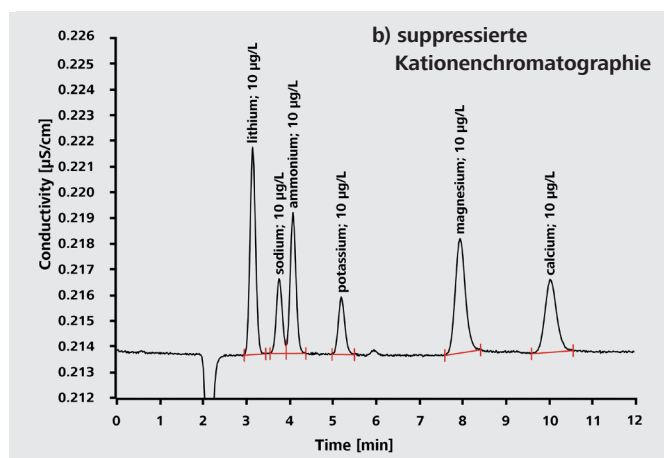
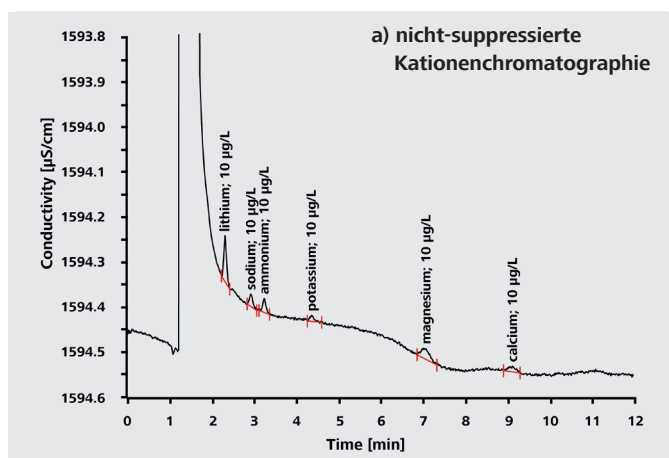
03

Typische Beispiele für diese Analytik sind:

- Spuren und Ultraspuren von Natrium bei gleichzeitiger Präsenz von Monoethanolamin in hohen Konzentrationen (typisch für Probenmatrices in Kernkraftwerken).
- Spuren und Ultraspuren von Alkali- und Erdalkalimetallen wie z. B. Lithium, Natrium, Ammonium, Kalium, Magnesium oder Calcium in Reinstwasser.
- Spuren von Übergangsmetallen wie z. B. Kobalt, Nickel, Zink, Mangan oder Cadmium in verschiedenen Wässern.
- Aliphatische und aromatische Amine in Pharmazeutika, beispielsweise Piperazin in Cetirizin•HCl, Tetrabutylammonium in Atorvastatin, Dimethylamin in Meropenem, Dimethylamin in Imatinibmesylat, Meglumin in Megluminsalz.
- u. v. m.

Ihre Vorteile

- Ultraspurenbereich quantifizierbar
- Tiefere Nachweisgrenzen
- Höhere Messempfindlichkeit durch besseres Signal-Rausch-Verhältnis
- Stabile Basislinie mit minimalem Rauschen < 0.1 nS/cm
- Schnell eluierende Peaks sind besser auswertbar
- Möglichkeit für die Verwendung von Gradienten
- 100 % Druckstabilität
- 100 % Lösungsmittelbeständigkeit
- Kurze Konditionierungszeit
- STREAM – der grüne Weg der Suppression
- Robuste Analytik



Tiefere Nachweisgrenzen durch verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis

Unterschiede der nicht-supprimierten (a) und suppressierten (b) Kationenchromatographie. Die Empfindlichkeit steigt um Faktor 10 bis 20. Bestimmung von 10 µg/L Standardkationen in Reinstwasser; Säule: Metrosep C Supp 1 - 150/4.0; Eluent: 5 mmol/L HNO₃ + 50 µg/L Rb⁺; Säulentemperatur: 40 °C; Probenvolumen: 20 µL; Flussgeschwindigkeit: 1.0 mL/min, Leitfähigkeitsdetektion mit sequenzieller Suppression

Wie funktioniert Kationensuppression?

Chemische Suppression

Das Metrohm Suppressor Module (MSM) wird mit einem Carbonatpuffer regeneriert. Alle Gegenionen werden in Hydrogencarbonat-Salze umgewandelt. Als Eluent kommen dissoziierte Säuren (z. B. Salpetersäure) zum Einsatz. Zudem werden Spuren von Rubidium als Additiv zugegeben, um in der Spurenanalytik die Basislinie zu stabilisieren.

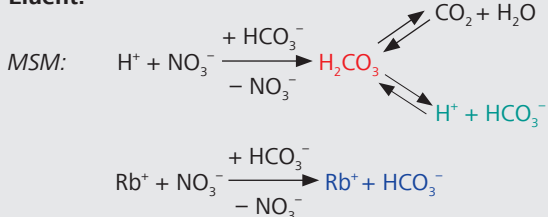
Reaktionen, die bei der chemischen Kationensuppression ablaufen

Analyt:



T = MSM-Trägermaterial

Eluent:



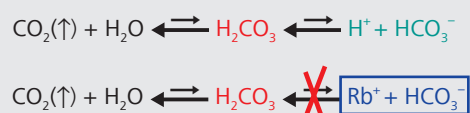
Auch die Gegenionen des Eluenten werden gegen Hydrogencarbonat ausgetauscht. Die Kohlensäure, die auf diese Weise entsteht, ist instabil und nur schwach dissoziiert, so dass eine tiefere Hintergrundleitfähigkeit gemessen wird als mit dem nicht-suppressierten Eluenten. Abhängig von der Eluentkomposition sind Hintergrundwerte von ca. 0.8–1.2 µS/cm typisch für die chemische Suppression.

Sequenzielle Suppression

Für die sequenzielle Suppression wird die chemische Suppression mit einer anschließenden CO₂-Suppression kombiniert. Zu diesem Zweck wird ein Metrohm CO₂ Suppressor (MCS) verwendet. Im MCS wird der Eluent durch eine Kapillare aus einer gasdurchlässigen Membran geleitet, in deren Umgebung ein Unterdruck herrscht. Dadurch wird Kohlendioxid entfernt, das durch den Zerfall der Kohlensäure in Kohlendioxid und Wasser entsteht. Somit wird das Kohlensäuregleichgewicht immer weiter in Richtung Kohlendioxid und Wasser verschoben. Dadurch wird nahezu das gesamte Hydrogencarbonat aus dem Flusspfad entfernt, so dass neben den Analyten hauptsächlich Wasser verbleibt.

Der beschriebene Aufbau für die sequenzielle Suppression senkt die Hintergrundleitfähigkeit (< 0.2 µS/cm) und erhöht die Nachweisempfindlichkeit der Analyse. Durch die Suppression ist der Injektionspeak sehr klein. Dies bedeutet eine höhere Auflösung von Injektionspeak und früh eluierenden Kationen wie beispielsweise Lithium, was die Integration und Quantifizierung dieser Peaks einfacher macht.

Die Reaktionen, die im Metrohm CO₂ Suppressor (MCS) ablaufen



Der verbleibende Anteil des Hydrogencarbonats liegt im suppressierten Eluat als Rubidiumhydrogencarbonat vor. Somit ist das gesamte Hydrogencarbonat als Rubidiumhydrogencarbonat gebunden. Dies sorgt für eine stabile Hintergrundleitfähigkeit unabhängig davon, ob Analyten präsent sind.

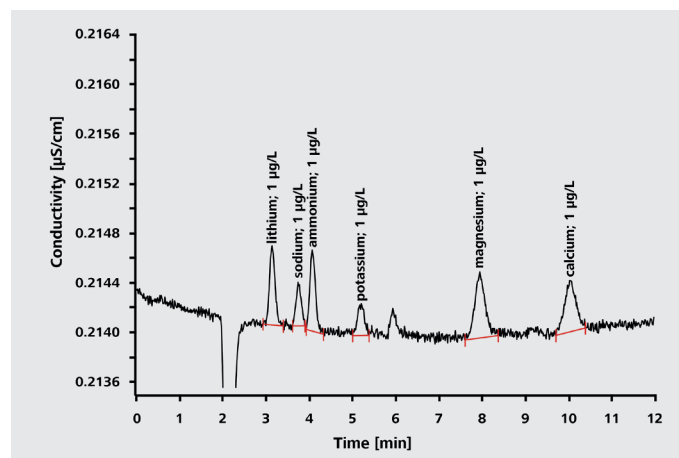


Spurenanalyse von Kationen mit der neuen Metrosep C Supp 1 Säule

Die Säule Metrosep C Supp 1 eignet sich hervorragend für die Kationenchromatographie mit Suppression. Die Säule besticht durch ihre hervorragende Trennleistung, kurze Retentionszeiten und hohe Stabilität. Anwendungsbereiche finden sich in allen wichtigen Branchen, in denen die Bestimmung von Kationen, Aminen und Übergangsmetallen im Spurenbereich von Interesse ist. Als Beispiele seien hier die pharmazeutische Industrie (z. B. Piperazin

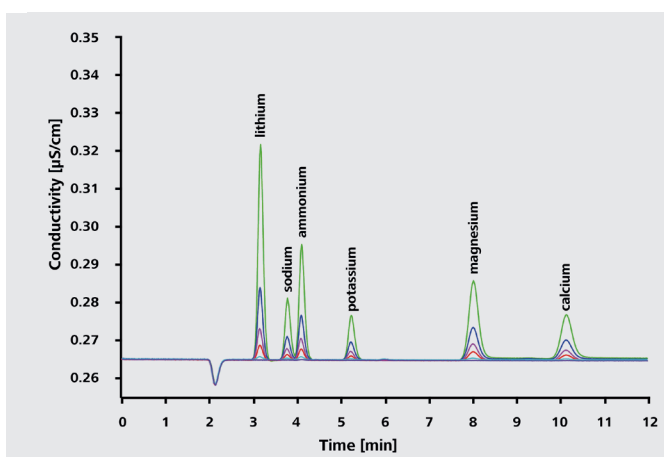
in Cetirizin-HCl) und die Energiebranche (z. B. Natrium im Kühlwasser eines Kernkraftwerks) genannt.

Alkali- und Erdalkalimetalle können auch mit einem kleinen Injektionsvolumen (20 µL) bis in den tiefen µg/L-Konzentrationsbereich analysiert werden. Eine lineare Kalibrierfunktion kann über weite Konzentrationsbereiche angewendet werden.



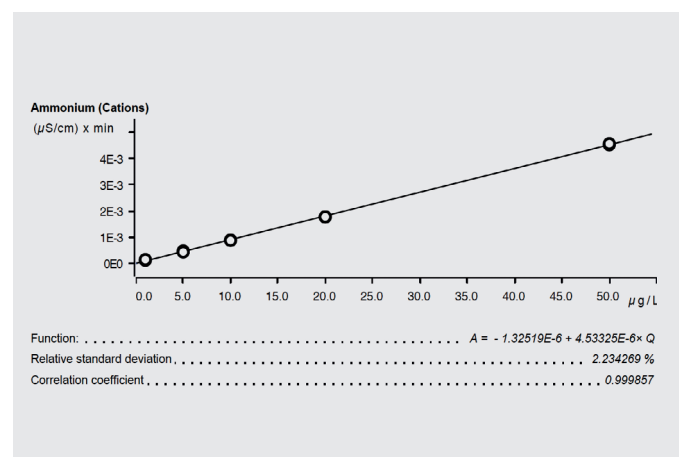
Bestimmung von 1 µg/L Standardkationen in Reinstwasser

Säule: Metrosep C Supp 1 - 150/4.0; Eluent: 5 mmol/L HNO₃ + 50 µg/L Rb⁺; Säulentemperatur: 40 °C; Probenvolumen: 20 µL; Flussgeschwindigkeit: 1.0 mL/min; Leitfähigkeitsdetektion mit sequenzieller Suppression



Lineare Kalibrierungen im Spurenbereich 1–50 µg/L Lithium, Natrium, Ammonium, Kalium, Magnesium, Calcium

Säule: Metrosep C Supp 1 - 150/4.0; Eluent: 5 mmol/L HNO₃ + 50 µg/L Rb⁺; Säulentemperatur: 40 °C; Probenvolumen: 20 µL; Flussgeschwindigkeit: 1.0 mL/min; Leitfähigkeitsdetektion mit sequenzieller Suppression



Ammonium, lineare Kalibrierung von 1–50 µg/L, 3 Injektionen pro Konzentration

Säule: Metrosep C Supp 1 - 150/4.0; Eluent: 5 mmol/L HNO₃ + 50 µg/L Rb⁺; Säulentemperatur: 40 °C; Probenvolumen: 20 µL; Flussgeschwindigkeit: 1.0 mL/min; Leitfähigkeitsdetektion mit sequenzieller Suppression

Applikationen

06

Die Säule Metrosep C Supp 1 in Kombination mit dem IC-Kationensuppressor empfiehlt sich sowohl für die Routineanalytik als auch für Anwendungen in der Forschung.

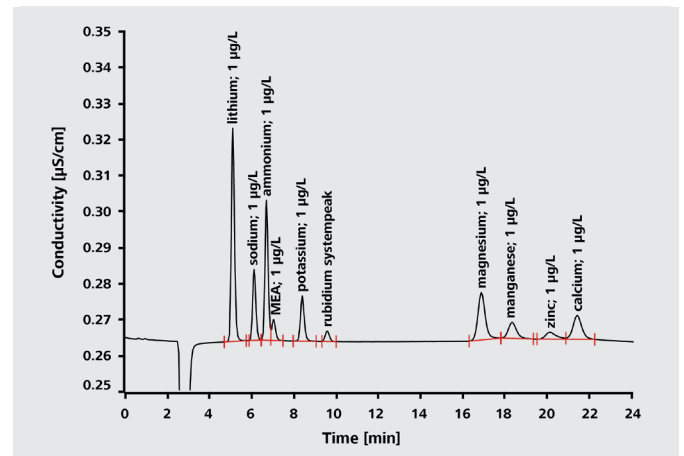
Durch die freie Wahl der Säulenlänge lässt sich die Chromatographie flexibel an jede Applikationsanforderung anpassen.

Typische Applikationen

- Kationen im Ultraspurenbereich
- Aliphatische und aromatische Amine in Pharmazeutika
- Ammoniumbestimmung in schwierigen Matrices
- Übergangsmetalle in wässrigen Extrakten

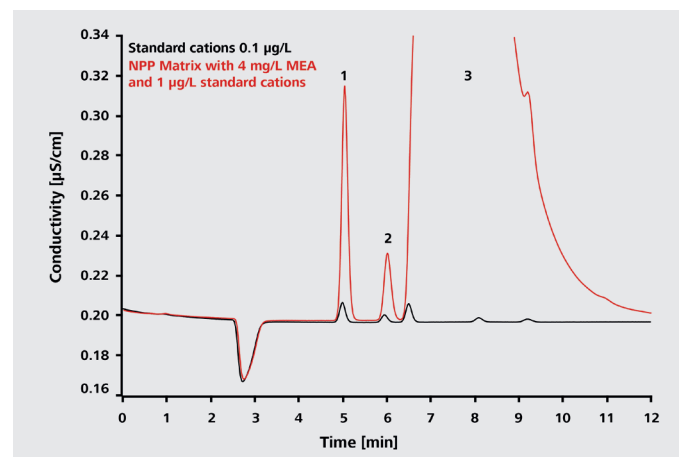
Bestimmung von 1 µg/L Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetallen im Kühlwasser eines Atomreaktors, mit vollautomatischer Entfernung der Matrix

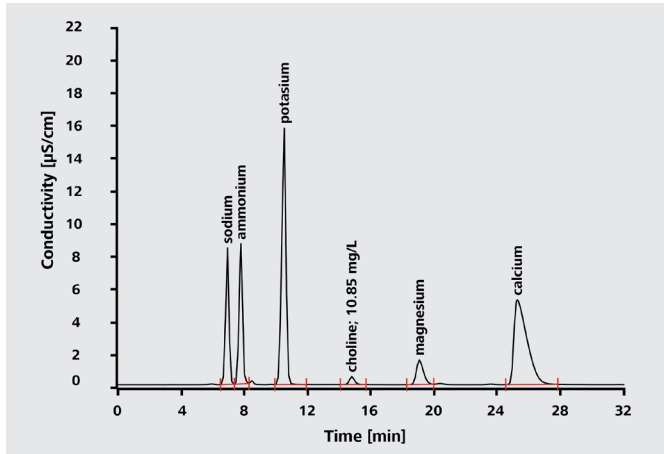
Säule: Metrosep C Supp 1 - 250/4.0; Eluent: 4 mmol/L HNO₃ + 50 µg/L Rb⁺; Säulentemperatur: 40 °C; Probenvolumen: 100 µL; Probenvorbereitung: Inline-Matrixeliminierung und Inline-Anreicherung mit Metrosep C PCC 1 HC/4.0; Flussgeschwindigkeit: 1.0 mL/min; Leitfähigkeitsdetektion mit sequenzieller Suppression



Bestimmung von 1 µg/L Lithium (1) und Natrium (2) in einer Kernkraftwerkprobe mit 4 mg/L Monoethanolamin (3) (rot). Zum Vergleich (schwarz): Standardkationen 0.1 µg/L

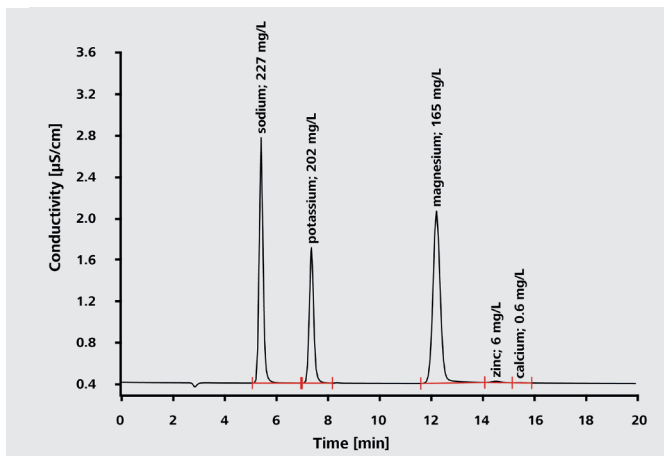
Säule: Metrosep C Supp 1 - 250/4.0; Eluent: 4 mmol/L HNO₃ + 50 µg/L Rb⁺; Säulentemperatur: 40 °C; Probenvolumen: 2000 µL; Probenvorbereitung: Inline-Matrixeliminierung und Inline-Anreicherung mit Metrosep C PCC 1 HC/4.0; Flussgeschwindigkeit: 1.0 mL/min; Leitfähigkeitsdetektion mit sequenzieller Suppression





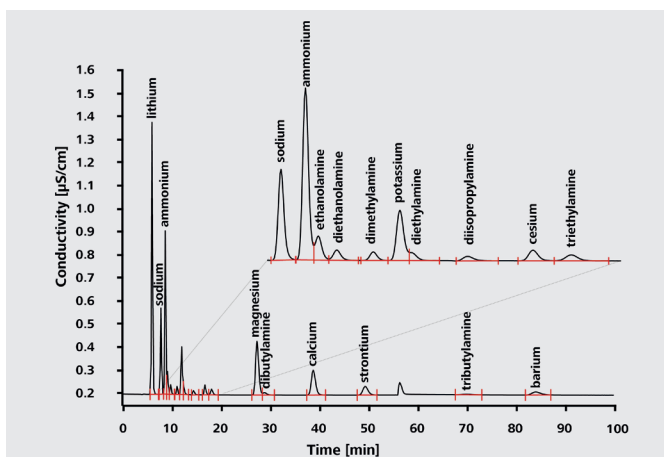
Bestimmung von Cholin in Babynahrung analog zu Norm AOAC 2012.20

Berechnet auf die Einwaage beträgt der Cholingehalt 82 mg/100 g Milchpulver. Säule: Metrosep C Supp 1 - 250/4.0; Eluent: 4 mmol/L HNO_3 + 50 $\mu\text{g/L}$ Rb^+ ; Säulentemperatur: 40 °C; Probenvolumen: 20 μL ; Flussgeschwindigkeit: 1.0 mL/min; Leitfähigkeitsdetektion mit sequenzieller Suppression



Analyse von Zink in einem Sportgetränk

Die relativen Standardabweichungen ($n = 36$) verdeutlichen die Präzision der Messung: Natrium 0.11 %, Kalium 1.60 %, Magnesium 0.31 %, Zink 1.16 % und Calcium 2.01 %. Säule: Metrosep C Supp 1 - 250/4.0; Eluent: 5 mmol/L HNO_3 + 200 $\mu\text{g/L}$ Rb^+ ; Säulentemperatur: 40 °C; Probenvolumen: 20 μL ; Flussgeschwindigkeit: 1.0 mL/min; Leitfähigkeitsdetektion mit sequenzieller Suppression



Bestimmung von aliphatischen Aminen (je 1 mg/L)

Säule: Metrosep C Supp 1 - 250/4.0; Eluent: 2.5 mmol/L HNO_3 + 7.5 % (v/v) Acetonitril + 50 $\mu\text{g/L}$ Rb^+ ; Säulentemperatur: 40 °C; Probenvolumen: 20 μL ; Flussgeschwindigkeit: 1.0 mL/min; Leitfähigkeitsdetektion mit sequenzieller Suppression

Technische Informationen

Rotor	MSM-HC C
Aufbau	Micro-packed-bed-Suppressor, robust, chemisch resistent
Kapazität	> 50 min* (0.25 meq)
Totvolumen	< 250 µL
Regeneration	Chemische Regeneration mit STREAM
Maximale Flussrate	Extrem robust: irreversiblen Beschädigungen nicht möglich
Rückdrucklimitationen	Extrem robust: irreversiblen Beschädigungen nicht möglich, kein spezifischer Rückdruck erforderlich
Lösungsmittelstabilität	100 % lösungsmittelstabil
Temperaturbereich	Keine Limitierung

Trennsäule	Metrosep C Supp 1
Trägermaterial	Polyvinylalkohol mit Carboxylgruppen
Partikelgrösse	5 µm
Standard-Eluent	5 mmol/L HNO ₃ + 50 µg/L Rb ⁺
Standard-Fluss	1.0 mL/min
Maximaler Fluss	1.5 mL/min
Maximaler Druck	15 MPa
Standard-Temperatur	40 °C
Temperaturbereich	20–40 °C
Kapazität	30 µmol K ⁺ (250 mm Säule)
pH-Bereich	1–12
Organischer Modifier (im Eluent)	0–30 % (kein Methanol)
Organische Modifier (in der Probe)	0–100 % Aceton, Acetonitril und Methanol
Aufbewahrung	Bei 2–4 °C mit Reinstwasser gespült

*mit Standardbedingungen: Metrosep C Supp 1 - 250/4.0; Eluent 5 mmol/L HNO₃ + 50 µg/L Rb⁺, Flussrate 1.0 mL/min

Bestellinformation

Suppressor-Rotor

6.2842.200 MSM-HC C

Zubehör

6.2835.010 Anschlussstück zu MSM-HC und SPM

Dosino Regeneration

2.800.0010 800 Dosino

6.5330.190 IC-Ausrüstung: Dosino Regeneration

Trennsäulen

6.1052.410 Metrosep C Supp 1 - 100/4.0

6.1052.420 Metrosep C Supp 1 - 150/4.0

6.1052.430 Metrosep C Supp 1 - 250/4.0

6.1052.500 Metrosep C Supp 1 Guard/4.0

6.1052.510 Metrosep C Supp 1 S-Guard/4.0

www.metrohm.com

