



Metrohm AG
CH-9100 Herisau
Schweiz
+41 71 353 85 85
info@metrohm.com
www.metrohm.com

Säulenhandbuch

Metrosep A Supp 19 (6.01034.4x0)

Handbuch

Technical Communication
Metrohm AG
CH-9100 Herisau

Diese Dokumentation ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte vorbehalten.

Diese Dokumentation wurde mit grösster Sorgfalt erstellt. Dennoch sind Fehler nicht vollständig auszuschliessen. Bitte richten Sie diesbezügliche Hinweise an die obenstehende Adresse.

Haftungsausschluss

Von der Gewährleistung ausdrücklich ausgeschlossen sind Mängel, die auf Umstände zurückgehen, die nicht von Metrohm zu verantworten sind, wie unsachgemässe Lagerung, unsachgemässer Gebrauch etc. Eigenmächtige Veränderungen am Produkt (z. B. Umbauten oder Anbauten) schliessen jegliche Haftung des Herstellers für daraus resultierende Schäden und deren Folgen aus. Anleitungen und Hinweise in der Produktdokumentation der Metrohm sind strikt zu befolgen. Andernfalls ist die Haftung von Metrohm ausgeschlossen.

Inhaltsverzeichnis

1	Allgemeine Informationen	1
1.1	Bestellinformationen	1
1.2	Technische Spezifikationen	1
2	Allgemeines ABC des Arbeitens mit Trennsäulen	3
3	Eluentenherstellung	7
3.1	Herstellung des Standardeluenten	7
4	Inbetriebnahme	8
4.1	Vorsäule anschliessen und spülen	8
4.2	Trennsäule anschliessen und spülen	10
4.3	Konditionieren	14
5	Applikationen	16
5.1	Standardchromatogramm	16
5.2	Einfluss der Temperatur	17
5.3	Variation der Eluentenflussrate	21
5.4	Variation des Eluenten	22
5.4.1	Konstantes Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃ -Verhältnis	22
5.4.2	Variation NaHCO ₃ bei konstantem Na ₂ CO ₃	25
5.4.3	Variation Na ₂ CO ₃ bei konstantem NaHCO ₃	29
5.5	Variation mit organischem Modifier	31
5.5.1	Variation der Acetonkonzentration	31
5.5.2	Variation der Methanolkonzentration	34
5.5.3	Variation der Acetonitrilkonzentration	38
5.5.4	Variation der Ethanolkonzentration	41
5.6	Bestimmung von Standardanionen in Mineralwasserproben	45
5.7	Bestimmung von Standardanionen und organischen Säuren in Kesselspeisewasser von Kraftwerken	46
5.8	Direkte Bestimmung von Standardanionen in Bioethanol	47
5.9	Bestimmung von Fluorid in Zahngel gemäss USP	48
5.10	Bestimmung von Standardanionen in laktosefreier Milch	49
5.11	Bestimmung von Standardanionen und 13 organischen Säuren in Lebensmittelproben mit Leitfähigkeit	50



5.12	Bestimmung von Standardanionen und 16 organischen Säuren mit IC-MS	53
5.13	27 Anionen mit einer Säule	55
6	Problembehandlung	58
6.1	Regeneration	58
6.2	Abnehmende Auflösung und asymmetrische Peaks	59
6.3	Instabile Retentionszeiten	60
6.4	Unbekannte Peaks	61
6.5	Steigender Rückdruck	61
7	Literatur	62
	Index	63

1 Allgemeine Informationen

Die Metrosep A Supp 19 ist eine Hochleistungstrennsäule und eignet sich speziell für die Bestimmung von anorganischen und niedermolekularen organischen Anionen mit chemischer und sequenzieller Suppression. Durch ihre hohe Kapazität kann die Metrosep A Supp 19 gut mit Proben mit hoher Ionenstärke und mit grossen Konzentrationsschwankungen umgehen. Die ausgezeichneten Peaksymmetrien und hohen Bodenzahlen erlauben einen universellen Einsatz in der Ionenchromatographie.

1.1 Bestellinformationen

Tabelle 1 Trennsäulen

Bestellnummer	Bezeichnung
6.01034.410	Metrosep A Supp 19 - 100/4.0
6.01034.420	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0
6.01034.430	Metrosep A Supp 19 - 250/4.0

Tabelle 2 Vorsäule

Bestellnummer	Bezeichnung
6.01034.500	Metrosep A Supp 19 Guard/4.0

1.2 Technische Spezifikationen

Säulenmaterial Hydrophilisiertes Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer mit quartären Ammoniumgruppen

Partikelgrösse 4.6 µm

Abmessungen

Bestellnummer	Abmessungen
6.01034.410	100 x 4.0 mm
6.01034.420	150 x 4.0 mm
6.01034.430	250 x 4.0 mm

pH-Bereich Eluent 0 ... 14

pH-Bereich Probe 0 ... 14

Temperaturbereich 10 ... 70 °C

Empfohlene Standardtemperatur 25 °C



<i>Maximaler Druck</i>	Bestellnummer	Maximaler Druck	
	6.01034.410	20 MPa (200 bar)	
	6.01034.420	25 MPa (250 bar)	
	6.01034.430	25 MPa (250 bar)	
<i>Flussrate</i>	Bestellnummer	Empfohlene Flussrate	Maximale Flussrate
	6.01034.410	0.7 mL/min	1.3 mL/min
	6.01034.420	0.7 mL/min	1.2 mL/min
	6.01034.430	0.7 mL/min	1.0 mL/min
<i>Standardeluent</i>	8.0 mmol/L Natriumcarbonat (Na ₂ CO ₃) und 0.25 mmol/L Natriumhydrogencarbonat (NaHCO ₃)		
<i>Erlaubte organische Zusätze</i>	0 ... 100 % Acetonitril, Aceton und Methanol		
<i>Kapazität</i>	Bestellnummer	Kapazität	
	6.01034.410	94 µmol (Cl ⁻)	
	6.01034.420	140 µmol (Cl ⁻)	
	6.01034.430	234 µmol (Cl ⁻)	
<i>Vorbereitung</i>	Die Säule mit einem Flussgradienten innerhalb von 5 Minuten auf den Standardfluss einstellen. Anschliessend warten, bis die Basislinie gegeben ist.		
<i>Aufbewahrung</i>	Die Säule im Standardeluenten und bei 4 bis 30 °C aufbewahren.		
<i>Typischer Druck</i>	Für Säulen mit Vorsäule unter Standardbedingungen mit chemischer Suppression:		
	Bestellnummer	Typischer Druck	
	6.01034.410	11 MPa	
	6.01034.420	14 MPa	
6.01034.430	18 MPa		
<i>Säulengehäuse</i>	Intelligente Säule mit Chip, sogenannte iColumn aus PEEK		
<i>Anwendung</i>	Bestimmung von anorganischen Anionen und niedermolekularen organischen Anionen mit chemischer und sequenzieller Suppression		

2 Allgemeines ABC des Arbeitens mit Trennsäulen

<i>Aufbewahrung</i>	Sobald sich der Rückdruck im Ionenchromatographen abgebaut hat, die Säule bei Umgebungstemperatur ausbauen. Die Säule beidseitig mit den originalen Stopfen (6.2744.060) verschliessen. Die Säule im Standardeluenten und bei 4 bis 30 °C aufbewahren.
<i>Bakterienwachstum</i>	<p>Bakterienwachstum verschlechtert die Chromatographie signifikant und zerstört Trennsäulen. Sehr viele chromatographische Probleme sind auf den Bewuchs mit Algen, Bakterien und Pilzen zurückzuführen.</p> <p>Um Bakterienwachstum zu verhindern, Eluenten, Spüllösungen und Regenerierlösungen immer frisch ansetzen. Keine Lösungen verwenden, die länger nicht gebraucht wurden. Metrohm empfiehlt, alle Gefässe vor dem Befüllen wie folgt zu reinigen:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Gründlich mit hochreinem und UV-behandeltem Wasser (> 18.2 MΩ) spülen. 2. Mit einem Acetonitril-Wasser-Gemisch ausschwenken. 3. Nochmals mit Reinstwasser spülen. <p>Falls sich trotz dieser Vorsichtsmassnahmen Bakterien oder Algen bilden, dem Eluenten 5 % Methanol, Acetonitril oder Aceton zusetzen. Dies ist aber nur möglich, falls <i>keine Membransuppressoren</i> verwendet werden. Organische Lösungsmittel können Membransuppressoren zerstören. Die Metrohm Suppressor Modules (MSM, MSM-HC und MSM-LC) sind 100 % lösungsmittelbeständig.</p>
<i>Chemikalienqualität</i>	Sämtliche Chemikalien müssen mindestens die Qualität p.a. oder puriss. aufweisen. Standardlösungen müssen speziell für die Ionenchromatographie geeignet sein.
<i>Chemischer Stress</i>	Obwohl viele Trennphasen von der Spezifikation her einen grossen pH-Bereich abdecken, bedeutet das nicht, dass sie chemisch inert sind. Trennsäulen erreichen die längste Lebensdauer unter konstanten chemischen Bedingungen. Eine Säule darf niemals austrocknen und muss immer gut verschlossen sein.
<i>CO₂</i>	Kohlendioxid aus der Luft beeinflusst das Carbonat-Hydrogencarbonat-Gleichgewicht im Eluenten. Der Eluent wird mit der Zeit schwächer. Um das zu vermeiden, die Eluentenflasche immer mit einem CO ₂ -Adsorber mit dem Adsorbermaterial Natronkalk (soda lime) ausrüsten.

	<p>sig eine Vorsäule verwenden. Die Vorsäule während der Lebensdauer der analytischen Säule 3 bis 4 Mal ersetzen. Alternativ zu Probenvorbereitungskartuschen bieten sich Metrohm Inline-Probenvorbereitungstechniken (MISP) an, z. B. für die Neutralisation alkalischer Proben.</p>
<i>Pulsationsdämpfer</i>	<p>Immer einen Pulsationsdämpfer (6.2620.150) verwenden. V.a. die Polyvinylalkohol-Säulen vor kurzen Druckstössen, die beim Schalten der Ventile entstehen, schützen. Dies ist bei der Verwendung des Pulsationsdämpfers (6.2620.150), der in den Ionenchromatographen von Metrohm bereits eingebaut ist, gewährleistet.</p>
<i>Regenerieren von Trennsäulen</i>	<p>Falls Trennsäulen mit sauberen Eluenten betrieben und mit partikelfreien Proben beladen werden, dann ist in der Regel eine sehr lange Lebensdauer zu erwarten. Eine Regeneration der Säule ist dann nicht erforderlich und nach einer Vielzahl von Injektionen auch nicht mehr möglich.</p> <p>Falls dennoch der Druck der Säule ansteigt oder die Trennleistung nachlässt, die angegebenen Regenerationsschritte durchführen. Die Regeneration ausserhalb der analytischen Linie durchführen. Zur Regeneration die Trennsäule direkt an die Pumpe anschliessen. Die Regenerierlösung durch die Säule direkt in den Abfallbehälter leiten. Die Trennsäule mit ausreichend frischem Eluenten spülen. Anschliessend die Trennsäule wieder einbauen.</p>
<i>Stilllegen des Ionenchromatographen</i>	<p>Falls der Ionenchromatograph über längere Zeit (> 1 Woche) nicht betrieben wird, die Trennsäule ausbauen und mit den mitgelieferten Stopfen verschliessen. Den Ionenchromatographen inkl. allen 3 Kammern des Suppressors mit einem Methanol-Wasser-Gemisch (1:4) spülen. Die Trennsäule im auf dem Säulenmerkblatt verzeichneten Medium lagern. Falls auf dem Säulenmerkblatt nichts anderes erwähnt wird, die Säule bei 4 bis 30 °C lagern.</p> <p>Vor Inbetriebnahme den Ionenchromatographen zuerst mit Reinstwasser und anschliessend mit frischem Eluenten spülen. Die Trennsäule vor dem Einbau auf Umgebungstemperatur bringen. Anschliessend ggf. die Temperatur erhöhen.</p>
<i>Spass</i>	<p>Ionenchromatographie soll Spass machen und nicht Ihre Nerven strapazieren. Metrohm setzt alles daran, dass Ihre IC-Systeme mit einem Minimum an Unterhalt, Wartung und Kosten zuverlässig arbeiten. Metrosep-Trennsäulen stehen für Qualität, lange Lebensdauer und ausgezeichnete Ergebnisse.</p>
<i>Umweltschutz</i>	<p>Ein grosser Vorteil der Ionenchromatographie ist, dass meistens mit wässrigen Medien gearbeitet wird. Die in der Ionenchromatographie verwendeten Chemikalien sind deshalb weitestgehend ungiftig und belasten die Umwelt nicht. Falls mit Säuren, Basen, organischen Lösungsmitteln oder</p>

3 Eluentenherstellung

Metrohm empfiehlt, für die Standardherstellung und für die Eluentenherstellung Chemikalien von hohem Reinheitsgrad zu wählen.

3.1 Herstellung des Standardeluenten

Wie folgt vorgehen, um 2 L des Standardeluenten mit 0.25 mmol/L Natriumhydrogencarbonat und 8.0 mmol/L Natriumcarbonat herzustellen:

2 L Standardeluent herstellen

Zubehör

- Eluentenflasche (6.1608.120)
- Deckel (6.1602.200) ausgerüstet mit CO₂-Adsorber
- Reinstwasser
- Natriumcarbonat
- Natriumhydrogencarbonat

1 Die Eluentenflasche mehrmals mit Reinstwasser vorspülen.

2 2 L Reinstwasser in die Eluentenflasche füllen.

3 Das Reinstwasser entgasen.

Den Eluent-Degasser verwenden.

Falls kein Eluent-Degasser zur Verfügung steht, das Reinstwasser mit einer Vakuumpumpe während 5 bis 10 Minuten entgasen. Das Entgasen verhindert Probleme mit Luftbläschen in der Hochdruckpumpe.

4

- 42.0 mg Natriumhydrogencarbonat abwägen.
- 1'695.8 mg Natriumcarbonat abwägen.
- Die abgewogenen Mengen Natriumhydrogencarbonat und Natriumcarbonat dem Reinstwasser zugeben.

5 Die Säule während 1 Stunde mit Eluent spülen.

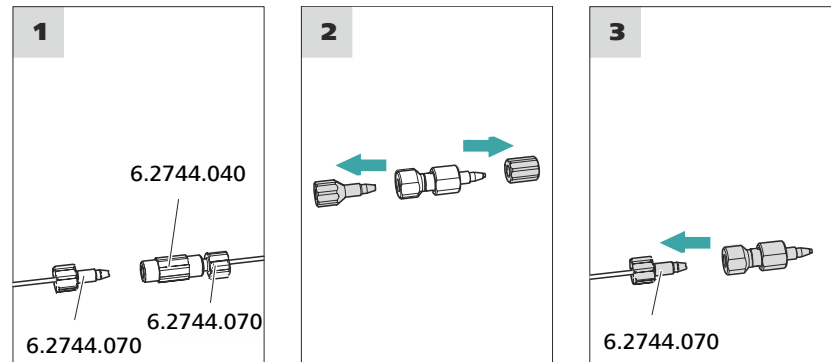
Mit diesem Eluenten (0.25 mmol/L Natriumhydrogencarbonat und 8.0 mmol/L Natriumcarbonat) und chemischer Suppression kann eine Hintergrundleitfähigkeit von weniger als 23 µS/cm erreicht werden. Typischerweise beträgt das Rauschen weniger als 0.2 nS/cm.

Zubehör

Für diesen Arbeitsschritt brauchen Sie das folgende Zubehör:

- Vorsäule (passend zur Trennsäule)

Vorsäule anschliessen



1 Kupplung entfernen

Die Kupplung (6.2744.040), die für die erste Inbetriebnahme zwischen der Säulen-Einlasskapillare und der Säulen-Auslasskapillare montiert wurde, entfernen.

2 Vorsäule vorbereiten

- Die Stopfen oder ggf. den Stopfen und die Verschlusskappe von der Vorsäule abschrauben.

3 Vorsäule anschliessen



VORSICHT

Achten Sie beim Einsetzen der Vorsäule immer darauf, dass diese gemäss der eingezeichneten Flussrichtung (falls angegeben) richtig eingesetzt wird.

- Den Eingang der Vorsäule mit einer kurzen Druckschraube (6.2744.070) an der Säulen-Einlasskapillare befestigen.
- Falls die Vorsäule mit einer Verbindungskapillare an der Trennsäule angeschlossen wird, diese Verbindungskapillare mit einer Druckschraube am Ausgang der Vorsäule befestigen.

Vorsäule spülen

1 Vorsäule spülen

- Ein Becherglas unter den Ausgang der Vorsäule stellen.
- In MagIC Net die manuelle Bedienung starten und die Hochdruckpumpe auswählen: **Manuell ► Manuelle Bedienung ► Pumpe**
 - **Fluss:** gemäss Säulenmerkblatt
 - **Ein**
- Die Vorsäule ca. 5 Minuten mit Eluent spülen.
- In der manuellen Bedienung von MagIC Net die Hochdruckpumpe wieder stoppen: **Aus**.

4.2 Trennsäule anschliessen und spülen

Die intelligente Trennsäule (iColumn) ist das Herz der ionenchromatographischen Analyse. Sie trennt die unterschiedlichen Komponenten entsprechend ihrer Wechselwirkungen mit der Säule auf. Die Metrohm-Trennsäulen sind mit einem Chip ausgestattet, auf dem ihre technischen Spezifikationen und ihre Geschichte (Inbetriebnahme, Betriebsstunden, Injektionen usw.) abgespeichert sind.



HINWEIS

Welche Trennsäule für Ihre Applikation geeignet ist, entnehmen Sie dem **Metrohm Säulenprogramm**, den Produktinformationen zur Trennsäule oder lassen Sie sich von Ihrem regionalen Metrohm-Vertreter beraten.

Die Produktinformationen zur Trennsäule finden Sie auf <http://www.metrohm.com> im Produktbereich Ionenchromatographie.

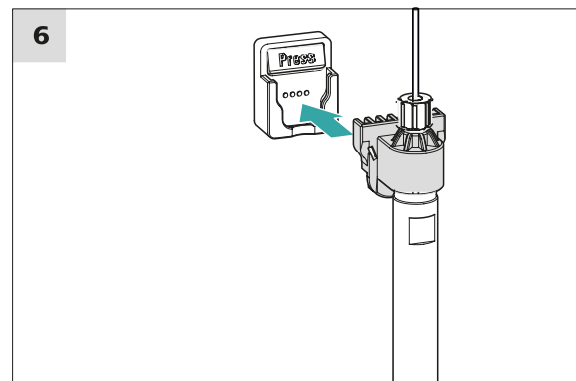
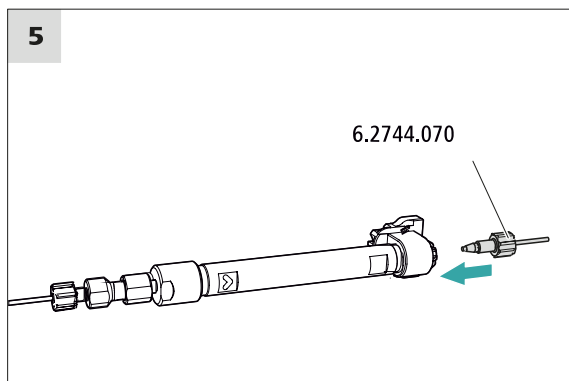
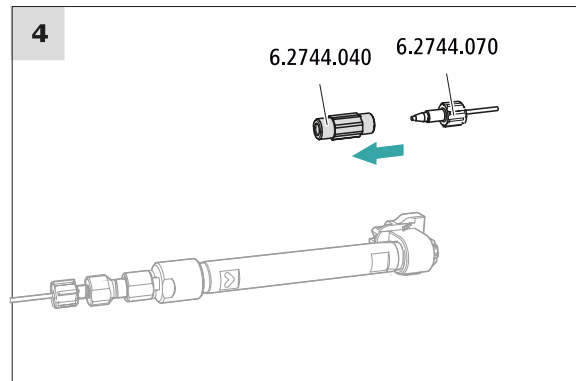
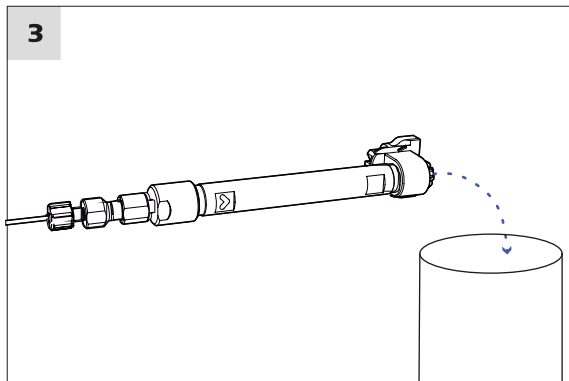
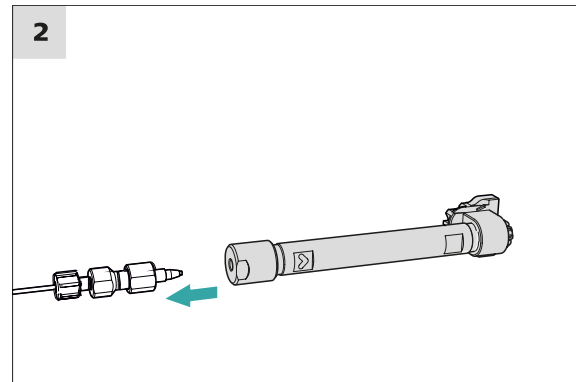
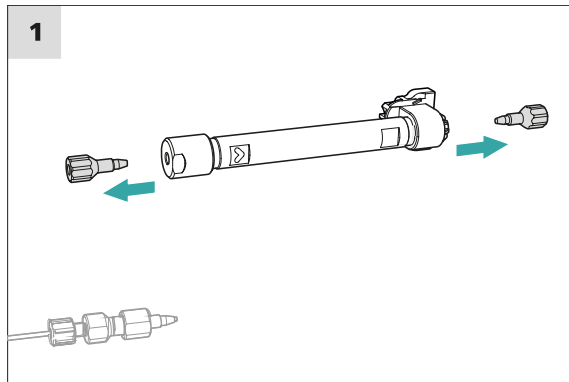
Jeder Säule liegt ein Testchromatogramm bei. Das Säulenmerkblatt ist im Internet unter <http://www.metrohm.com> beim jeweiligen Artikel zu finden. Detaillierte Informationen zu speziellen IC-Applikationen finden Sie in den entsprechenden **Application Bulletins** oder **Application Notes**. Diese sind im Internet unter <http://www.metrohm.com> im Bereich Applikationen zu finden oder können bei dem zuständigen regionalen Metrohm-Vertreter kostenlos angefordert werden.

**VORSICHT**

Neue Trennsäulen sind mit Lösung gefüllt und beidseitig mit Stopfen verschlossen. Stellen Sie vor dem Einsetzen der Säule sicher, dass diese Lösung mit dem verwendeten Eluenten mischbar ist (Angaben des Herstellers beachten).

**HINWEIS**

Schliessen Sie die Trennsäule erst nach der ersten Inbetriebnahme des Geräts an. Setzen Sie bis dahin anstelle der Vorsäule und der Trennsäule eine Kupplung (6.2744.040) ein.



Trennsäule anschliessen

1 Stopfen entfernen

- Die Stopfen von der Trennsäule abschrauben.

2 Eingang der Trennsäule montieren



VORSICHT

Achten Sie beim Einsetzen der Säule immer darauf, dass diese gemäss der eingezeichneten Flussrichtung richtig eingesetzt wird.

Es gibt 3 Möglichkeiten:

- Den Säuleneinlass direkt auf die Vorsäule aufschrauben, oder
- falls die Vorsäule mit einer Verbindungskapillare an der Trennsäule angeschlossen wird: Den Säuleneinlass mit der PEEK-Druckschraube (6.2744.070) an der Auslasskapillare der Vorsäule anschliessen, oder
- falls keine Vorsäule verwendet wird (nicht empfohlen): Die Säulen-Einlasskapillare mit einer kurzen Druckschraube (6.2744.070) am Eingang der Trennsäule befestigen.

3 Trennsäule spülen

- Ein Becherglas unter den Ausgang der Trennsäule stellen.
- In MagIC Net die manuelle Bedienung starten und die Hochdruckpumpe auswählen: **Manuell ► Manuelle Bedienung ► Pumpe**
 - **Fluss:** Schrittweise auf die im Säulenmerkblatt empfohlene Flussrate erhöhen.
 - **Ein**
- Die Trennsäule ca. 10 Minuten mit Eluent spülen.
- In der manuellen Bedienung von MagIC Net die Hochdruckpumpe wieder stoppen: **Aus**.

4 Kupplung entfernen

- Die Kupplung (6.2744.040) von der Säulen-Auslasskapillare entfernen.

5 Ausgang der Trennsäule montieren

- Die Säulen-Auslasskapillare mit einer kurzen PEEK-Druckschraube (6.2744.070) am Säulenauslass befestigen.

6 Trennsäule einsetzen

- Die Trennsäule mit dem Chip in den Säulenhalter einsetzen, bis sie hörbar einrastet.

Die Trennsäule wird jetzt von MagIC Net erkannt.

4.3 Konditionieren

In den folgenden Fällen muss das System so lange mit Eluent konditioniert werden, bis eine stabile Basislinie erreicht ist:

- Nach der Installation
- Nach jedem Einschalten des Gerätes
- Nach jedem Eluentenwechsel



HINWEIS

Bei geänderter Zusammensetzung des Eluenten kann sich die Konditionierzeit deutlich verlängern.

System konditionieren

1 Software vorbereiten



VORSICHT

Achten Sie darauf, dass die eingestellte Flussrate nicht höher ist als die für die entsprechende Säule zulässige Flussrate (siehe Säulenmerkblatt und Chip-Datensatz).

- Das PC-Programm **MagIC Net** starten.
- In MagIC Net die Registerkarte **Equilibrierung** öffnen: **Arbeitsplatz ► Ablauf ► Equilibrierung**.
- Eine geeignete Methode auswählen (oder erstellen).
Siehe auch: *MagIC Net Bedienlehrgang* und Online-Hilfe.

2 Gerät vorbereiten

- Überprüfen, ob die Säule gemäss der auf dem Aufkleber eingezeichneten Flussrichtung richtig eingesetzt ist (Pfeil muss in Flussrichtung zeigen).
- Überprüfen, ob der Eluent-Ansaugschlauch in den Eluenten eingetaucht ist und genügend Eluent in der Eluentenflasche vorhanden ist.

3 Equilibrierung starten

- In MagIC Net die Equilibrierung starten: **Arbeitsplatz ► Ablauf ► Equilibrierung ► Start HW**.

- Visuell kontrollieren, ob alle Kapillaren und deren Anschlüsse von der Hochdruckpumpe bis zum Detektor dicht sind. Wenn irgendwo Eluent austritt, dann die entsprechende Druckschraube stärker anziehen oder die Druckschraube lösen, das Kapillarende prüfen und ggf. mit dem Kapillarschneider kürzen und die Druckschraube wieder anziehen.

4 System konditionieren

Das System so lange mit Eluent spülen, bis die gewünschte Stabilität der Basislinie erreicht ist.

Das Gerät ist nun bereit für Messungen von Proben.



5 Applikationen

5.1 Standardchromatogramm

Säulen:

- Metrosep A Supp 19 - 100/4.0
- Metrosep A Supp 19 - 150/4.0
- Metrosep A Supp 19 - 250/4.0

Probenvorbereitung: –

Detektion: Leitfähigkeit

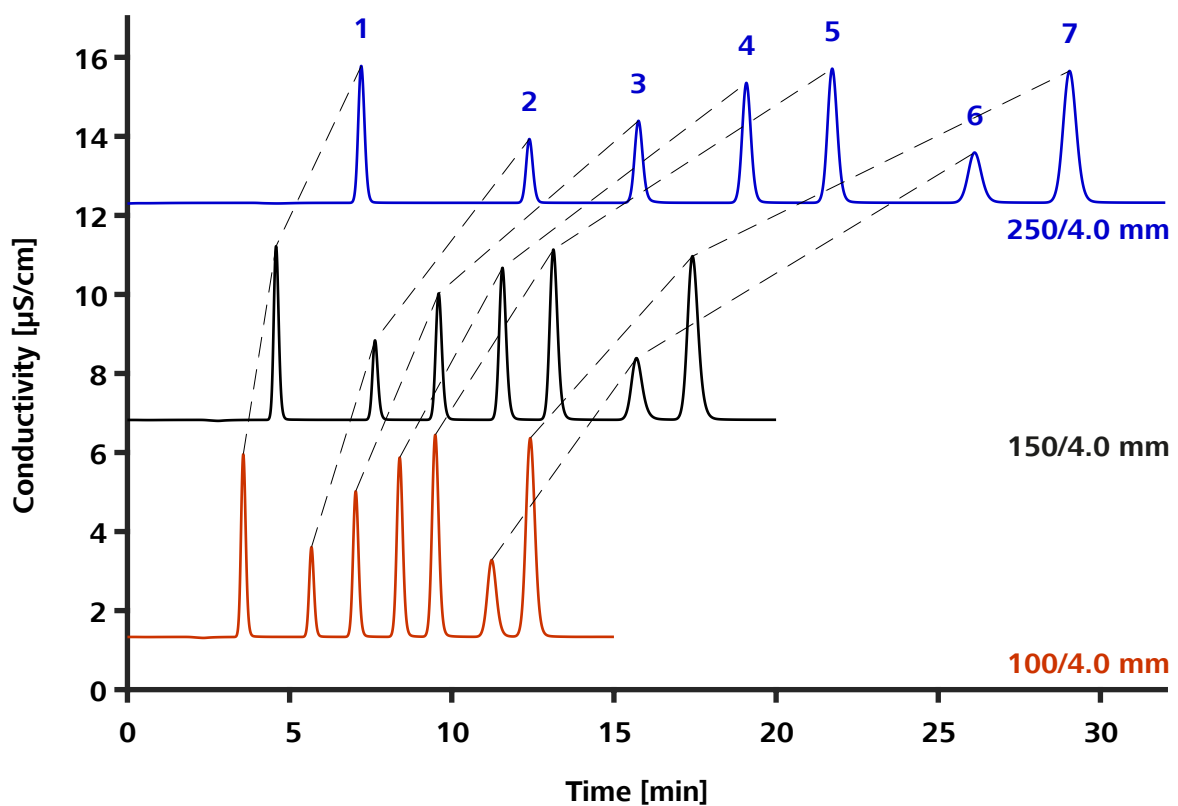
Suppression: Sequenzielle Suppression mit MSM und MCS

Temperatur: 25 °C

Loop: 20 µL

Flussrate: 0.7 mL/min

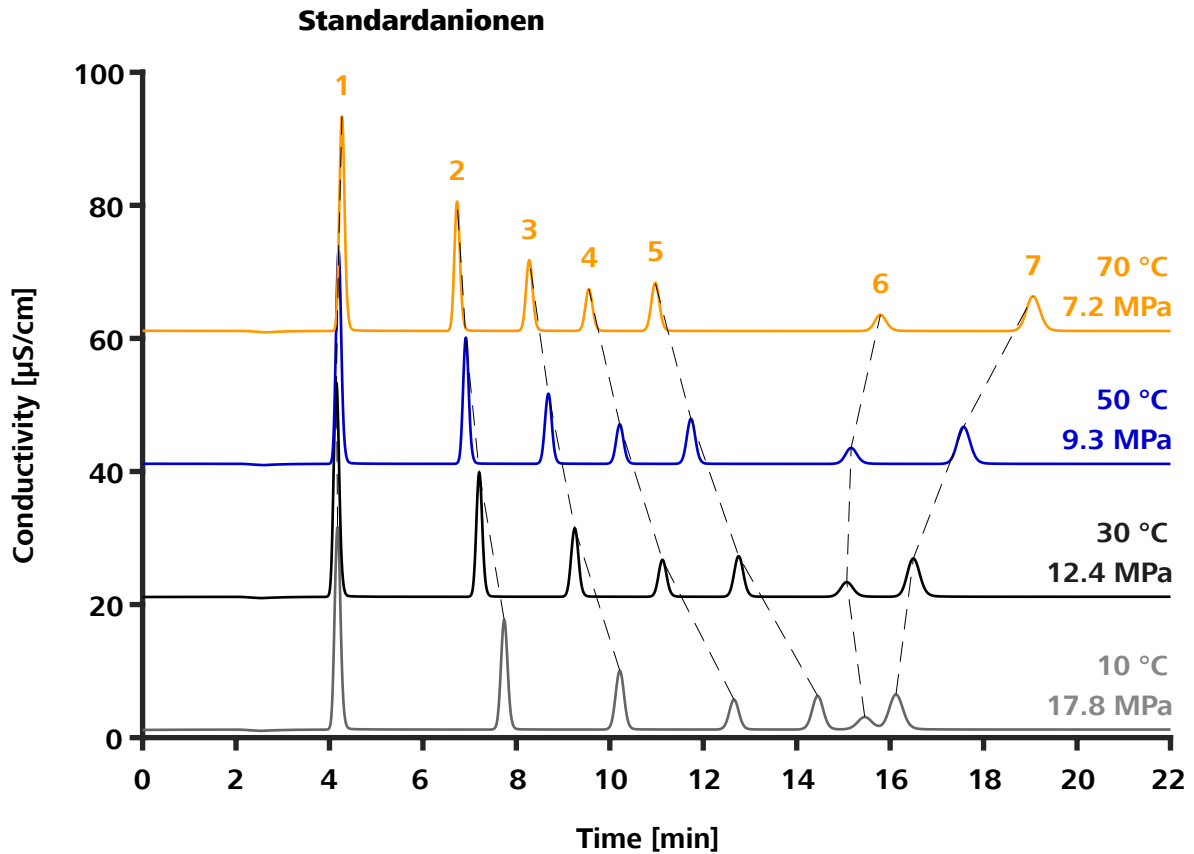
Eluent: 0.25 mmol/L NaHCO₃, 8.0 mmol/L Na₂CO₃



	Metrosep A Supp 19 - XXX/4.0	mg/L
1	Fluorid	2
2	Chlorid	2
3	Nitrit	5
4	Bromid	10
5	Nitrat	10
6	Phosphat	10
7	Sulfat	10

5.2 Einfluss der Temperatur

<i>Säule:</i>	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0
<i>Probenvorbereitung:</i>	–
<i>Detektion:</i>	Leitfähigkeit
<i>Suppression:</i>	Sequenzielle Suppression mit MSM und MCS
<i>Temperatur:</i>	10 ... 70 °C
<i>Loop:</i>	20 µL
<i>Flussrate:</i>	0.7 mL/min
<i>Eluent:</i>	0.25 mmol/L NaHCO ₃ , 8.0 mmol/L Na ₂ CO ₃

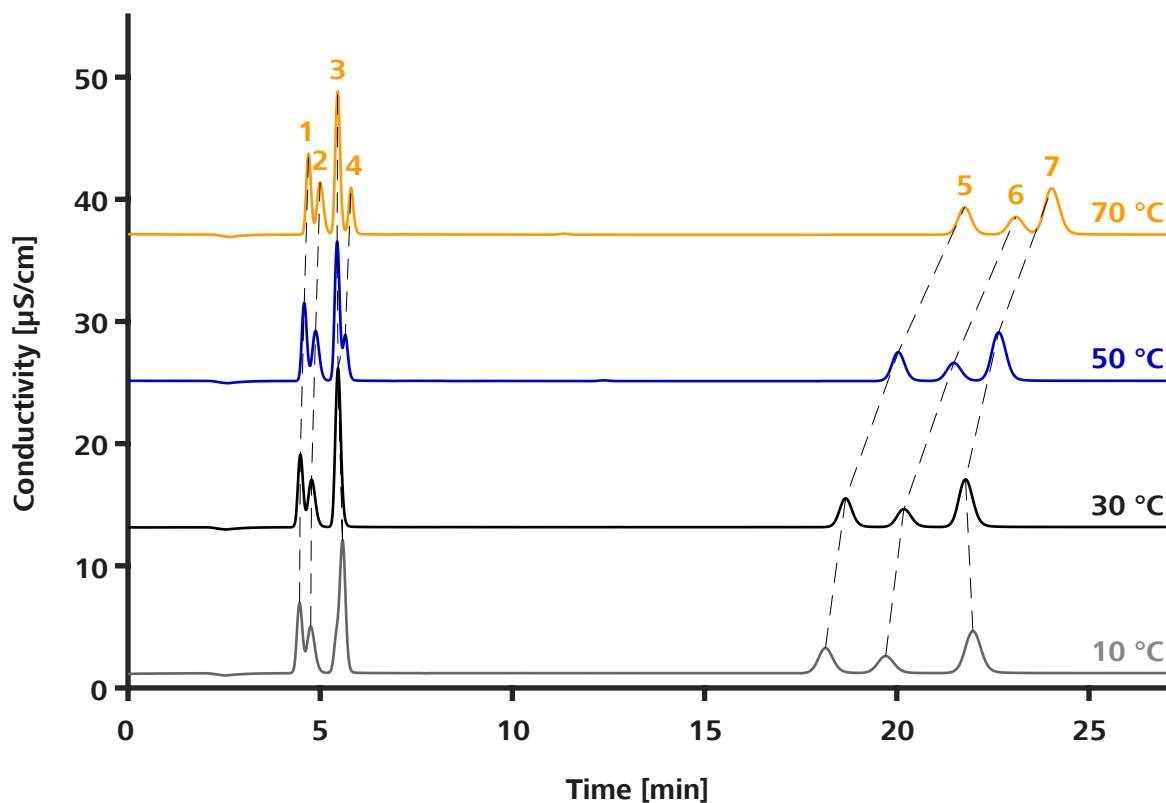


	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0	mg/L
1	Fluorid	10
2	Chlorid	10
3	Nitrit	10
4	Bromid	10
5	Nitrat	10
6	Phosphat	10
7	Sulfat	10

Die Metrosep A Supp 19 kann bei Temperaturen von 10 bis 70 °C eingesetzt werden. Bei einer Erhöhung der Temperatur nehmen die Retentionszeiten der monovalenten Anionen ab. Insbesondere die polarisierbaren Ionen Nitrit, Bromid und Nitrat werden bei höherer Temperatur stark beschleunigt. Gleichzeitig werden die Peaks bei höherer Temperatur noch etwas schärfer. Die Retentionszeit von Phosphat steigt bei höherer Temperatur leicht an. Die Retentionszeit von Sulfat nimmt bei steigenden Temperaturen deutlich zu. Bei 10 °C sind Phosphat und Sulfat nicht komplett getrennt.

Die Erhöhung der Temperatur bewirkt auch eine deutliche Verringerung des Säulenrückdrucks. Bei 70 °C ist der Rückdruck nur noch ca. 7.2 MPa, wohingegen der Säulenrückdruck bei 10 °C mehr als doppelt so hoch ist (ca. 17.8 MPa). Aufgrund des hohen Rückdrucks bei tiefen Temperaturen ist eine Messung bei 10 °C bei Standardfluss auf der langen Metrosep A Supp 19 - 250/4.0 Säule nicht möglich.

Organische Säuren

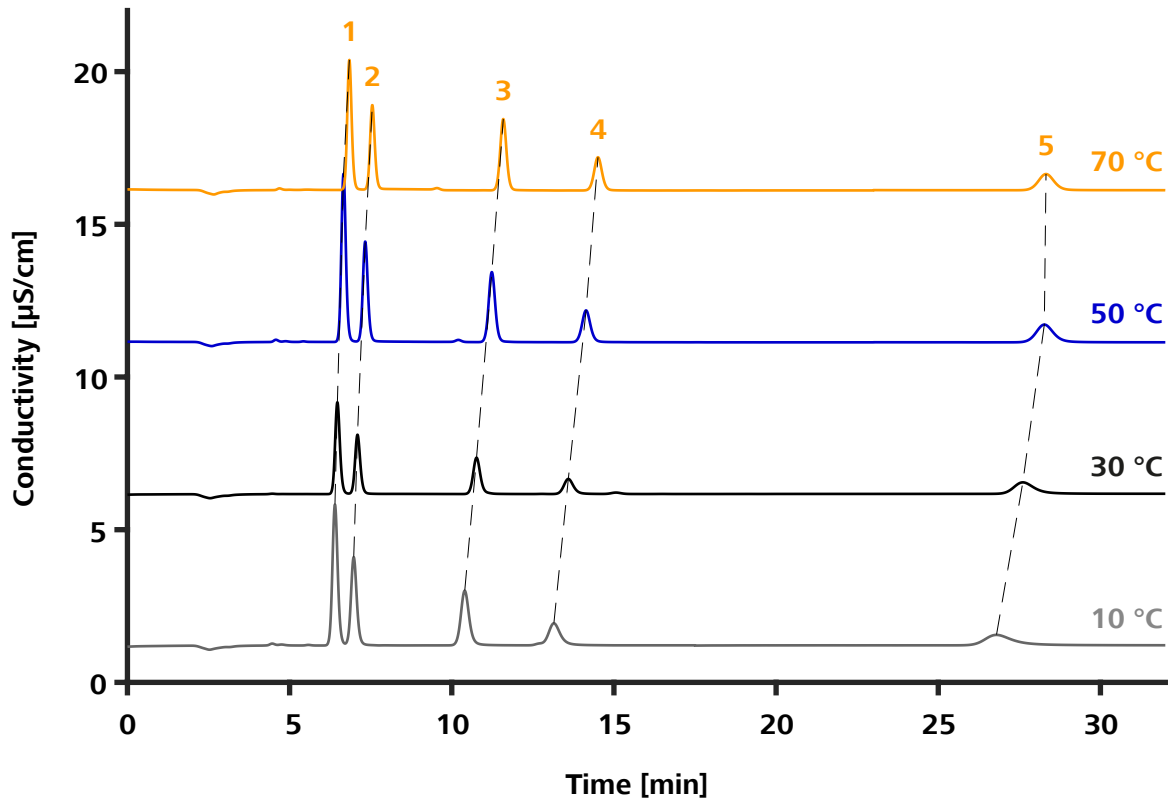


	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0	mg/L
1	Glycolat	10
2	Acetat	10
3	Formiat	10
4	Pyruvat	10
5	Tartrat	10
6	Succinat	10
7	Oxalat	10

Die monovalenten organischen Säuren wie z. B. Glycolat, Acetat, Formiat und Pyruvat eluieren zwischen Fluorid und Chlorid. Glycolat, Acetat und Formiat sind bei 30 °C grösstenteils voneinander abgetrennt. Ihre Retentionszeiten werden von der Temperatur nur geringfügig beeinflusst. Die

Retentionszeit von Pyruvat hingegen wächst mit zunehmender Temperatur. Bei 10 °C koeluieren Formiat und Pyruvat. Bei 70 °C ist Pyruvat von Formiat abgetrennt und eluiert hinter Formiat. Die divalenten organischen Säuren wie z. B. Tartrat, Succinat und Oxalat verhalten sich ähnlich wie die divalenten anorganischen Anionen, z. B. Sulfat: Mit zunehmender Temperatur nehmen auch die Retentionszeiten zu.

Halogenessigsäuren



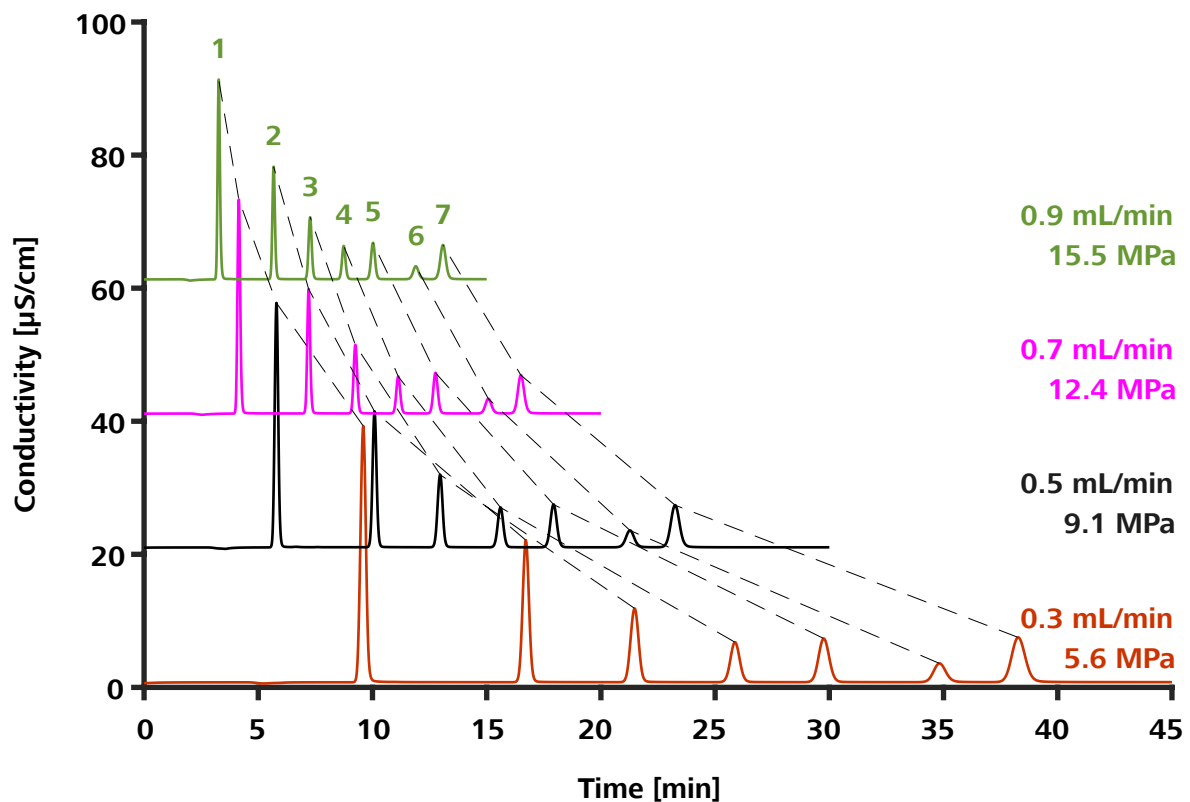
	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0	mg/L
1	Monochloracetat	10
2	Monobromacetat	10
3	Dichloracetat	10
4	Dibromacetat	10
5	Trichloracetat	10

Die Halogenessigsäuren sind eine weitere Klasse von Komponenten, die in der Ionenchromatographie oft analysiert werden. Obwohl die Halogenessigsäuren monovalente Ionen sind, reagieren sie anders auf Temperatureinflüsse als anorganische Anionen. Mit steigender Temperatur nehmen die Retentionszeiten aller Ionen zu. Es ist zu berücksichtigen, dass Haloge-

nessigsäuren bei höheren Temperaturen degradieren und somit schwierig zu analysieren sind.

5.3 Variation der Eluentenflussrate

Säule:	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0
Probenvorbereitung:	–
Detektion:	Leitfähigkeit
Suppression:	Sequenzielle Suppression mit MSM und MCS
Temperatur:	30 °C
Loop:	20 µL
Flussrate:	0.3 ... 0.9 mL/min
Eluent:	0.25 mmol/L NaHCO ₃ , 8.0 mmol/L Na ₂ CO ₃





Metrosep A Supp 19 - 150/4.0		mg/L
1	Fluorid	10
2	Chlorid	10
3	Nitrit	10
4	Bromid	10
5	Nitrat	10
6	Phosphat	10
7	Sulfat	10

Die Metrosep A Supp 19 - 150/4.0 kann mit einem Fluss von bis zu 1.2 mL/min betrieben werden. Mit steigendem Fluss werden alle Ionen gleichmässig beschleunigt, sodass bei 0.9 mL/min Sulfat bereits in weniger als 14 Minuten eluiert. Dabei steigt der Druck nahezu proportional zum Fluss an. Durch die höhere Flussrate ist die Verweilzeit der Analyten im Detektor verringert, was zu kleineren Peakflächen führt. Auf der langen Metrosep A Supp 19 - 250/4.0 kann ein Fluss von maximal 1.0 mL/min eingesetzt werden. Bei hohem Fluss auf der langen Säule muss die Temperatur erhöht werden. Anderenfalls kommt es zu einem Überdruck auf der Säule.

5.4 Variation des Eluenten

5.4.1 Konstantes $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ -Verhältnis

Säule: Metrosep A Supp 19 - 150/4.0

Probenvorbereitung: –

Detektion: Leitfähigkeit

Suppression: Sequenzielle Suppression mit MSM und MCS

Temperatur: 30 °C

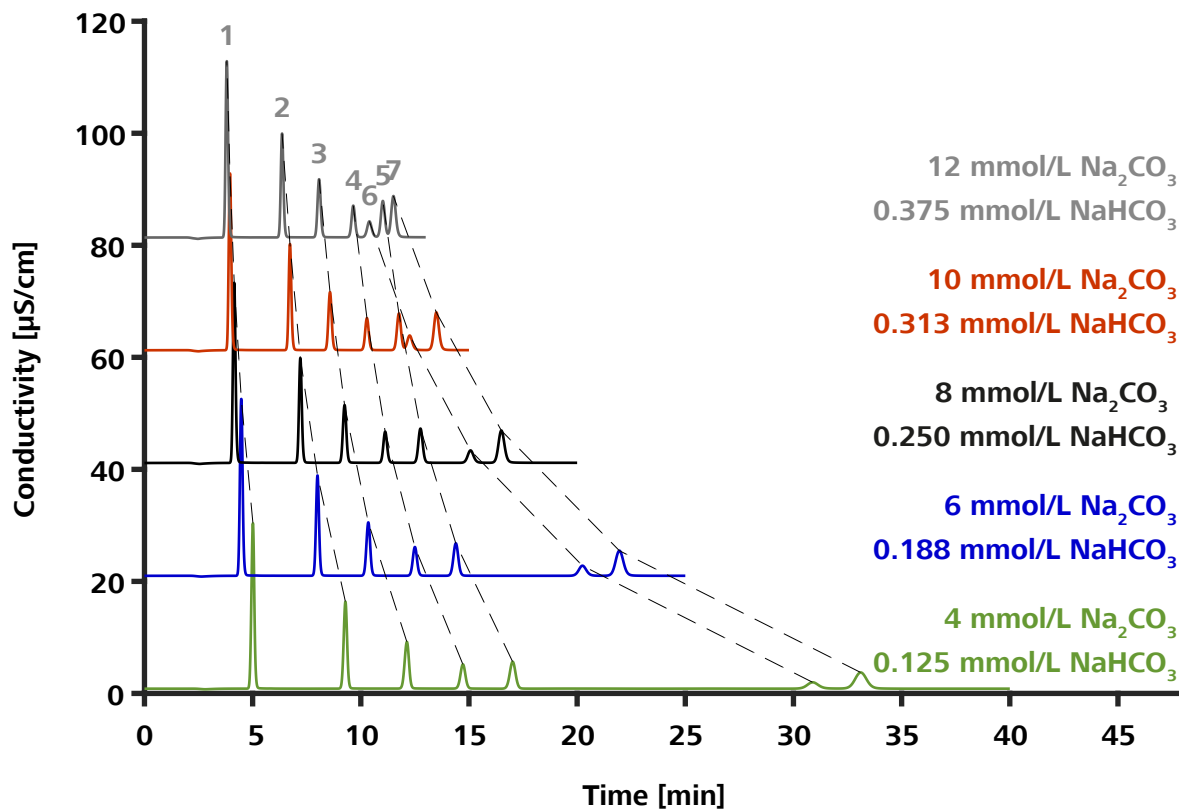
Loop: 20 µL

Flussrate: 0.7 mL/min

Eluent:

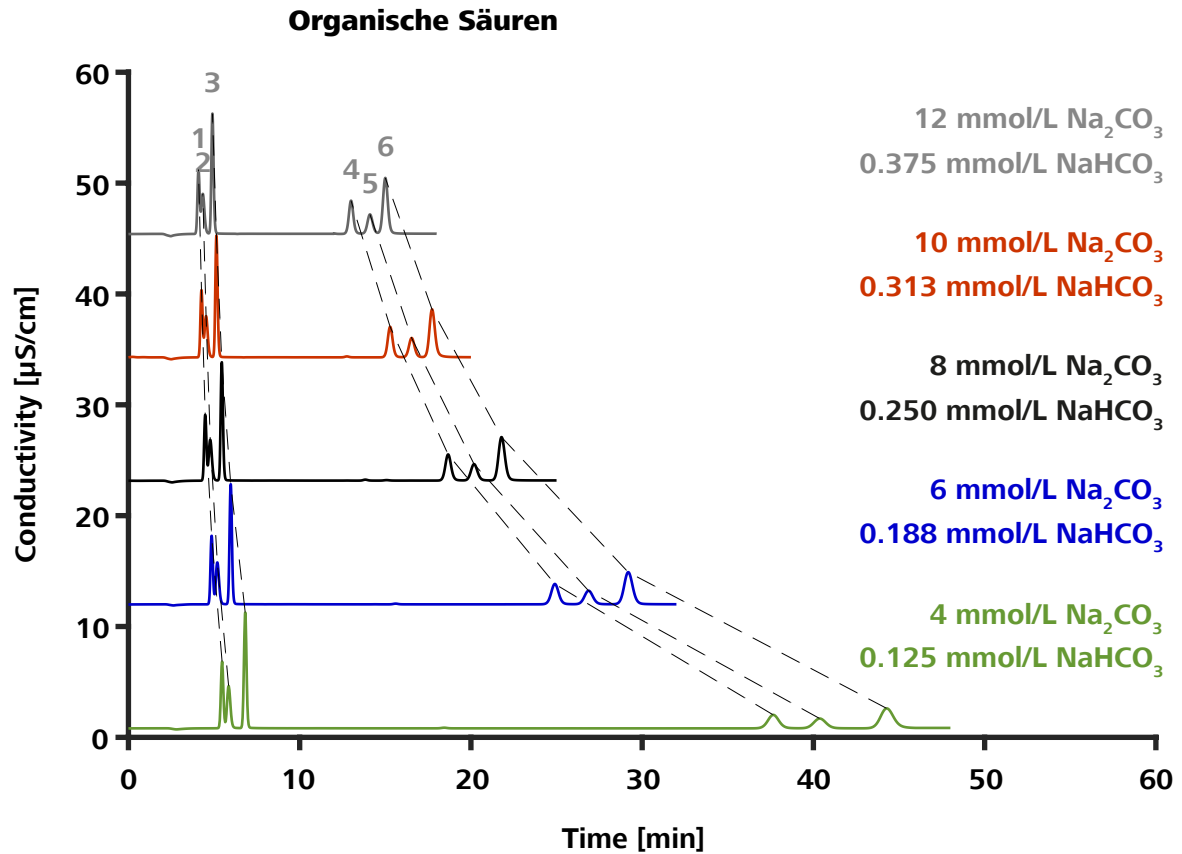
- A) 0.125 mmol/L NaHCO_3 , 4.0 mmol/L Na_2CO_3
- B) 0.188 mmol/L NaHCO_3 , 6.0 mmol/L Na_2CO_3
- C) 0.250 mmol/L NaHCO_3 , 8.0 mmol/L Na_2CO_3
- D) 0.313 mmol/L NaHCO_3 , 10.0 mmol/L Na_2CO_3



E) 0.375 mmol/L NaHCO₃, 12.0 mmol/L Na₂CO₃**Standardanionen**

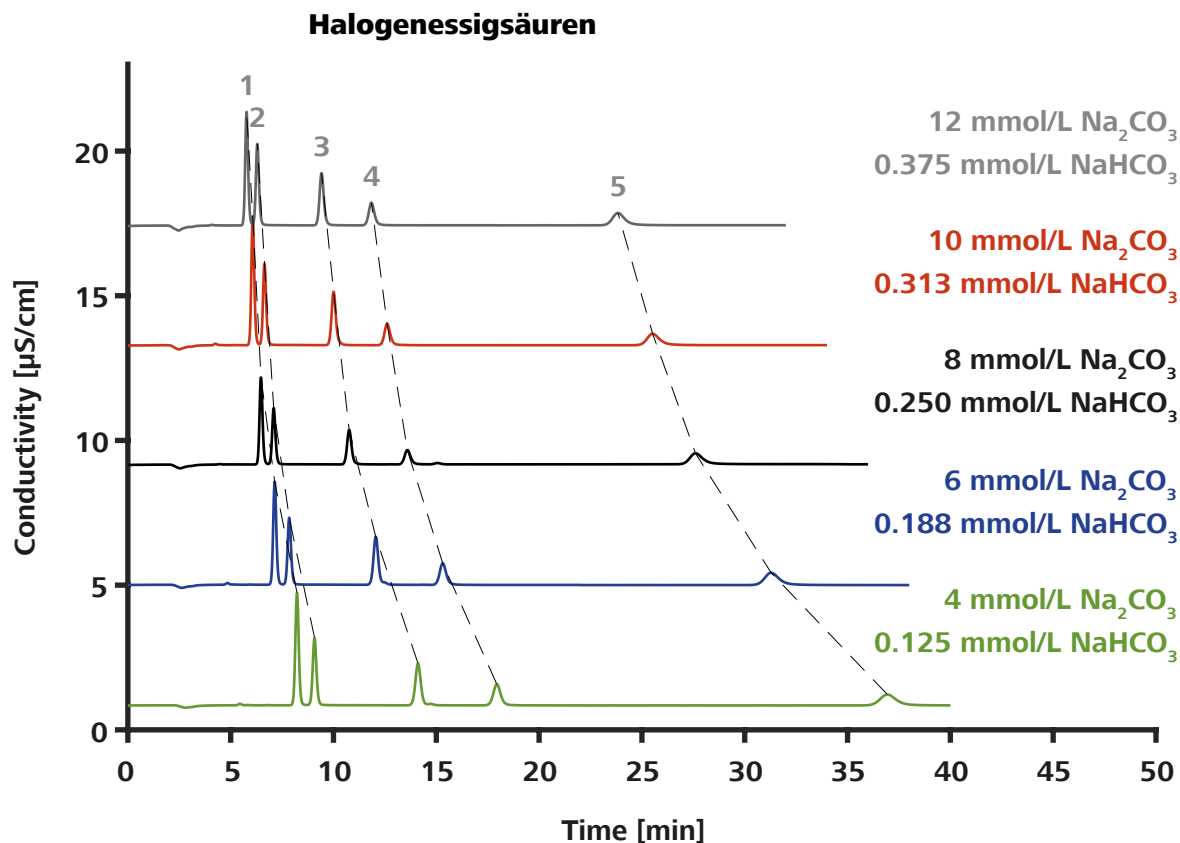
	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0	mg/L
1	Fluorid	10
2	Chlorid	10
3	Nitrit	10
4	Bromid	10
5	Nitrat	10
6	Phosphat	10
7	Sulfat	10

Mit steigender Eluentenkonzentration werden alle Anionen deutlich beschleunigt. Dabei werden die multivalenten Anionen Phosphat und Sulfat stärker beschleunigt als die monovalenten Anionen. Bei stärkerem Eluenten sind die Peaks schärfer und entsprechend höher. Bei starkem Eluenten (0.313 mmol/L NaHCO₃, 10 mmol/L Na₂CO₃) koeluiert Nitrat mit Phosphat. Bei noch stärkerem Eluenten (0.375 mmol/L NaHCO₃, 12 mmol/L Na₂CO₃) ist die Elutionsreihenfolge Phosphat, Nitrat, Sulfat. Die Trennung zwischen Nitrat und Sulfat ist nicht optimal.



	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0	mg/L
1	Glycolat	10
2	Acetat	10
3	Formiat	10
4	Tartrat	10
5	Succinat	10
6	Oxalat	10

Die organischen Säuren werden mit zunehmender Eluentenkonzentration stark beschleunigt. Die monovalenten organischen Säuren wie Glycolat, Acetat und Formiat werden in ähnlichem Mass beschleunigt wie Fluorid oder Chlorid. Die divalenten organischen Säuren wie Tartrat, Succinat und Oxalat verhalten sich hingegen wie Sulfat und werden deutlich stärker beschleunigt. Mit zunehmender Eluentenkonzentration werden die Peaks schärfer und höher. Das ist insbesondere bei den divalenten organischen Säuren sichtbar.



	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0	mg/L
1	Monochloracetat	10
2	Monobromacetat	10
3	Dichloracetat	10
4	Dibromacetat	10
5	Trichloracetat	10

Die Halogenessigsäuren reagieren auf der Metrosep A Supp 19 stark auf die Eluentenstärke. Mit zunehmender Eluentenstärke werden alle Halogenessigsäuren stark beschleunigt.

5.4.2 Variation NaHCO_3 bei konstantem Na_2CO_3

Säule: Metrosep A Supp 19 - 150/4.0

Probenvorbereitung: –

Detektion: Leitfähigkeit

Suppression: Sequenzielle Suppression mit MSM und MCS



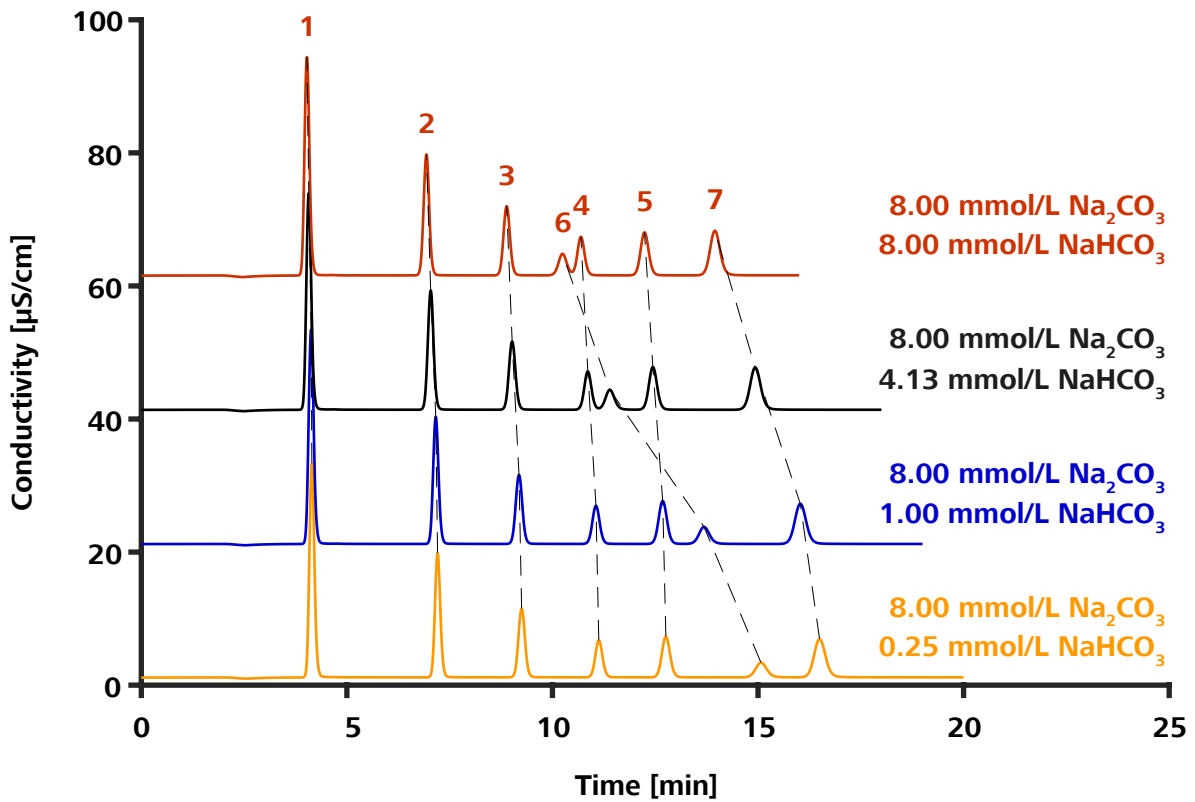
Temperatur: 30 °C

Loop: 20 µL

Flussrate: 0.7 mL/min

Eluent:
 A) 0.250 mmol/L NaHCO₃, 8.0 mmol/L Na₂CO₃
 B) 1.0 mmol/L NaHCO₃, 8.0 mmol/L Na₂CO₃
 C) 4.125 mmol/L NaHCO₃, 8.0 mmol/L Na₂CO₃
 D) 8.0 mmol/L NaHCO₃, 8.0 mmol/L Na₂CO₃

Standardanionen

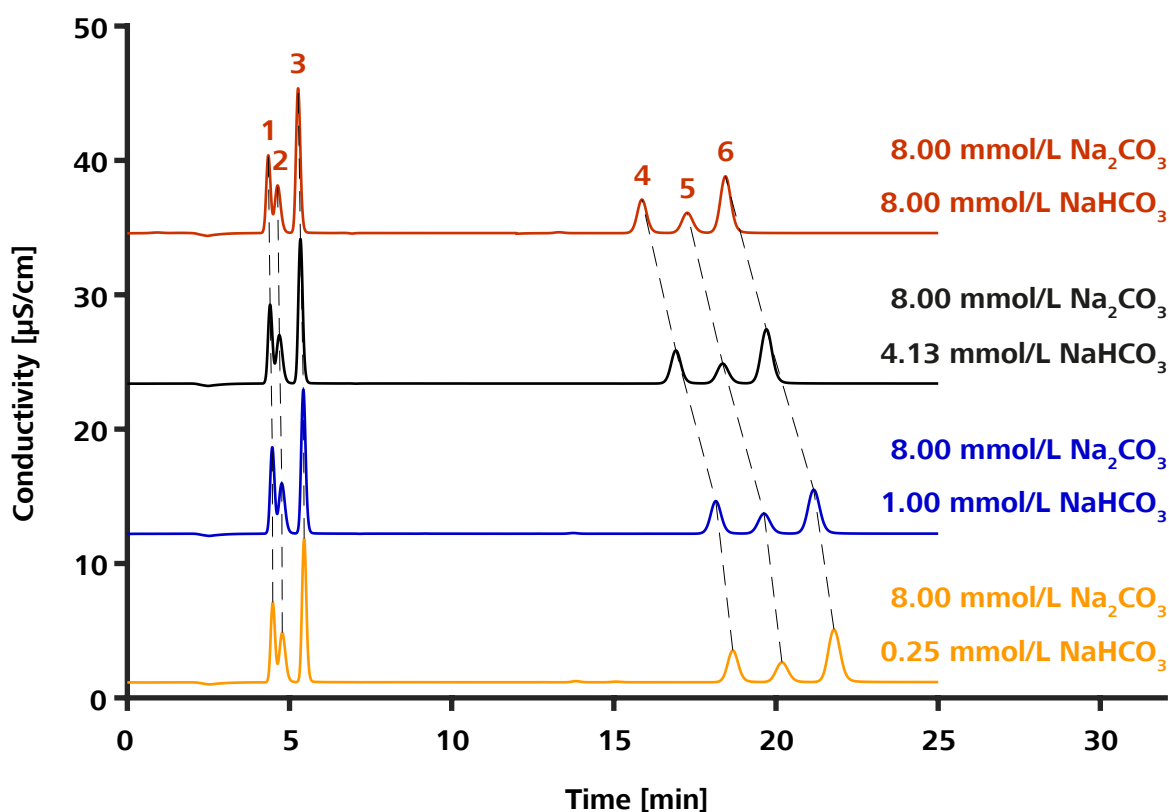


	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0	mg/L
1	Fluorid	10
2	Chlorid	10
3	Nitrit	10
4	Bromid	10
5	Nitrat	10
6	Phosphat	10

Metrosep A Supp 19 - 150/4.0		mg/L
7	Sulfat	10

Natriumhydrogencarbonat trägt deutlich weniger zur Eluentenstärke bei als Natriumcarbonat. Daher werden die Retentionszeiten der Anionen durch Steigerung des Gehalts an Natriumhydrogencarbonat im Eluenten nur leicht verkürzt. Einzig die Retentionszeit von Phosphat wird signifikant stärker verkürzt, weil sich der pH-Wert des Eluenten deutlich verändert und sich somit auch die effektive Ladung des Phosphations verringert. Auch die Retentionszeit von Sulfat verkürzt sich bei steigendem Hydrogencarbonatgehalt. Über den getesteten Bereich an Natriumhydrogencarbonat war keine signifikante Veränderung der Peakhöhen erkennbar. Bei einer Eluentenzusammensetzung von 4.125 ... 8.000 mmol/L NaHCO_3 und 8.0 mmol/L Na_2CO_3 sind Bromid und Phosphat nicht optimal getrennt.

Organische Säuren



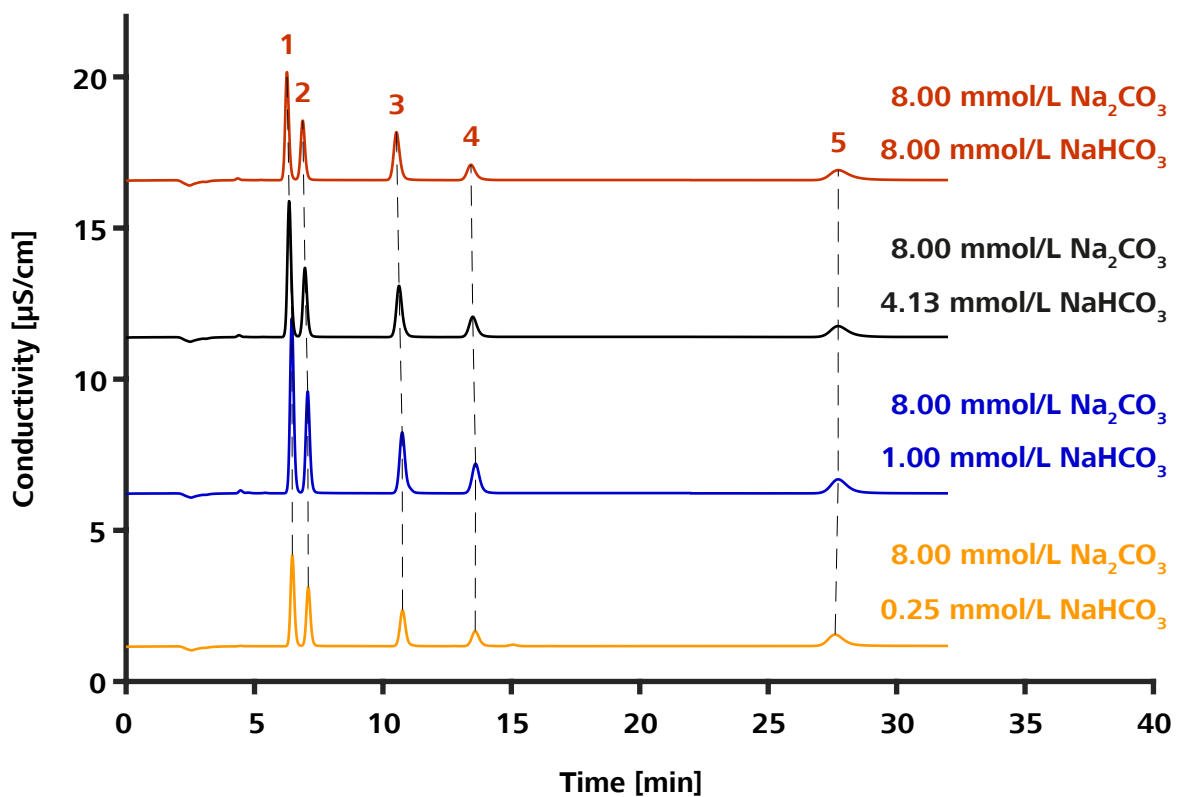
Metrosep A Supp 19 - 150/4.0		mg/L
1	Glycolat	10
2	Acetat	10
3	Formiat	10



	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0	mg/L
4	Tartrat	10
5	Succinat	10
6	Oxalat	10

Die schwache Elutionskraft von Hydrogencarbonat ist auch bei den organischen Säuren ersichtlich. Die monovalenten organischen Säuren werden vom Hydrogencarbonatgehalt kaum beeinflusst. Die divalenten organischen Säuren werden bei hohem Hydrogencarbonatgehalt zu etwas früheren Retentionszeiten bewegt. Der Effekt ist dennoch verhältnismässig schwach.

Halogenessigsäuren



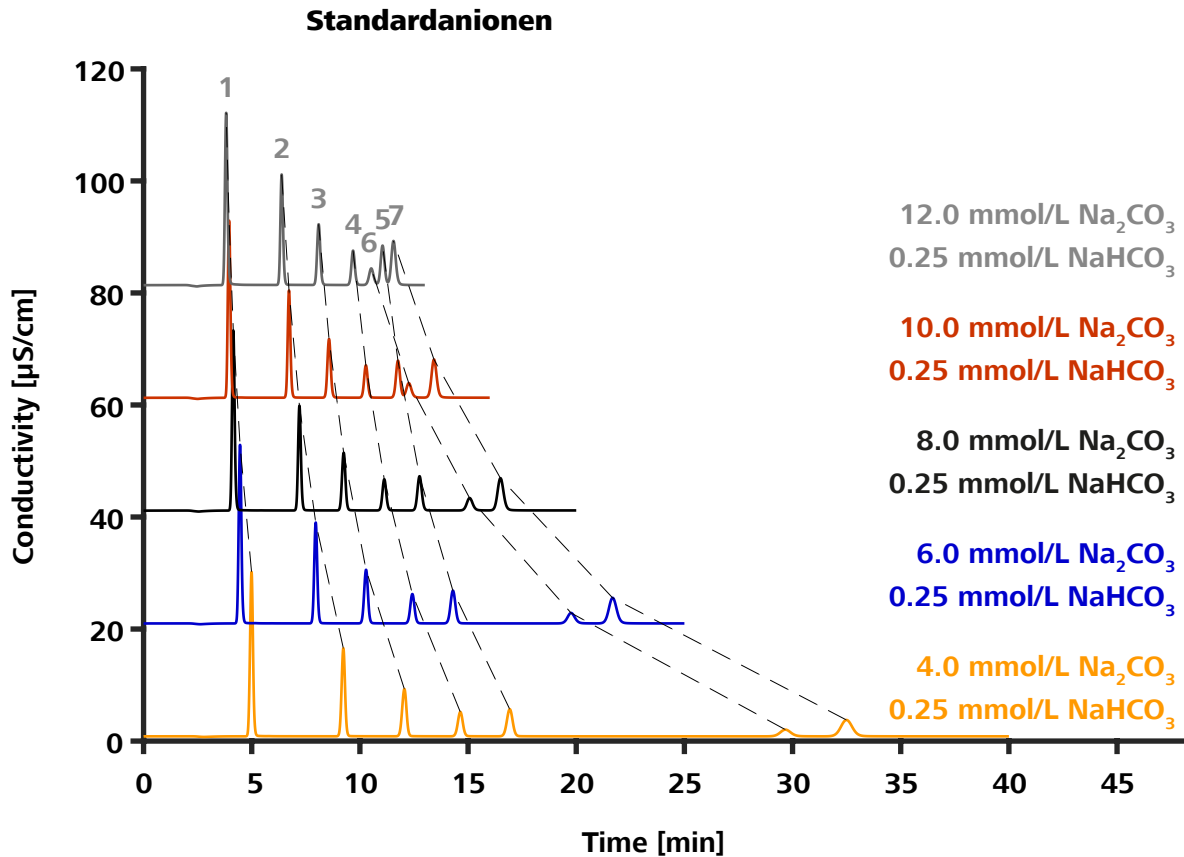
	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0	mg/L
1	Monochloracetat	10
2	Monobromacetat	10
3	Dichloracetat	10
4	Dibromacetat	10
5	Trichloracetat	10



Der Hydrogencarbonatgehalt im Eluenten beeinflusst die Halogenessigsäuren nicht. Die Retentionszeiten und die Peakformen dieser Analyten bleiben konstant und sind unabhängig vom Hydrogencarbonat.

5.4.3 Variation Na_2CO_3 bei konstantem NaHCO_3

<i>Säule:</i>	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0
<i>Probenvorbereitung:</i>	–
<i>Detektion:</i>	Leitfähigkeit
<i>Suppression:</i>	Sequenzielle Suppression mit MSM und MCS
<i>Temperatur:</i>	30 °C
<i>Loop:</i>	20 μL
<i>Flussrate:</i>	0.7 mL/min
<i>Eluent:</i>	A) 0.25 mmol/L NaHCO_3 , 4.0 mmol/L Na_2CO_3 B) 0.25 mmol/L NaHCO_3 , 6.0 mmol/L Na_2CO_3 C) 0.25 mmol/L NaHCO_3 , 8.0 mmol/L Na_2CO_3 D) 0.25 mmol/L NaHCO_3 , 10.0 mmol/L Na_2CO_3 E) 0.25 mmol/L NaHCO_3 , 12.0 mmol/L Na_2CO_3



	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0	mg/L
1	Fluorid	10
2	Chlorid	10
3	Nitrit	10
4	Bromid	10
5	Nitrat	10
6	Phosphat	10
7	Sulfat	10

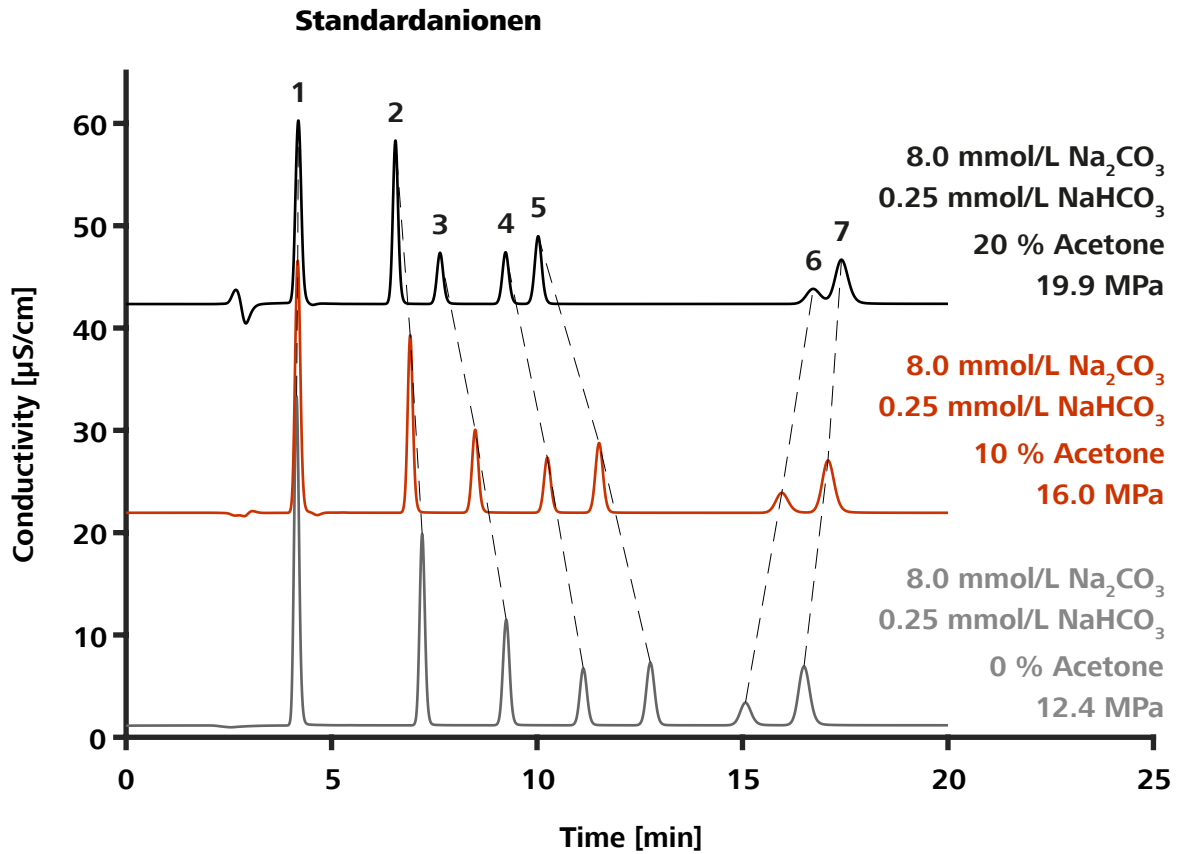
Aufgrund der starken Elutionskraft von Natriumcarbonat ist der Einfluss des Natriumcarbonatgehalts im Eluenten deutlich stärker als der Einfluss des Gehalts an Natriumhydrogencarbonat. Durch Steigerung des Natriumcarbonatgehalts im Eluenten werden die Retentionszeiten aller Anionen deutlich verkürzt. Die multivalenten Anionen Phosphat und Sulfat werden hierbei am stärksten beschleunigt. Bei schwachem Eluenten (0.25 mmol/L NaHCO₃ und 4.0 mmol/L Na₂CO₃) eluieren Phosphat und Sulfat spät nach Nitrat. Bei konzentrierterem Eluenten (0.25 mmol/L NaHCO₃ und 10.0 mmol/L Na₂CO₃) ist die Basislinientrennung zwischen Nitrat und Sulfat nicht mehr gegeben. Bei sehr starkem Eluenten (0.25 mmol/L NaHCO₃

und 12.0 mmol/L Na₂CO₃) eluiert Phosphat noch vor Nitrat. Die Beschleunigung der Anionen durch den Einsatz von stärkerem Eluenten führt auch zu höheren Peaks.

5.5 Variation mit organischem Modifizier

5.5.1 Variation der Acetonkonzentration

<i>Säule:</i>	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0
<i>Probenvorbereitung:</i>	–
<i>Detektion:</i>	Leitfähigkeit
<i>Suppression:</i>	Sequenzielle Suppression mit MSM und MCS
<i>Temperatur:</i>	30 °C
<i>Loop:</i>	20 µL
<i>Flussrate:</i>	0.7 mL/min
<i>Eluent:</i>	A) 0.25 mmol/L NaHCO ₃ , 8.0 mmol/L Na ₂ CO ₃ , 0 % Aceton B) 0.25 mmol/L NaHCO ₃ , 8.0 mmol/L Na ₂ CO ₃ , 10 % Aceton C) 0.25 mmol/L NaHCO ₃ , 8.0 mmol/L Na ₂ CO ₃ , 20 % Aceton

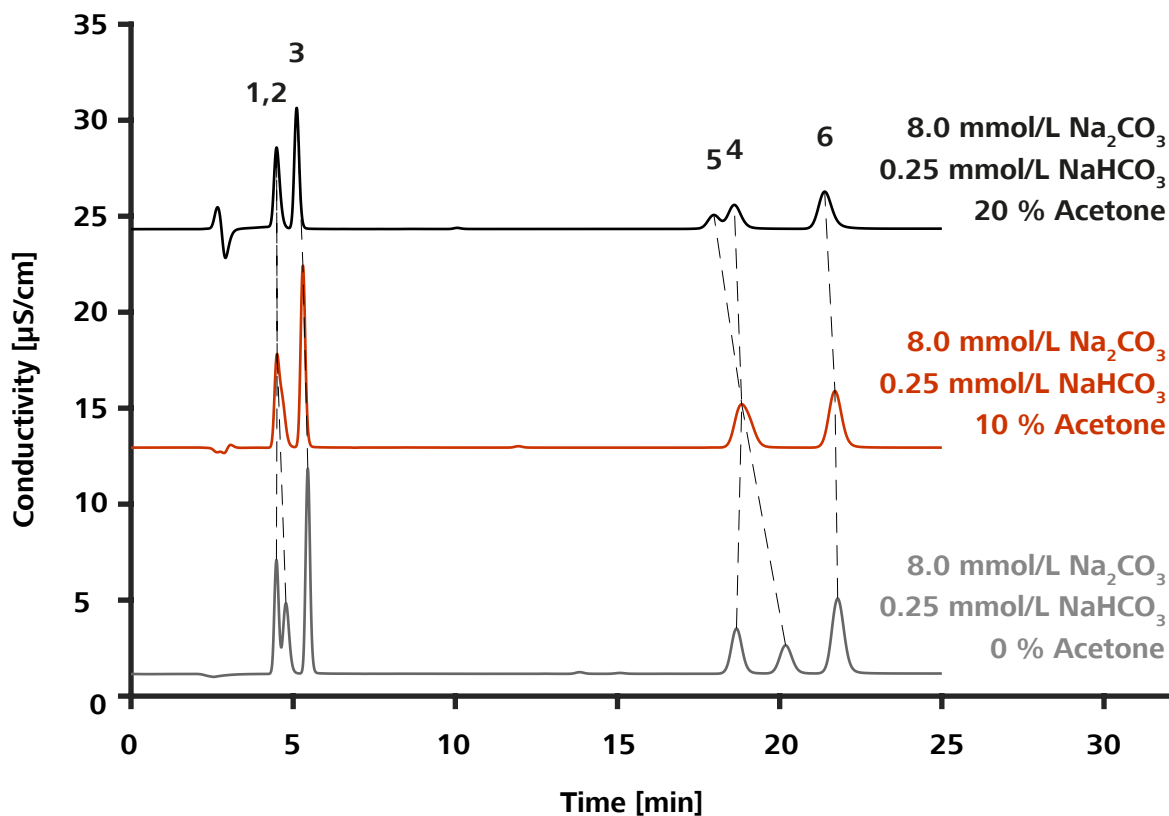


	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0	mg/L
1	Fluorid	10
2	Chlorid	10
3	Nitrit	10
4	Bromid	10
5	Nitrat	10
6	Phosphat	10
7	Sulfat	10

In einigen Fällen ist der Einsatz eines organischen Modifiers sinnvoll oder sogar notwendig. Der Eluent kann durch Zugabe eines Modifiers stabiler gegenüber Bakterienkontaminationen gemacht werden oder der Modifier kann helfen, die organischen Bestandteile einer Probe besser aus der Trennsäule zu spülen. Mit der Zugabe eines organischen Modifiers verändern sich der Rückdruck der Säule und die Selektivität aller Anionen. Bei steigendem Acetongehalt im Eluenten wird die Elution von Chlorid, Nitrit, Bromid und Nitrat beschleunigt. Phosphat und Sulfat werden hingegen retardiert. Durch Zugabe von Aceton zum Eluenten verschlechtern sich die Peakformen tendenziell und somit auch die Peakhöhen.

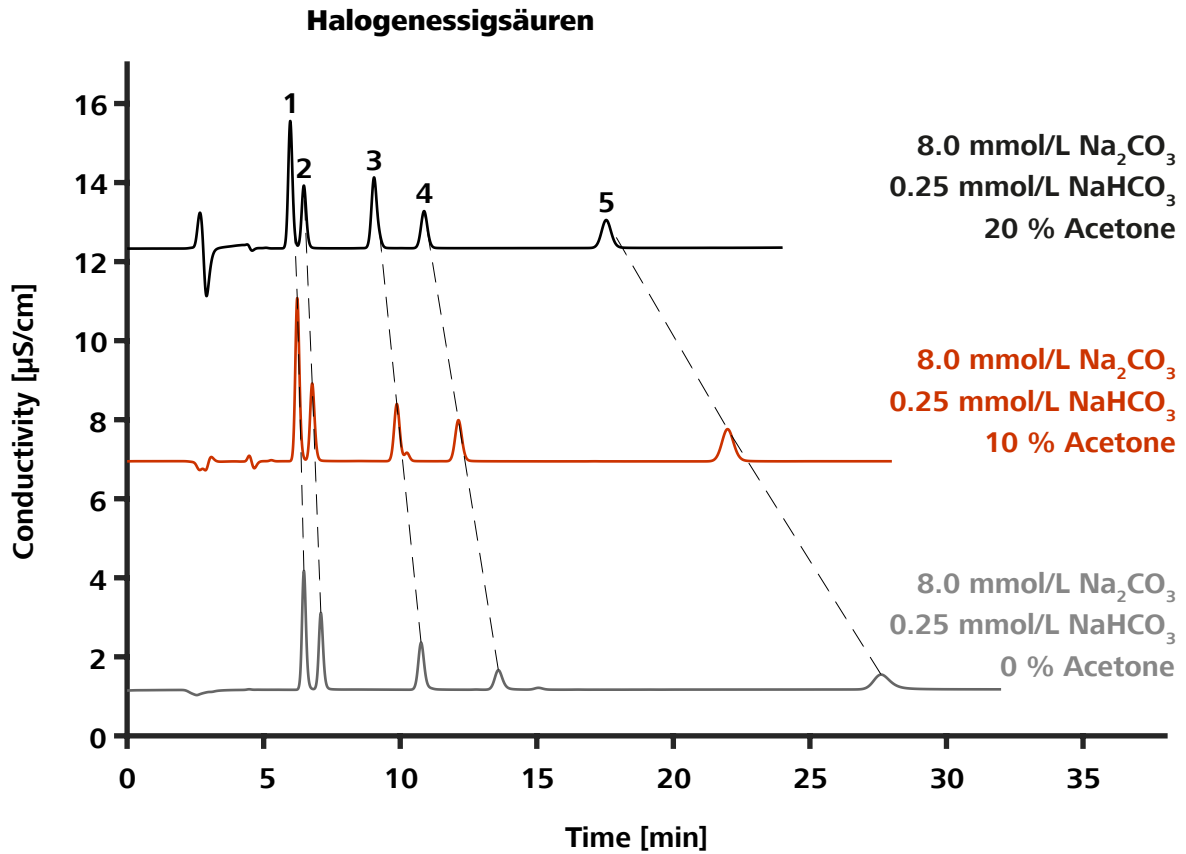
Der Säulenrückdruck nimmt aufgrund der steigenden Viskosität der Eluentenmischung mit zunehmendem Acetongehalt im Eluenten zu. Ohne Aceton im Eluenten beträgt der Druck ca. 12 MPa. Mit 20 % Aceton im Eluenten sind es schon ca. 20 MPa.

Organische Säuren



	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0	mg/L
1	Glycolat	10
2	Acetat	10
3	Formiat	10
4	Tartrat	10
5	Succinat	10
6	Oxalat	10

Organische Säuren reagieren sehr unterschiedlich auf die Zugabe von Aceton zum Eluenten. Glycolat, Formiat, Tartrat und Oxalat bleiben nahezu unverändert bei 0 bis 20 % Aceton im Eluenten. Acetat und Succinat werden hingegen durch die Zugabe von Aceton beschleunigt. Bei 10 % Aceton koeluiieren Glycolat und Acetat sowie Tartrat und Succinat. Bei 20 % Aceton hat Succinat Tartrat überholt.



	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0	mg/L
1	Monochloracetat	10
2	Monobromacetat	10
3	Dichloracetat	10
4	Dibromacetat	10
5	Trichloracetat	10

Aceton im Eluenten beschleunigt die Halogenessigsäuren. Die Retentionszeiten aller Halogenessigsäuren verkürzen sich gleichmässig und linear mit steigendem Acetongehalt.

5.5.2 Variation der Methanolkonzentration

Säule: Metrosep A Supp 19 - 150/4.0

Probenvorbereitung: –

Detektion: Leitfähigkeit

Suppression: Sequenzielle Suppression mit MSM und MCS

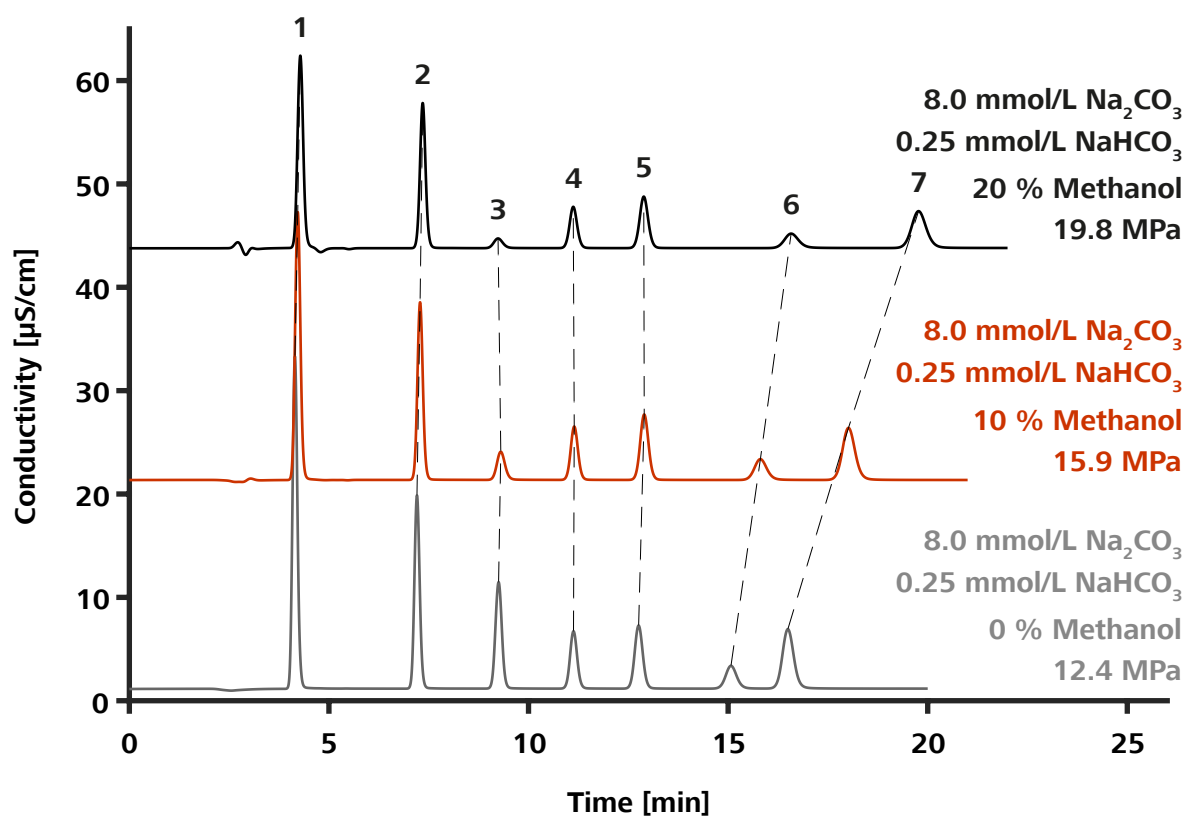
Temperatur: 30 °C

Loop: 20 µL

Flussrate: 0.7 mL/min

Eluent:
 A) 0.25 mmol/L NaHCO₃, 8.0 mmol/L Na₂CO₃, 0 % Methanol
 B) 0.25 mmol/L NaHCO₃, 8.0 mmol/L Na₂CO₃, 10 % Methanol
 C) 0.25 mmol/L NaHCO₃, 8.0 mmol/L Na₂CO₃, 20 % Methanol

Standardanionen

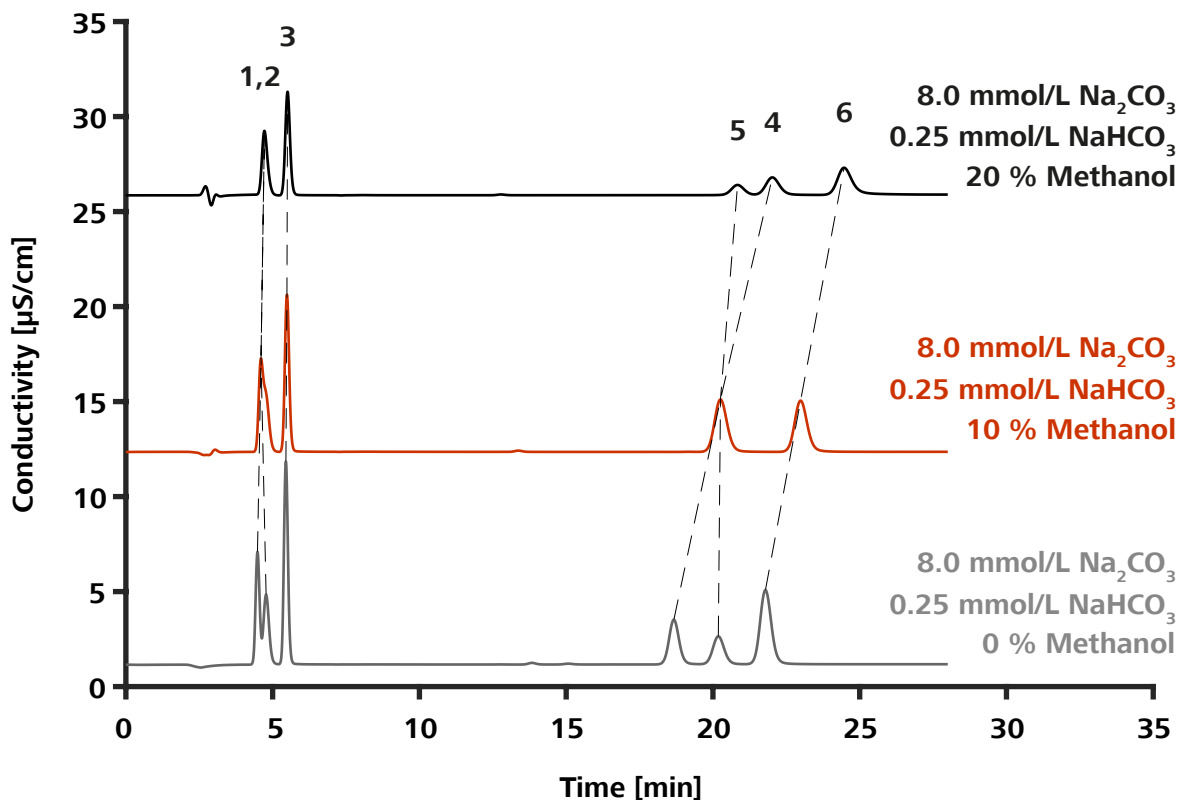


	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0	mg/L
1	Fluorid	10
2	Chlorid	10
3	Nitrit	10
4	Bromid	10
5	Nitrat	10
6	Phosphat	10
7	Sulfat	10

Methanol wird ebenfalls häufig als organischer Modifizier eingesetzt. Die Retentionszeiten der Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromid und Nitrat verändern sich durch die Zugabe von Methanol nicht. Die Retentionszeiten von Phosphat und Sulfat nehmen hingegen mit steigendem Methanolgehalt zu. Die Elutionsreihenfolge der Standardanionen verändert sich aufgrund von Methanol im Eluenten nicht. Hingegen werden insbesondere die Peakflächen und Peakhöhen von Nitrit und Phosphat mit zunehmendem Methanolgehalt deutlich kleiner.

Ähnlich wie Aceton trägt Methanol zu einer Steigerung der Eluentenviskosität bei. Dadurch steigt der Säulenrückdruck deutlich an, von ca. 12 MPa bei 0 % Methanol im Eluenten auf ca. 20 MPa bei 20 % Methanol.

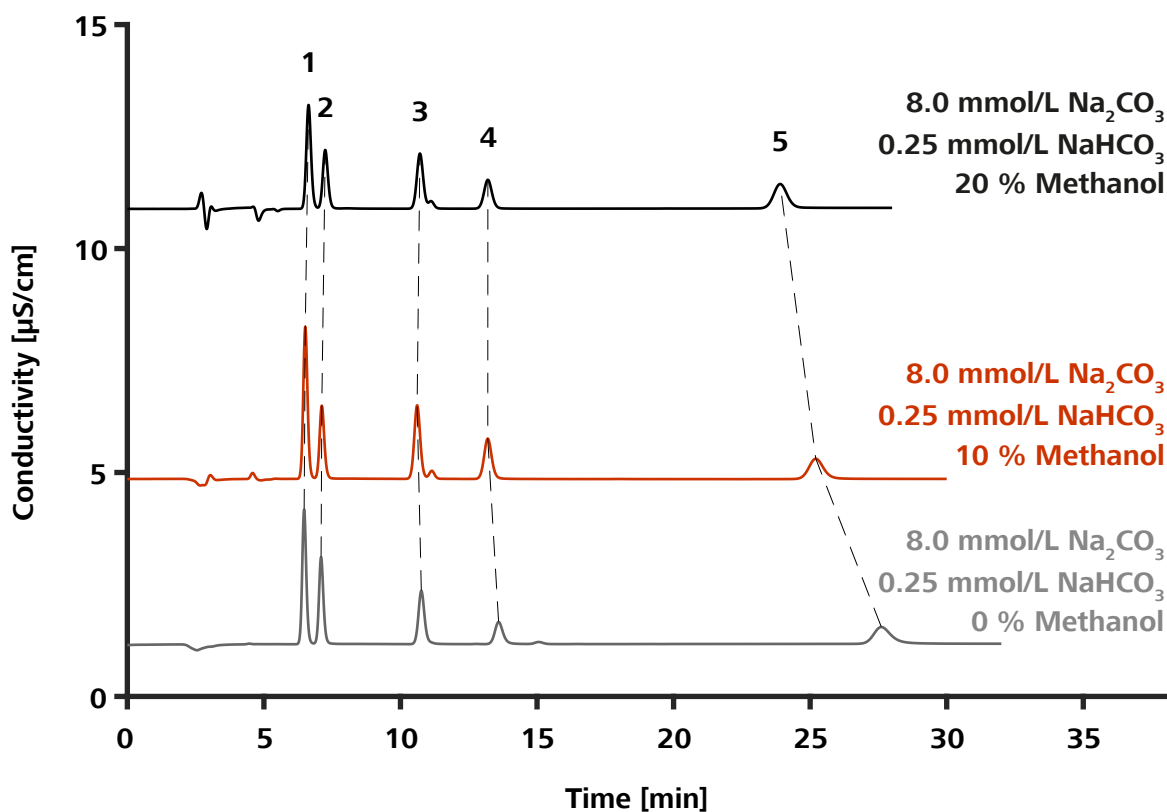
Organische Säuren



	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0	mg/L
1	Glycolat	10
2	Acetat	10
3	Formiat	10
4	Tartrat	10
5	Succinat	10
6	Oxalat	10

Die monovalenten organischen Säuren reagieren, ähnlich wie die monovalenten anorganischen Anionen, kaum auf die Zugabe von Methanol zum Eluenten. Einzig die Peakformen werden von der Zugabe von Methanol zum Eluenten beeinflusst. Glycolat und Acetat koeluierten ab 10 % Methanol im Eluenten. Bei den multivalenten organischen Säuren verhält sich Succinat anders als Tartrat und Oxalat. Succinat wird mit zunehmendem Methanolgehalt nur minimal zusätzlich retardiert. Tartrat und Oxalat weisen hingegen eine deutliche Verschiebung der Retentionszeit auf. Dadurch wird die Elutionsreihenfolge zwischen Succinat und Tartrat vertauscht.

Halogenessigsäuren



	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0	mg/L
1	Monochloracetat	10
2	Monobromacetat	10
3	Dichloracetat	10
4	Dibromacetat	10
5	Trichloracetat	10

Die kleineren Halogenessigsäuren reagieren kaum auf die Zugabe von Methanol zum Eluenten. Einzig die Retentionszeit von Trichloracetat nimmt mit zunehmendem Methanolgehalt ab.

5.5.3 Variation der Acetonitrilkonzentration

Säule: Metrosep A Supp 19 - 150/4.0

Probenvorbereitung: –

Detektion: Leitfähigkeit

Suppression: Sequenzielle Suppression mit MSM und MCS

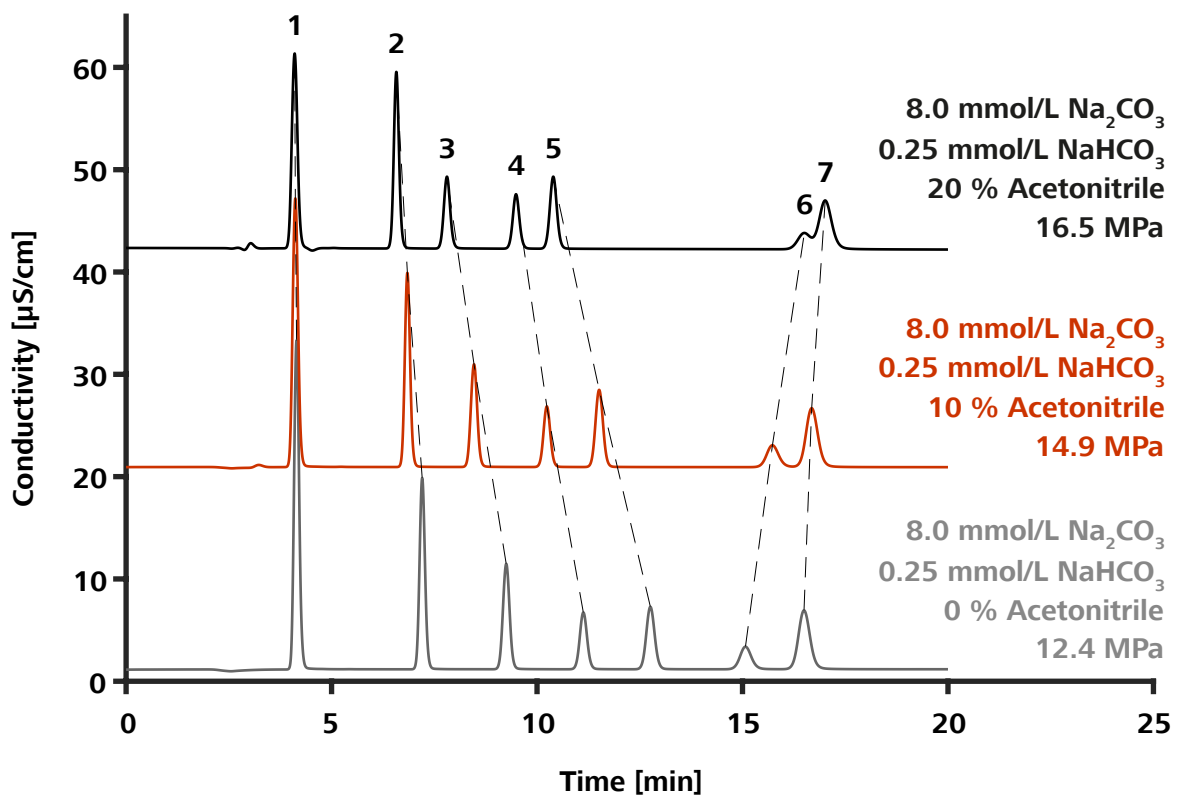
Temperatur: 30 °C

Loop: 20 µL

Flussrate: 0.7 mL/min

Eluent:
 A) 0.25 mmol/L NaHCO₃, 8.0 mmol/L Na₂CO₃, 0 % Acetonitril
 B) 0.25 mmol/L NaHCO₃, 8.0 mmol/L Na₂CO₃, 10 % Acetonitril
 C) 0.25 mmol/L NaHCO₃, 8.0 mmol/L Na₂CO₃, 20 % Acetonitril

Standardanionen

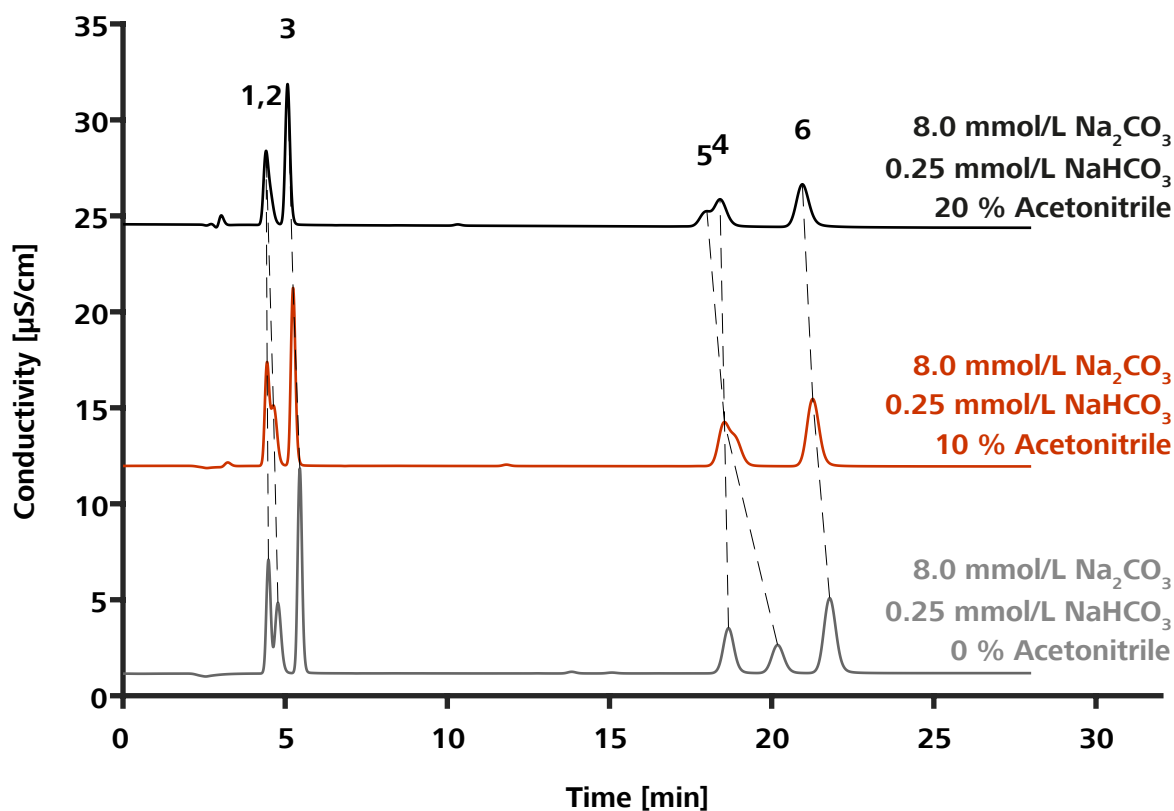


Metrosep A Supp 19 - 150/4.0		mg/L
1	Fluorid	10
2	Chlorid	10
3	Nitrit	10
4	Bromid	10
5	Nitrat	10
6	Phosphat	10
7	Sulfat	10

Die Zugabe von Acetonitril als organischer Modifier trägt deutlich schwächer zur Druckzunahme bei als die Zugabe von Aceton oder Methanol. Auch bei 20 % Acetonitril im Eluenten steigt der Säulenrückdruck nur um ca. 33 %.

Der Effekt von Acetonitril auf die Retentionszeiten ist sehr ähnlich wie der Effekt von Aceton: Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromid und Nitrat eluieren bei steigendem Acetonitrilgehalt früher. Die Retentionszeiten von Phosphat und Sulfat werden verlängert. Dabei werden die Peakhöhen und Peakflächen nur geringfügig kleiner. Bei 20 % Acetonitril koeluieren Phosphat und Sulfat.

Organische Säuren

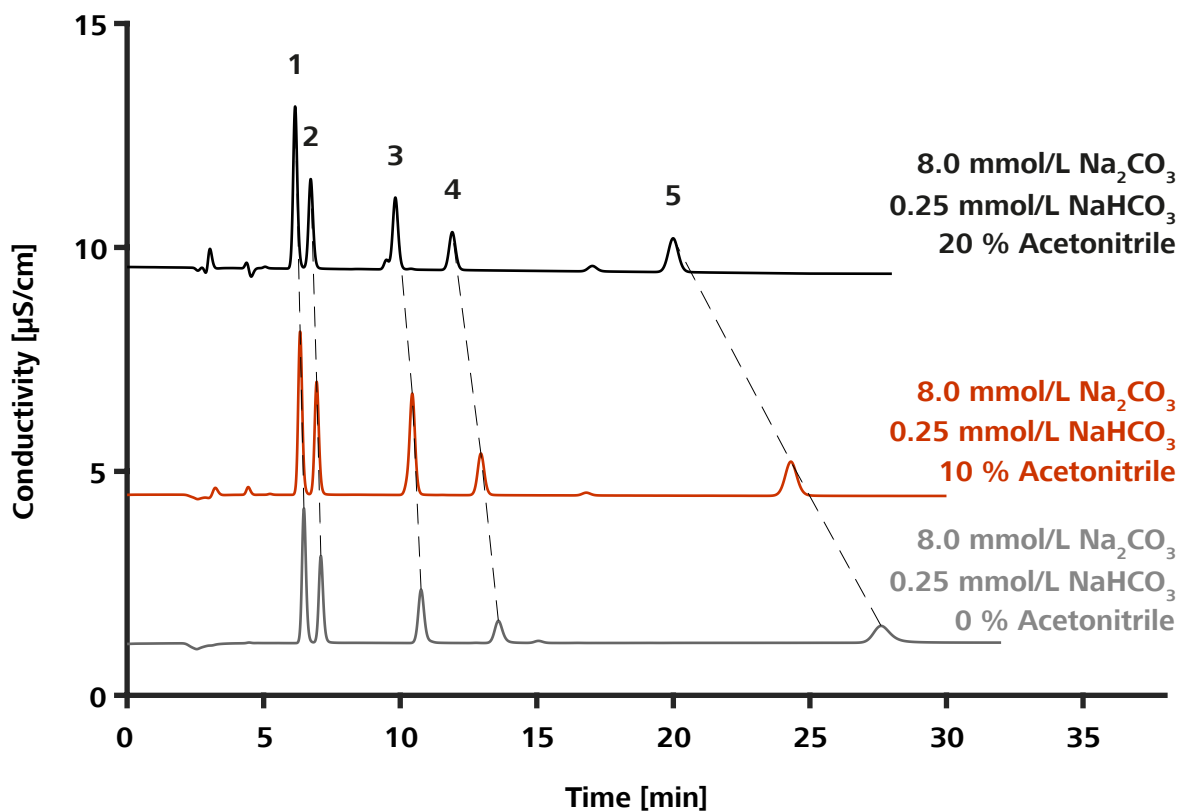




Metrosep A Supp 19 - 150/4.0		mg/L
1	Glycolat	10
2	Acetat	10
3	Formiat	10
4	Tartrat	10
5	Succinat	10
6	Oxalat	10

Die Retentionszeiten der monovalenten organischen Säuren Glycolat, Acetat und Formiat und der divalenten Säuren Tartrat und Oxalat werden nur geringfügig von der Zugabe von Acetonitril beeinflusst. Die Peaks werden mit zunehmendem Acetonitrilgehalt breiter, wodurch Glycolat und Acetat koeluiieren. Einzig die Retentionszeit von Succinat ist stark vom Acetonitrilgehalt abhängig. Je mehr Acetonitril im Eluenten ist, desto kürzer ist die Retentionszeit. Bei 20 % Acetonitril im Eluenten überholt Succinat Tartrat.

Halogenessigsäuren

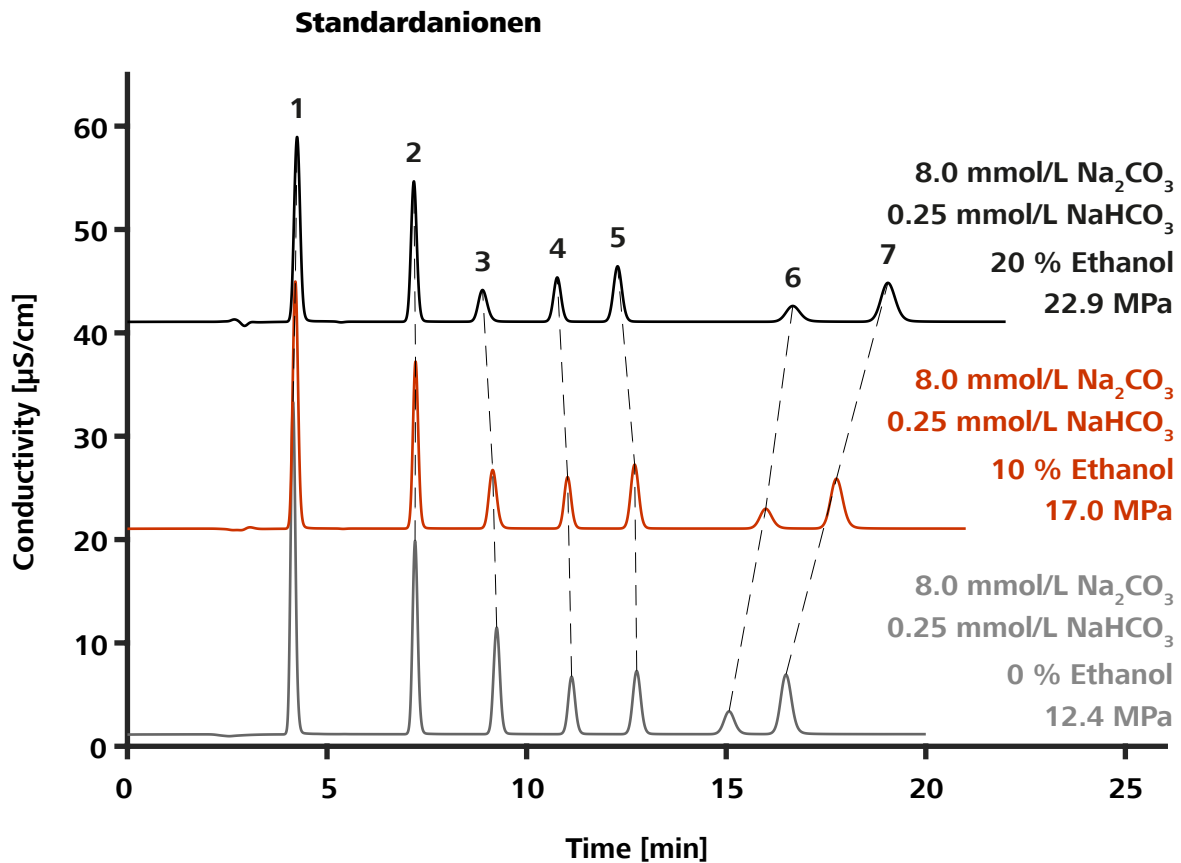


	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0	mg/L
1	Monochloracetat	10
2	Monobromacetat	10
3	Dichloracetat	10
4	Dibromacetat	10
5	Trichloracetat	10

Acetonitril hat nur einen minimalen Einfluss auf die Retentionszeiten von Monochloracetat und Monobromacetat. Die Halogenessigsäuren Dichloracetat, Dibromacetat und Trichloracetat werden hingegen mit der Zugabe von Acetonitril deutlich beschleunigt.

5.5.4 Variation der Ethanolkonzentration

<i>Säule:</i>	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0
<i>Probenvorbereitung:</i>	–
<i>Detektion:</i>	Leitfähigkeit
<i>Suppression:</i>	Sequenzielle Suppression mit MSM und MCS
<i>Temperatur:</i>	30 °C
<i>Loop:</i>	20 µL
<i>Flussrate:</i>	0.7 mL/min
<i>Eluent:</i>	A) 0.25 mmol/L NaHCO ₃ , 8.0 mmol/L Na ₂ CO ₃ , 0 % Ethanol B) 0.25 mmol/L NaHCO ₃ , 8.0 mmol/L Na ₂ CO ₃ , 10 % Ethanol C) 0.25 mmol/L NaHCO ₃ , 8.0 mmol/L Na ₂ CO ₃ , 20 % Ethanol



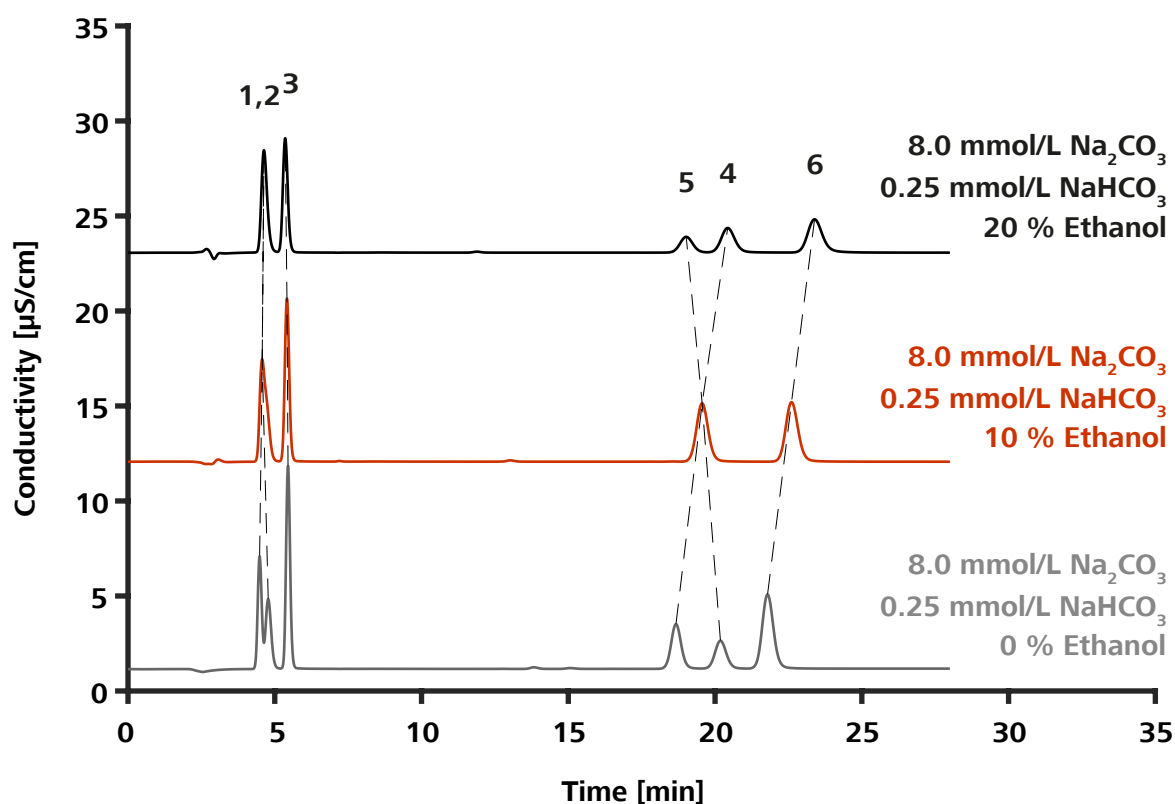
	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0	mg/L
1	Fluorid	10
2	Chlorid	10
3	Nitrit	10
4	Bromid	10
5	Nitrat	10
6	Phosphat	10
7	Sulfat	10

Auch Ethanol wird in vereinzelten Fällen als organischer Modifizier eingesetzt. Ethanol erhöht die Eluentenviskosität bei Weitem am Stärksten, was sich im Säulenrückdruck widerspiegelt. Durch Zugabe von 20 % Ethanol verdoppelt sich der Druck fast.

Die Retentionszeiten der monovalenten Anionen werden nur geringfügig von der Zugabe von Ethanol beeinflusst. Die Peakhöhe und Peakfläche von Nitrit und Phosphat verringert sich mit steigendem Ethanolgehalt. Die multivalenten Anionen werden mit der Zugabe von Ethanol verzögert. Dabei verbessert sich die Trennung zwischen Phosphat und Sulfat. Der Effekt von

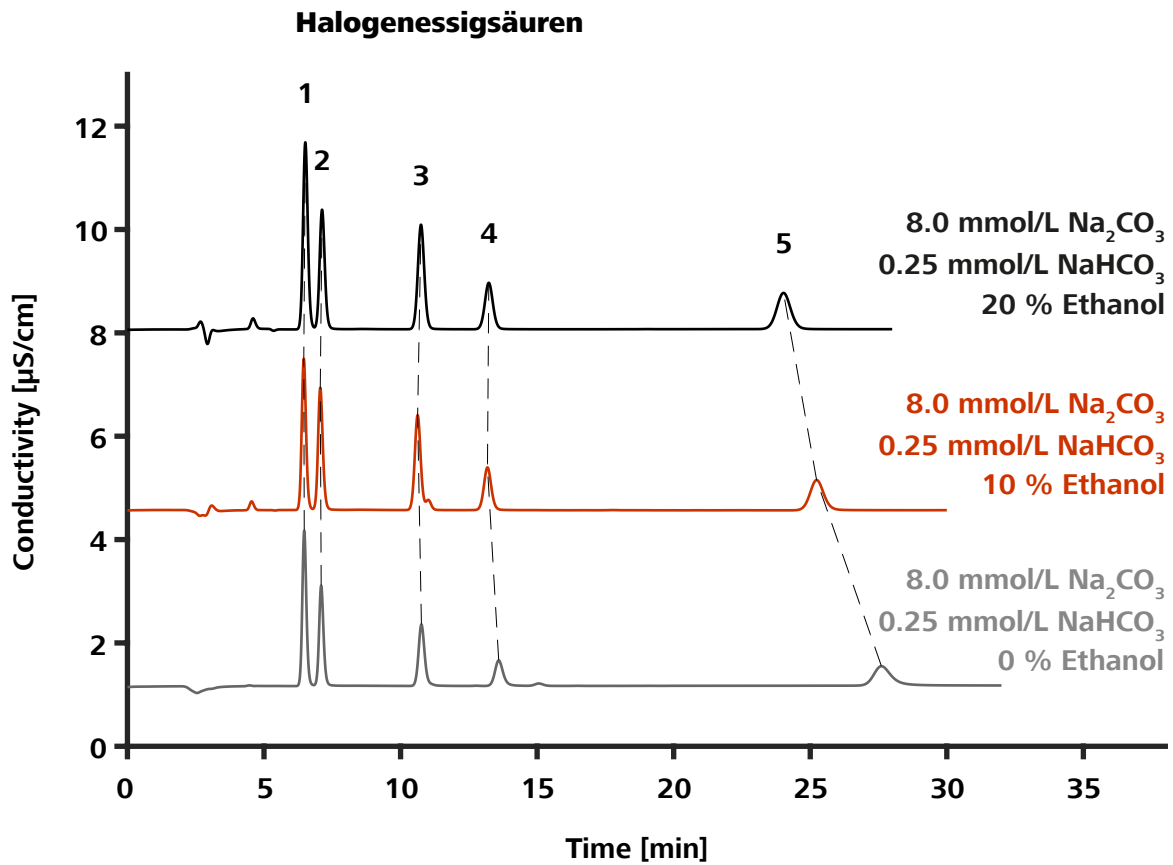
Ethanol auf das Trennverhalten ist vergleichbar mit dem Effekt von Methanol.

Organische Säuren



	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0	mg/L
1	Glycolat	10
2	Acetat	10
3	Formiat	10
4	Tartrat	10
5	Succinat	10
6	Oxalat	10

Die Retentionszeiten der monovalenten organischen Säuren werden nicht durch die Zugabe von Ethanol zum Eluenten beeinflusst. Durch die Peakverbreiterung koeluiert Glycolat ab 10 % Ethanol mit Acetat. Succinat wird mit der Zugabe von Ethanol leicht beschleunigt, wohingegen Tartar und Oxalat mit zunehmendem Ethanolgehalt retardiert werden.

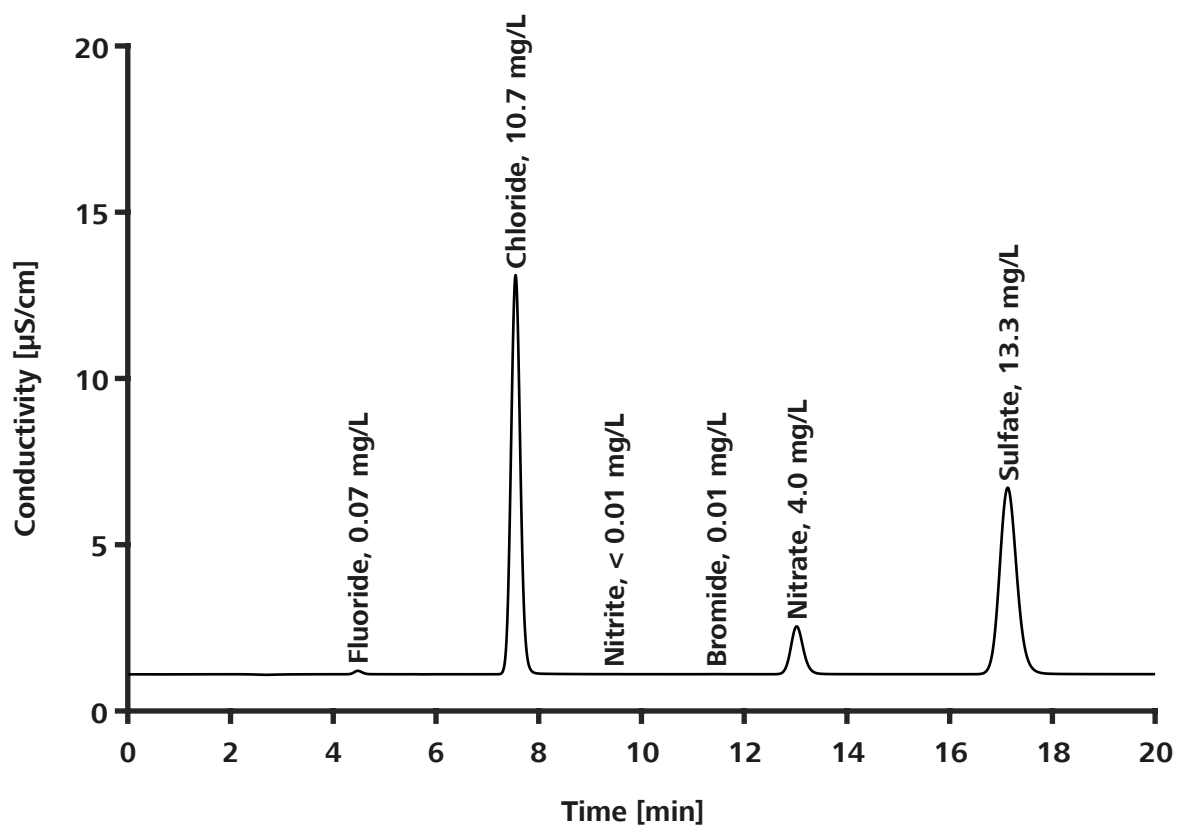


	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0	mg/L
1	Monochloracetat	10
2	Monobromacetat	10
3	Dichloracetat	10
4	Dibromacetat	10
5	Trichloracetat	10

Bis auf Trichloracetat zeigen die Halogenessigsäuren keine Veränderung durch die Zugabe von Ethanol zum Eluenten. Ihre Retentionszeit verändert sich unabhängig vom Ethanolgehalt nicht. Trichloracetat wird mit steigendem Ethanolgehalt leicht beschleunigt.

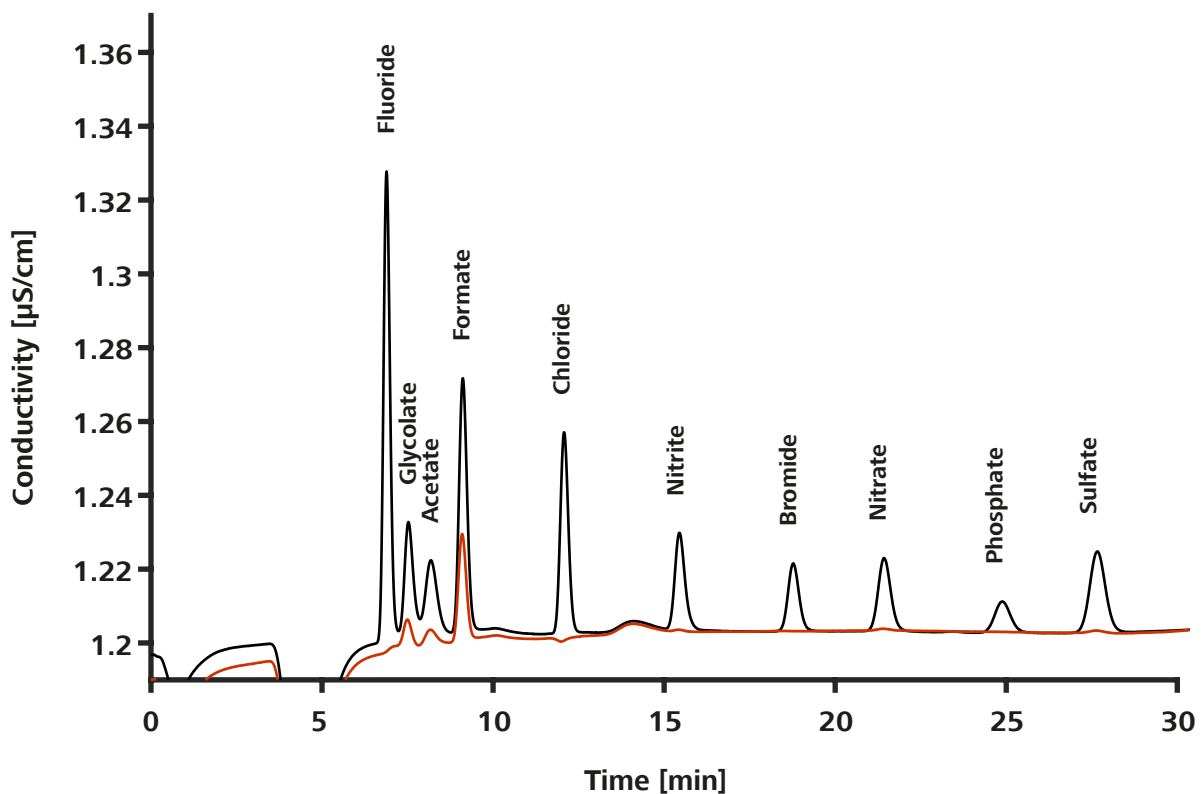
5.6 Bestimmung von Standardanionen in Mineralwasserproben

Säule:	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0
Probenvorbereitung:	–
Detektion:	Leitfähigkeit
Suppression:	Sequenzielle Suppression mit MSM und MCS
Temperatur:	25 °C
Loop:	20 µL
Flussrate:	0.7 mL/min
Eluent:	0.25 mmol/L NaHCO ₃ , 8.0 mmol/L Na ₂ CO ₃



5.7 Bestimmung von Standardanionen und organischen Säuren in Kesselspeisewasser von Kraftwerken

Säule: Metrosep A Supp 19 - 250/4.0
Probenvorbereitung: –
Detektion: Leitfähigkeit
Suppression: Sequenzielle Suppression mit MSM und MCS
Temperatur: 25 °C
Loop: 1'000 µL (Anreicherung)
Flussrate: 0.75 mL/min
Eluent: 0.25 mmol/L NaHCO₃, 8.0 mmol/L Na₂CO₃

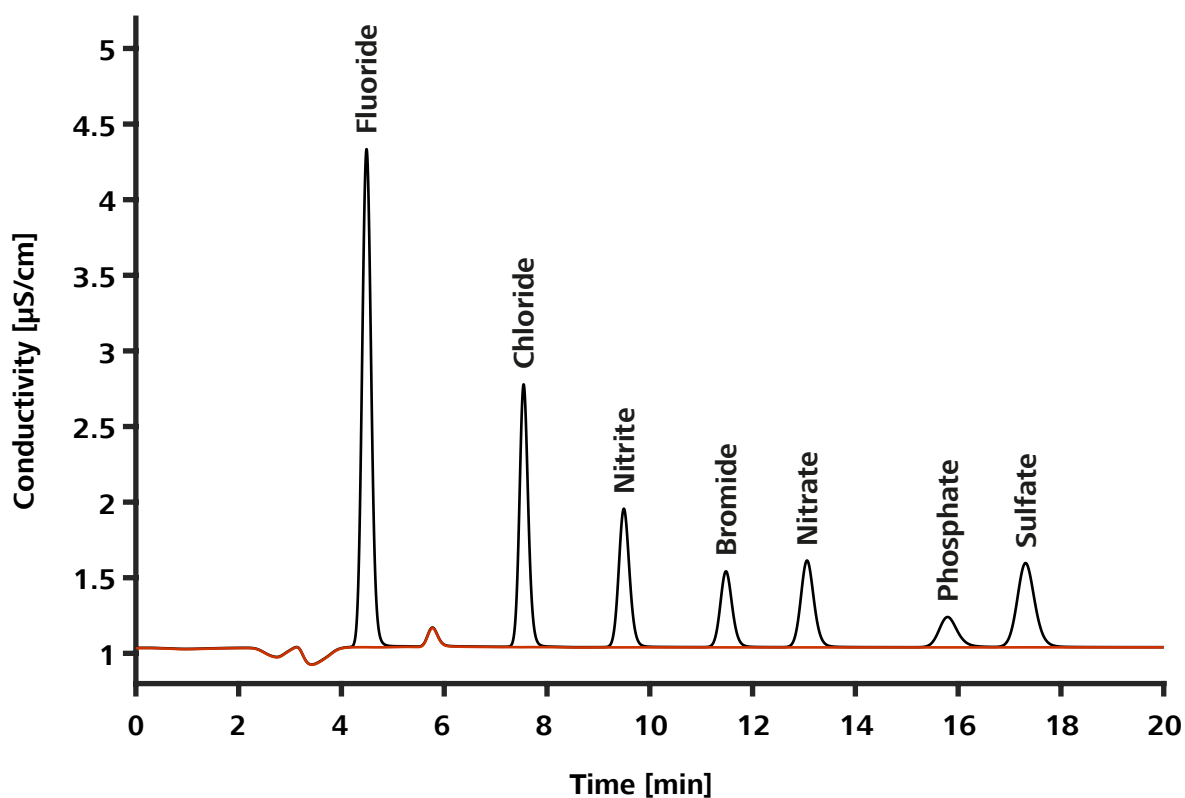


Das rote Chromatogramm entspricht dem Kesselspeisewasser mit 4.0 mg/L Ethanolamin und 0.4 mg/L Ammoniak. Das schwarze Chromatogramm zeigt die gleiche Probe, der 2 µg/L von den Standardanionen

sowie von den organischen Säuren Glycolat, Acetat und Formiat zugegeben wurden.

5.8 Direkte Bestimmung von Standardanionen in Bioethanol

<i>Säule:</i>	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0
<i>Probenvorbereitung:</i>	–
<i>Detektion:</i>	Leitfähigkeit
<i>Suppression:</i>	Sequenzielle Suppression mit MSM und MCS
<i>Temperatur:</i>	30 °C
<i>Loop:</i>	20 µL
<i>Flussrate:</i>	0.7 mL/min
<i>Eluent:</i>	0.25 mmol/L NaHCO ₃ , 8.0 mmol/L Na ₂ CO ₃



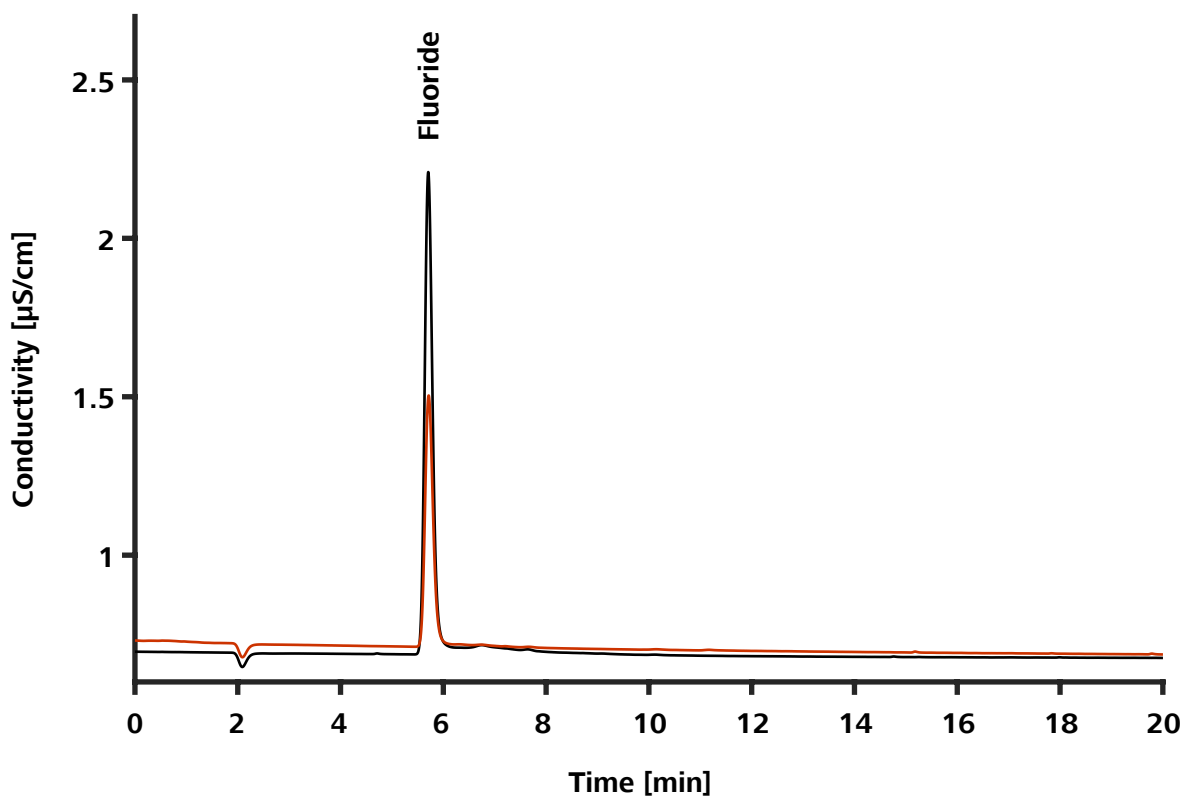
Das rote Chromatogramm entspricht der direkten Injektion der Ethanolprobe auf die Säule. Die Metrosep A Supp 19 - 150/4.0 ist inert bei Injektion.



onen von organischen Lösungsmittel wie z. B. Ethanol. Das schwarze Chromatogramm zeigt die gleiche Probe, der 2 mg/L von den Standardanionen zugegeben wurde.

5.9 Bestimmung von Fluorid in Zahngel gemäss USP

<i>Säule:</i>	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0
<i>Probenvorbereitung:</i>	–
<i>Detektion:</i>	Leitfähigkeit
<i>Suppression:</i>	Sequenzielle Suppression mit MSM und MCS
<i>Temperatur:</i>	40 °C
<i>Loop:</i>	20 µL
<i>Flussrate:</i>	1.0 mL/min
<i>Eluent:</i>	15.0 mmol/L KOH

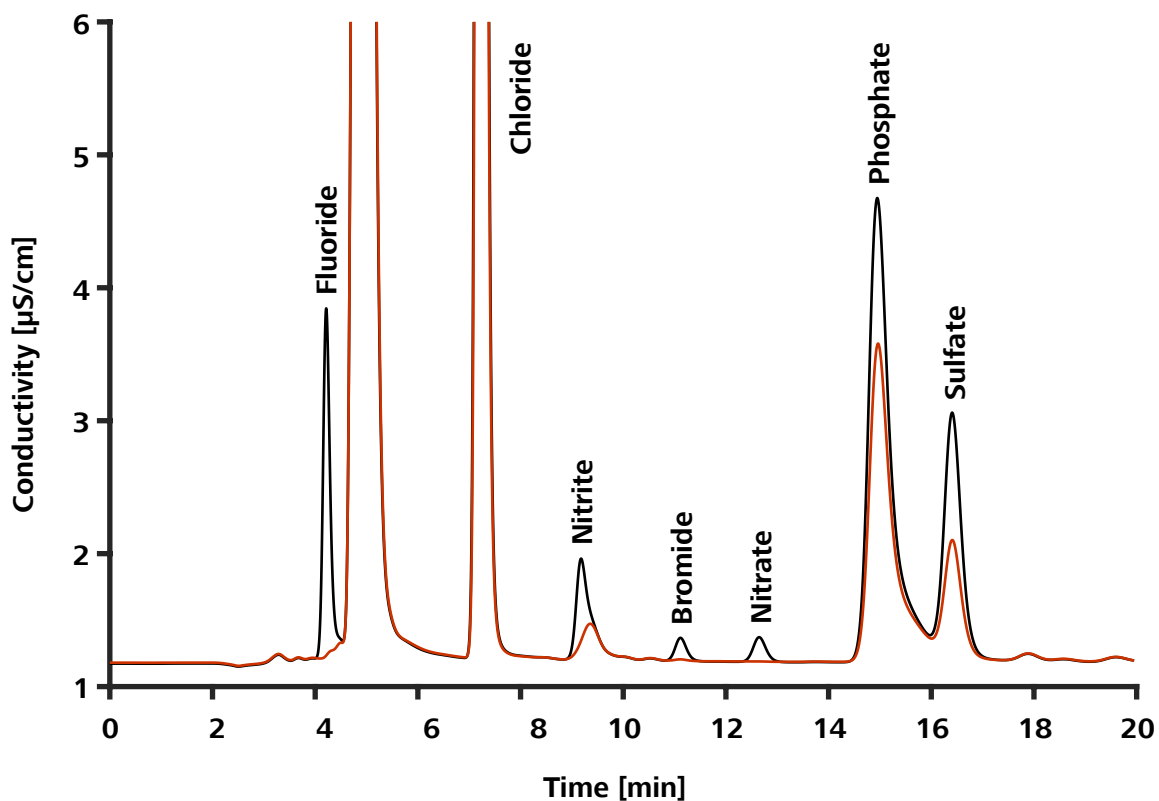


In dieser Methode wurde die aktuelle Monographie mit der Metrosep A Supp 19 wiederholt. Das rote Chromatogramm entspricht dem Zahngel, das nominell 1 µg/mL NaF beinhaltet. Das schwarze

Chromatogramm zeigt die gleiche Probe, der 1 µg/mL NaF zugegeben wurde. Somit zeigt sich, dass die Metrosep A Supp 19 auch für USP Methoden geeignet ist.

5.10 Bestimmung von Standardanionen in laktosefreier Milch

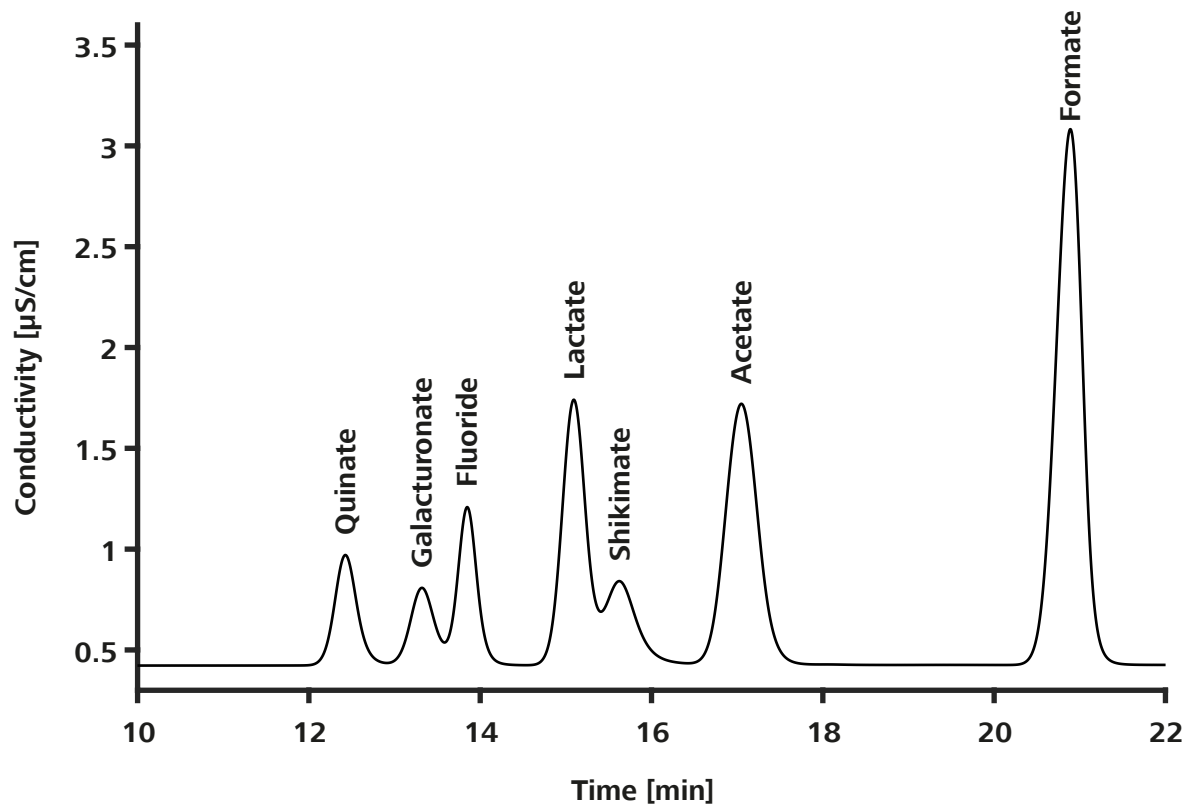
<i>Säule:</i>	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0
<i>Probenvorbereitung:</i>	Verdünnung 1:50
<i>Detektion:</i>	Leitfähigkeit
<i>Suppression:</i>	Sequenzielle Suppression mit MSM und MCS
<i>Temperatur:</i>	30 °C
<i>Loop:</i>	20 µL
<i>Flussrate:</i>	0.75 mL/min
<i>Eluent:</i>	0.25 mmol/L NaHCO ₃ , 8.0 mmol/L Na ₂ CO ₃



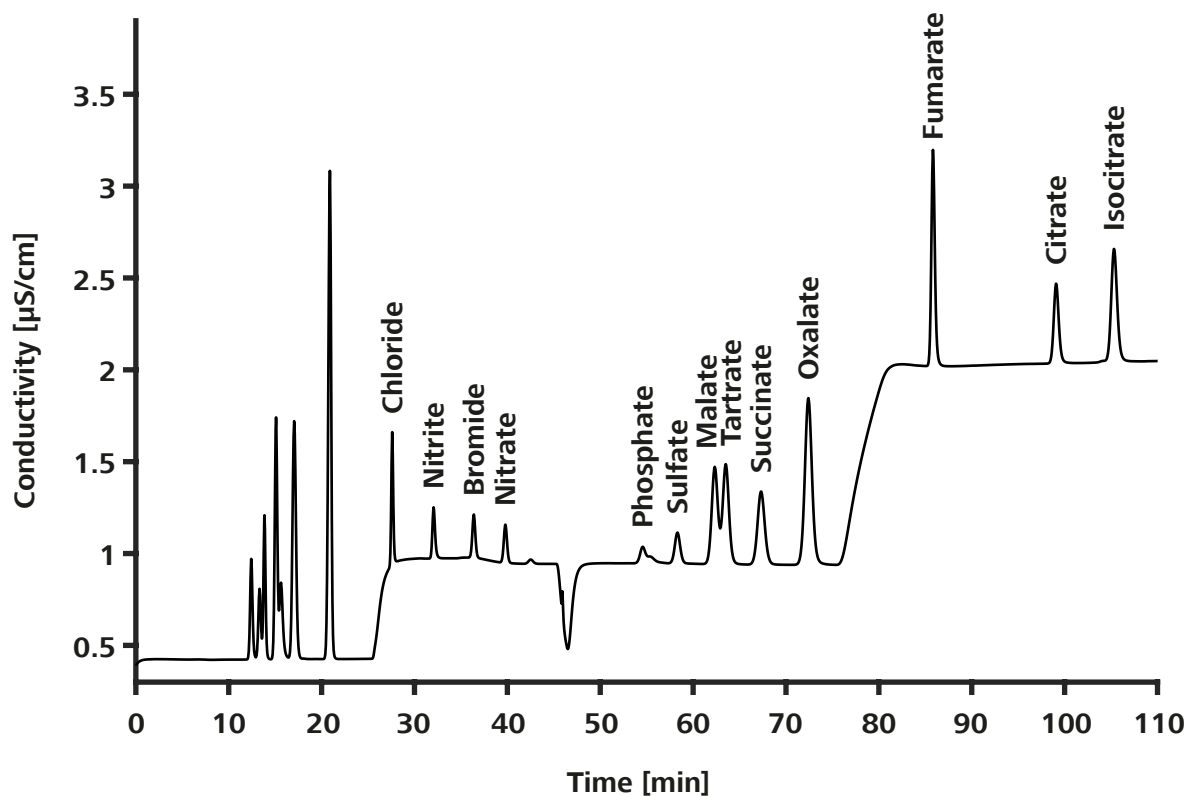
Laktosefreie Milch wurde mit der Metrosep A Supp 19 auf die Standardanionen (Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat, Phosphat und Sulfat) analysiert. Dazu wurde die Probe 1:50 in Reinstwasser verdünnt. Das rote Chromatogramm zeigt die Originalprobe. Das schwarze Chromatogramm zeigt die gleiche Probe, der 1 mg/L der Standardanionen zugegeben wurde. Die Standardanionen lassen sich unter diesen Bedingungen gut bestimmen. Zwischen Fluorid und Chlorid eluiert eine organische Säure.

5.11 Bestimmung von Standardanionen und 13 organischen Säuren in Lebensmittelproben mit Leitfähigkeit

<i>Säule:</i>	Metrosep A Supp 19 - 250/4.0
<i>Probenvorbereitung:</i>	-
<i>Detektion:</i>	Leitfähigkeit
<i>Suppression:</i>	Sequenzielle Suppression mit MSM und MCS
<i>Temperatur:</i>	25 °C
<i>Loop:</i>	20 µL
<i>Flussrate:</i>	0.7 mL/min
<i>Eluent:</i>	A) 1.0 mmol/L Na ₂ CO ₃ B) 50.0 mmol/L Na ₂ CO ₃ 0 ... 18 min: 100 % A 18 ... 20 min: 100 ... 90 % A 20 ... 70 min: 90 % A 70 ... 75 min: 90 ... 40 % A 75 ... 107 min: 40 % A 107 ... 120 min: 100 % A



Die Metrosep A Supp 19 - 250/4.0 eignet sich neben der Bestimmung von Standardanionen besonders für die Bestimmung von niedermolekularen organischen Säuren. Mit Gradientenelution können Quinat, Galacturonat, Fluorid, Lactat, Shikimat, Acetat und Formiat zuverlässig im vorderen Teil vom Chromatogramm aufgelöst werden. Somit kann die Säule hervorragend für die Bestimmung in Lebensmittelproben eingesetzt werden.



Im hinteren Teil des Chromatogramms werden höhere Eluentenkonzentrationen eingesetzt, um die multivalenten Analyten zu eluieren. Auch hinter Sulfat sind die organischen Säuren aufgelöst.

	Metrosep A Supp 19 - 250/4.0	mg/L
1	Quinat	2.5
2	Galacturonat	2.5
3	Fluorid	2.5
4	Lactat	2.5
5	Shikimat	2.5
6	Acetat	2.5
7	Formiat	2.5
8	Chlorid	1
9	Nitrit	1
10	Bromid	1
11	Nitrat	1
12	Phosphat	1
13	Sulfat	1

	Metrosep A Supp 19 - 250/4.0	mg/L
14	Malat	5
15	Tartrat	5
16	Succinat	5
17	Oxalat	5
18	Fumarat	5
19	Citrat	5
20	Isocitrat	10

5.12 Bestimmung von Standardanionen und 16 organischen Säuren mit IC-MS

Säule: Metrosep A Supp 19 - 150/4.0

Probenvorbereitung: -

Detektion: Massenspektrometrie

Suppression: Sequenzielle Suppression mit MSM und MCS

Temperatur: 60 °C

Loop: 10 µL

Flussrate: 0.75 mL/min

Eluent: Hochdruckgradient

A) 8.0 mmol/L Na₂CO₃, 0.25 mmol/L NaHCO₃, 10 % MeOH (v/v)

B) 80.0 mmol/L Na₂CO₃, 2.5 mmol/L NaHCO₃, 10 % MeOH (v/v)

0 ... 8 min: 99 % A

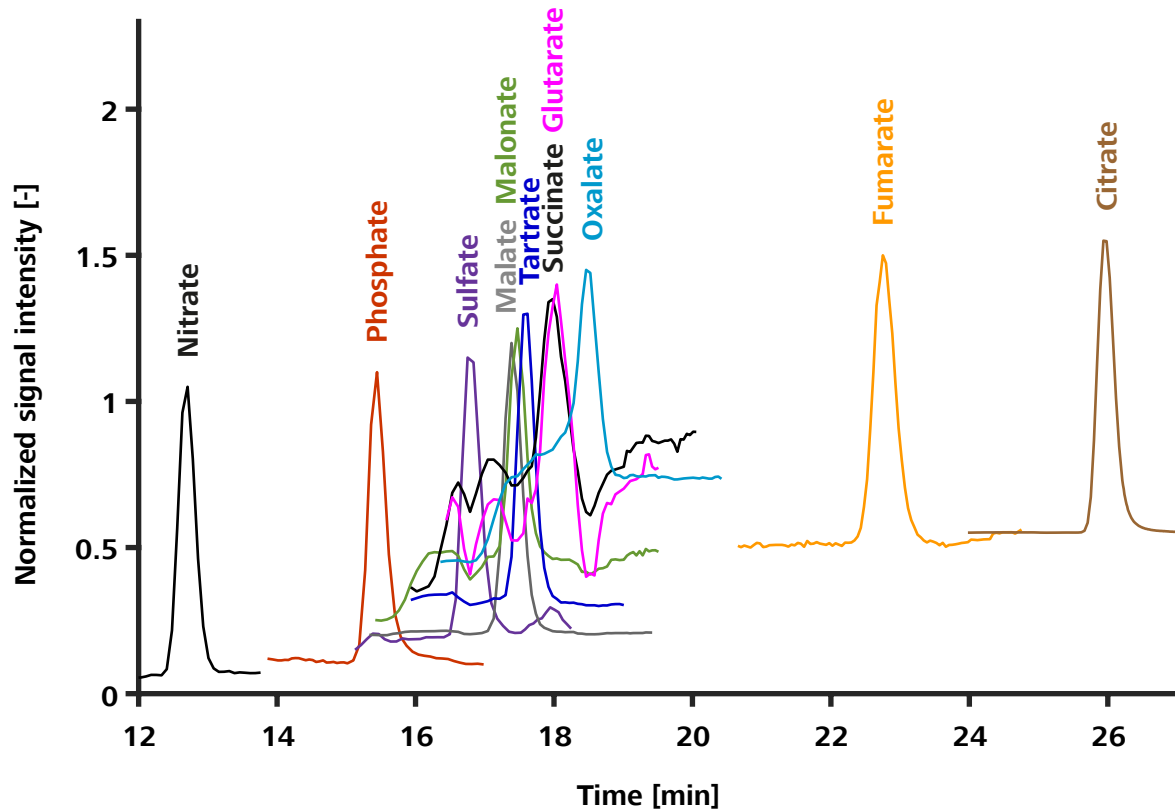
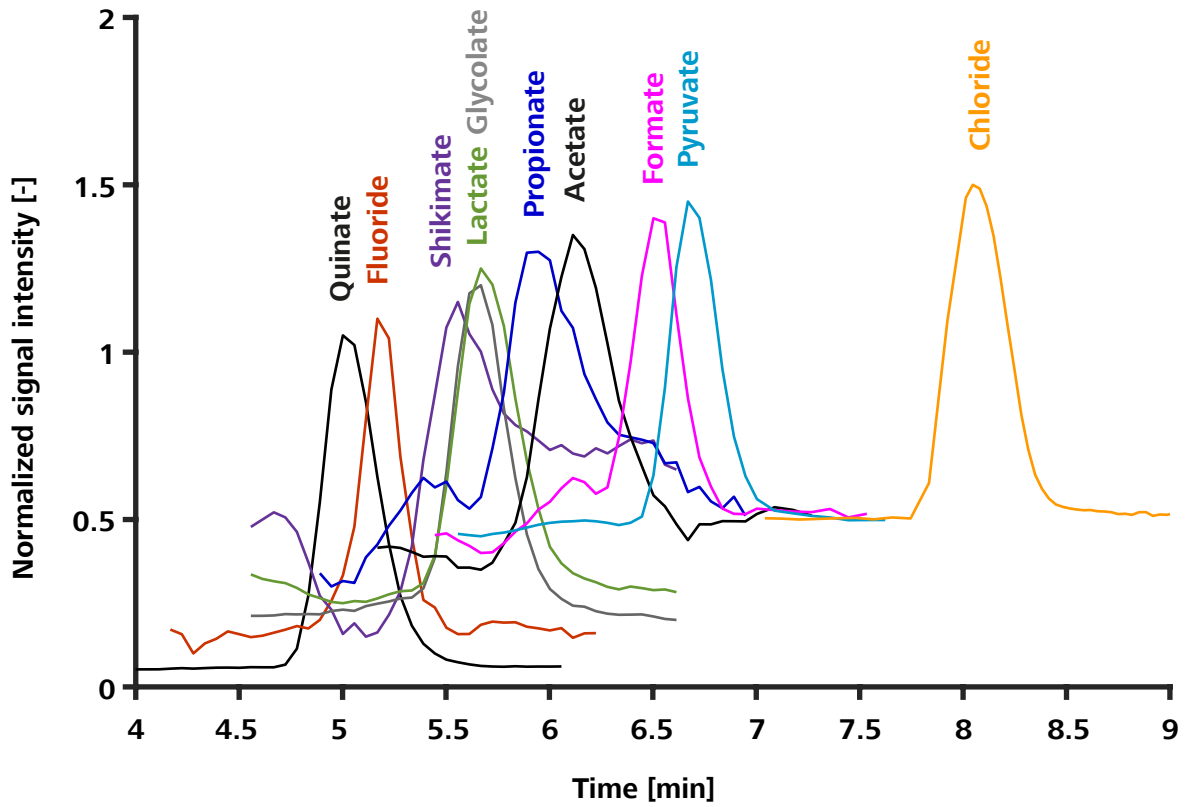
8 ... 15 min: 99 ... 80 % A

15 ... 20.9 min: 80 ... 75 % A

20.9 ... 21 min: 75 ... 20% A

21 ... 28 min: 20% A

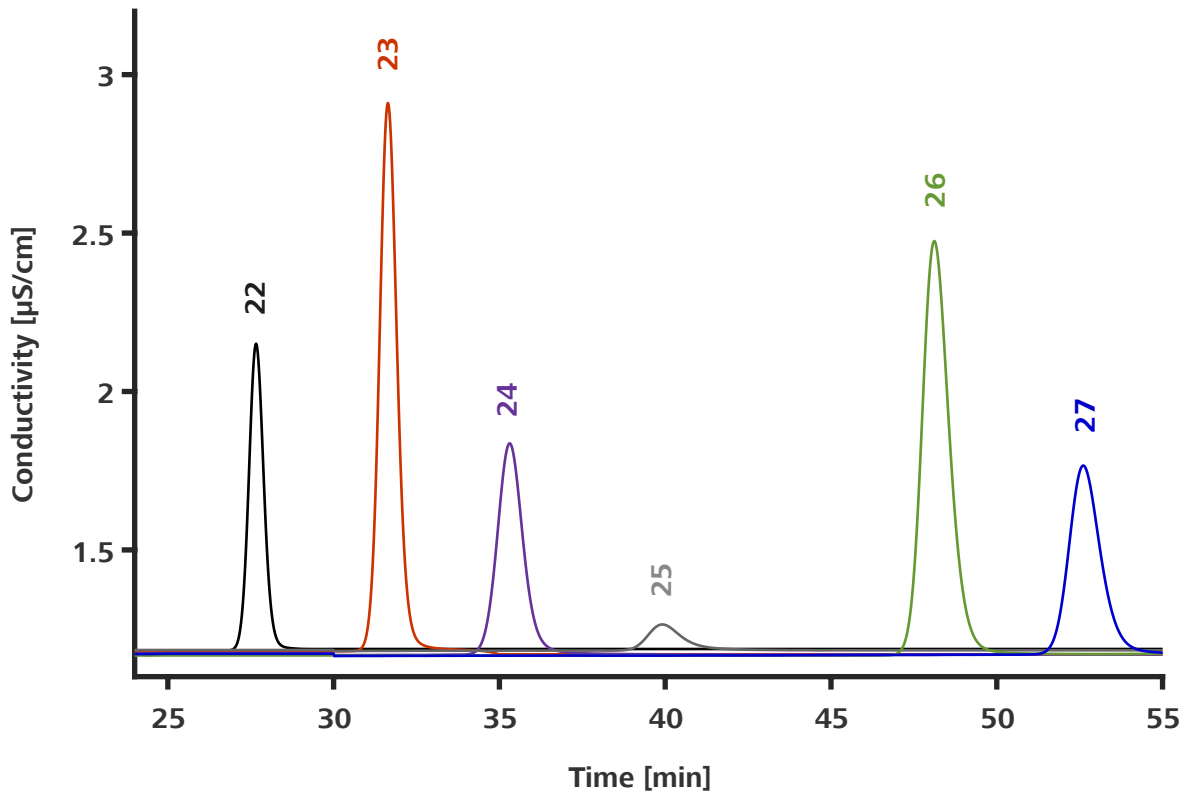
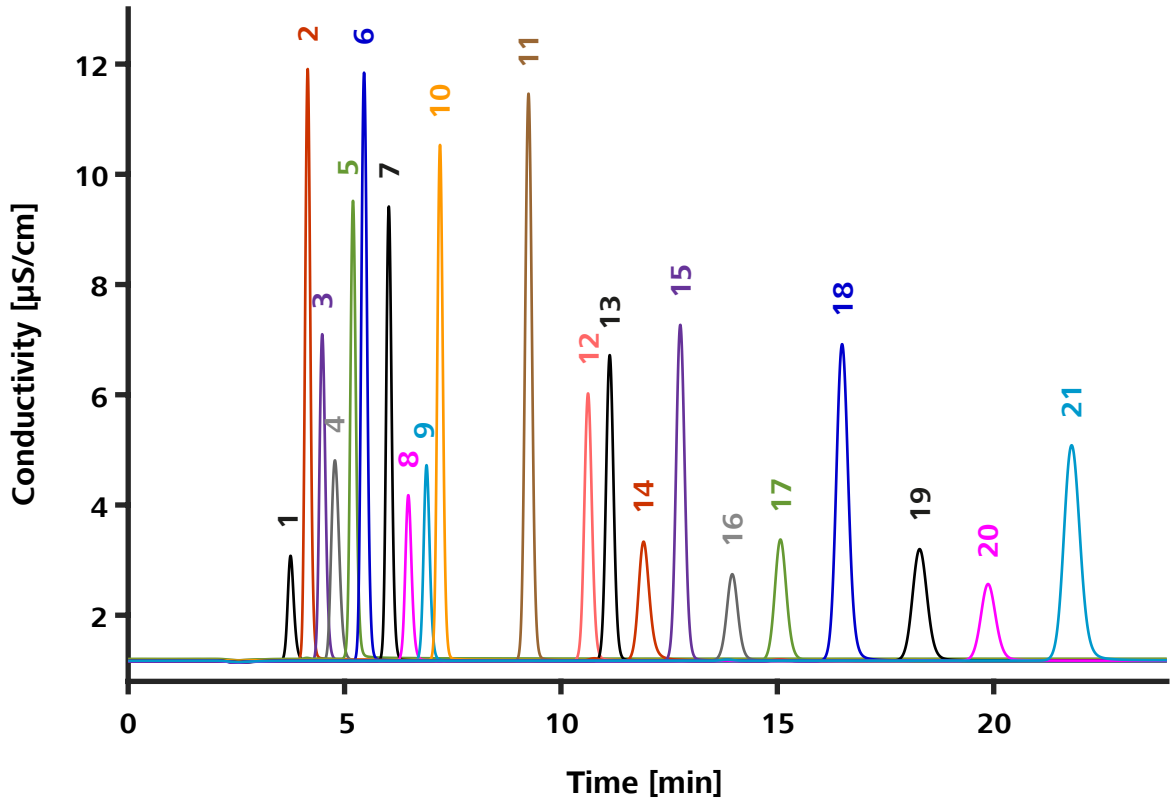
28 ... 29.9 min: 99 % A



Mit Massenspektrometrie können Analyten bestimmt werden, die auf der analytischen Säule nicht komplett aufgetrennt werden. Somit kann die Analysendauer mit 30 Minuten deutlich reduziert werden. In der hier gezeigten Applikation wurden einem Tee 200 µg/L verschiedenste organische Säuren zugegeben. Im vorderen Teil vom Chromatogramm können 9 Analyten bestimmt werden: Quinat, Fluorid, Shikimat, Laktat, Glycolat, Propionat, Acetat, Formiat und Pyruvat. Bei den multivalenten organischen Säuren werden Malat, Malonat, Tartrat, Succinat, Glutarat, Oxalat, Fumarat und Citrat bestimmt.

5.13 27 Anionen mit einer Säule

<i>Säule:</i>	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0
<i>Probenvorbereitung:</i>	-
<i>Detektion:</i>	Leitfähigkeit
<i>Suppression:</i>	Sequenzielle Suppression mit MSM und MCS
<i>Temperatur:</i>	30 °C
<i>Loop:</i>	20 µL
<i>Flussrate:</i>	0.7 mL/min
<i>Eluent:</i>	0.25 mmol/L NaHCO ₃ , 8.0 mmol/L Na ₂ CO ₃



	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0	mg/L
1	Gluconat	10
2	Fluorid	10
3	Glycolat	10
4	Acetat	10
5	Monofluoracetat	10
6	Formiat	10
7	Chlorit	10
8	Monochloracetat	10
9	Difluoracetat	10
10	Chlorid	10
11	Nitrit	10
12	Chlorat	10
13	Bromid	10
14	Dalapon	10
15	Nitrat	10
16	Phosphit	10
17	Phosphat	10
18	Sulfat	10
19	Malat	10
20	Maleat	10
21	Oxalat	10
22	Iodid	10
23	Thiosulfat	10
24	Molybdat	10
25	Chlordibromacetat	10
26	Thiocyanat	10
27	Perchlorat	10

Mit der Metrosep A Supp 19 - 150/4.0 kann eine Vielzahl an verschiedenen Anionen isokratisch getrennt werden.

6 Problembehandlung

6.1 Regeneration



VORSICHT

Die Säule nicht präventiv regenerieren!

Jede Regeneration bedeutet Stress für die Trennsäule und verkürzt ihre Lebensdauer *siehe "Regenerieren von Trennsäulen", Seite 5.*

Problem

- Der Rückdruck steigt an.
- Doppelpeaks treten auf.
- Tailing-Effekte treten auf.
- Die Retentionszeiten verkürzen sich.
- Die Auflösung verschlechtert sich.

Behebung

Trennsäule regenerieren

Falls oben genannte Probleme auftreten, dann zuerst die Vorsäule ersetzen. Falls diese Massnahme nicht hilft, die Trennsäule wie folgt regenerieren.

1 Trennsäule vom IC-System trennen

Den Ausgang der Trennsäule von nachfolgenden Funktionseinheiten wie Suppressor oder Detektor trennen.

Den Flüssigkeitsstrom in einem Becherglas auffangen.

2 Trennsäule regenerieren



HINWEIS

Sicherstellen, dass der maximale Druck während der Regeneration nie überschritten wird. Falls der Druck zu hoch ist, die Flussrate reduzieren.

Je nach Art der Verunreinigung die Trennsäule wie folgt regenerieren:

- Verunreinigung mit organischen Komponenten (*siehe Tabelle 3, Seite 59*)

- Verunreinigung mit anorganischen Komponenten (siehe Tabelle 4, Seite 59)

Bei der Verwendung von organischen Modifiern zur Regeneration auf den maximalen Rückdruck achten.

Tabelle 3 Verunreinigung mit organischen Komponenten

	Spülen mit	Dauer [h]	Flussrate [mL/min]	Flussrichtung
1	Reinstwasser	1	0.4	Gegenflussrichtung
2	Acetonitril-Wasser-Gemisch (50:50)	2	0.4	Gegenflussrichtung
3	Reinstwasser	1	0.4	Gegenflussrichtung
4	Eluent	2	0.7	Regulär

Tabelle 4 Verunreinigung mit anorganischen Komponenten

	Spülen mit	Dauer [h]	Flussrate [mL/min]	Flussrichtung
1	80 mmol/L Na ₂ CO ₃ , 2.5 mmol/L NaHCO ₃	2	0.4	Regulär
2	Eluent	2	0.7	Regulär

6.2 Abnehmende Auflösung und asymmetrische Peaks

Problem

Die Auflösung der Peaks verschlechtert sich oder die Peakformen sind asymmetrisch.

Ursachen und Vermeidung

Ursachen

Die Trennsäule wurde überladen.

Vermeidung oder Behebung

Die Trennsäule kann z. B. durch hohe Salzgehalte in der Probenmatrix überladen werden.

- Probe verdünnen.
- Weniger Probe injizieren.



Ursachen	Vermeidung oder Behebung
Im IC-System besteht Totvolumen.	<ul style="list-style-type: none"> Überprüfen, ob alle Kapillaren einen Innendurchmesser von ≤ 0.25 mm (6.1831.010) besitzen. Falls nicht, Kapillaren mit kleinerem Innendurchmesser einsetzen. Überprüfen, ob alle Kapillaren korrekt installiert sind. Der Multimedia Guide IC Maintenance zeigt die Installation Schritt für Schritt.

6.3 Instabile Retentionszeiten

Problem

Die Retentionszeiten sind instabil.

Ursachen und Vermeidung

Ursachen	Vermeidung oder Behebung
Carbonat im Eluenten	<p>Kohlendioxid aus der Luft beeinflusst das Carbonat-Hydrogencarbonat-Gleichgewicht im Eluenten. Der Eluent wird mit der Zeit schwächer.</p> <ul style="list-style-type: none"> Die Eluentenflasche und die Flaschen mit den Eluentenkonzentraten immer gut verschliessen. Immer einen CO₂-Adsorber verwenden.
Luftblasen im Eluenten	<p>Die Flussrate des Eluenten wird durch Luftblasen instabil. Eine instabile Flussrate zeigt sich u. a. am Rückdruck. Der Rückdruck muss innerhalb von ± 0.1 MPa stabil bleiben.</p> <ul style="list-style-type: none"> Die Hochdruckpumpe entlüften. Den Eluent-Degasser einsetzen.



6.4 Unbekannte Peaks

Problem Das Chromatogramm enthält breitere, unbekannte Peaks.

Ursachen und Vermeidung

Ursachen	Vermeidung oder Behebung
Spät eluierende Analyten	<p>Etwas breitere, unbekannte Peaks können durch spät eluierende Probenkomponenten entstehen. Diese stammen aus der vorhergehenden Injektion.</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Chromatogrammdauer verlängern.

6.5 Steigender Rückdruck

Problem Der Rückdruck steigt an.

Ursachen und Vermeidung

Ursachen	Vermeidung oder Behebung
Partikel auf der Vorsäule	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Vorsäule ersetzen.
Partikel auf der Trennsäule	<p>Die Trennsäule gegen die Flussrichtung bei reduzierter Flussrate spülen.</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Den Säulenauslass in ein Becherglas halten. ▪ Die Trennsäule während ca. 1 h spülen. ▪ Die Trennsäule in Flussrichtung wieder einbauen.
Partikel in der Probe	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Probenvorbereitung, z. B. Partikel entfernen durch Inline-Ultrafiltration.

7 Literatur

Metrohm empfiehlt folgende Literatur zur Vertiefung:

- Application Note D-003: Quality control of dialysis concentrates
- White Paper WP-086: Measuring organic acids and inorganic anions with ion chromatography mass spectrometry
- Säulenkatalog, 8.000.5347

Index

B

Basislinie	
Konditionieren	15
Bestellnummer	1

E

Eluent	7
Equilibrierung	14

F

Flussrate	2
-----------------	---

I

IC-Säule	
siehe "Trennsäule"	10

Installation	
Trennsäule	10
Vorsäule	8

K

Kapazität	2
Konditionieren	15

S

Säule	
siehe "Trennsäule"	10
Spezifikation	1
Spülen	
Trennsäule	10, 13

Vorsäule	8, 10
----------------	-------

T

Trennsäule	
Installation	10
Spülen	10, 13

V

Vorsäule	
Installation	8
Spülen	8, 10