

Monographie



Fortgeschrittene Detektionstechniken
in der Ionenchromatographie



Fortgeschrittene Detektionstechniken in der Ionenchromatographie

G. Bogenschütz, Deutsche Metrohm, Filderstadt
Priv.-Doz. Dr. W. Frenzel, Technische Universität Berlin
Dr. H. Schäfer, Metrohm AG, Herisau
Prof. Dr. A. Seubert, Universität Marburg
Dr. A. Wille, Metrohm AG, Herisau

Metrohm AG
CH-9100 Herisau/Schweiz
Telefon +41 71 353 85 85
Fax +41 71 353 89 01
www.metrohm.com

Alle Rechte vorbehalten, auch die der Übersetzung
Gedruckt bei Metrohm AG, CH-9101 Herisau, Schweiz

8.108.5001DE – 2016-06

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	5
A) Grundlagen, Prinzipien und Anwendungen fortgeschrittener Detektionstechniken in der Ionenchromatographie	9
Prof. Dr. A. Seubert, Universität Marburg	
B) IC-MS-Kopplung: Grundlagen, Konzept und Anwendungen	25
Dr. A. Wille, Metrohm AG, Herisau	
C) High-Performance-CO₂-Suppression	39
Dr. H. Schäfer, Metrohm AG, Herisau	
D) Grundlagen, Prinzipien und Anwendungen der Kopplungen IC-ICP-AES und IC-ICP-MS	57
Prof. Dr. A. Seubert, Universität Marburg	
E) Nachsäulenderivatisierung in der Ionenchromatographie	79
Priv.-Doz. Dr. W. Frenzel, Technische Universität Berlin	
F) Praktikumsversuche	99
G. Bogenschütz, Deutsche Metrohm, Filderstadt	

Vorwort

Die Ionenchromatographie ist eine Bestimmungsmethode in der Ionenanalytik, die in den letzten 30 Jahren stark kommerziell ausgebaut und weiterentwickelt wurde. Insbesondere über Innovationen bei den Trennsäulen, Suppressoren und in der Geräte- und Anwendungstechnik wurde vielfach berichtet. Ferner wurden die wichtigsten Routineverfahren genormt: die Anionenbestimmungen in der ISO 10304-Reihe und ISO 15061, die Kationen in der ISO 14911 und die Komplexbildner in der DIN 38413-8.

Analog zur Entwicklung in der klassischen (Reversed Phase) HPLC spielen Kopplungsverfahren zur selektiveren und empfindlicheren Detektion eine immer grössere Rolle. Vor allem die LC-MS bzw. IC-MS-Kopplung hat bereits einen hohen Entwicklungsstand erreicht. Im Forschungsbereich wird die IC-ICP oder die IC-ICP-MS zur Speziation von Schwermetallen und deren Komplexen schon erfolgreich eingesetzt. Aber auch die klassischen Detektionstechniken der Ionenchromatographie (Leitfähigkeit, UV/VIS, Amperometrie) wurden weiterentwickelt, was eine weitere Steigerung der Leistungsfähigkeit der IC als Analysenmethode der Ionenanalytik mit sich brachte.

Am 14. und 15. Juni 2005 fand in Filderstadt das Metrohm-Fachseminar «Fortgeschrittene Detektionstechniken in der Ionenchromatographie» statt.

Nach einer Einführung, der Vorstellung der Referenten und der Teilnehmer, sowie einer Vorstellung der Metrohm-Firmengruppe (Jochen Schäfer), wurde zunächst ein Überblick zu den Detektionstechniken für die Ionenchromatographie gegeben (Seubert). Anschliessend wurde die aktuell besonders interessante IC-MS-Kopplung mit Ihren Vor- und Nachteilen vorgestellt (Wille).

Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der IC-ICP-MS (Seubert) und IC mit Nachsäulenderivatisierung (Frenzel) wurden aktuell und anschaulich präsentiert.

Dass auch die Leitfähigkeitsdetektion durch eine der chemischen Suppression nachgeschaltete CO₂-Suppression neue Leistungsdimensionen erreicht, wurde in beeindruckender Weise vorgetragen (Helwig Schäfer).



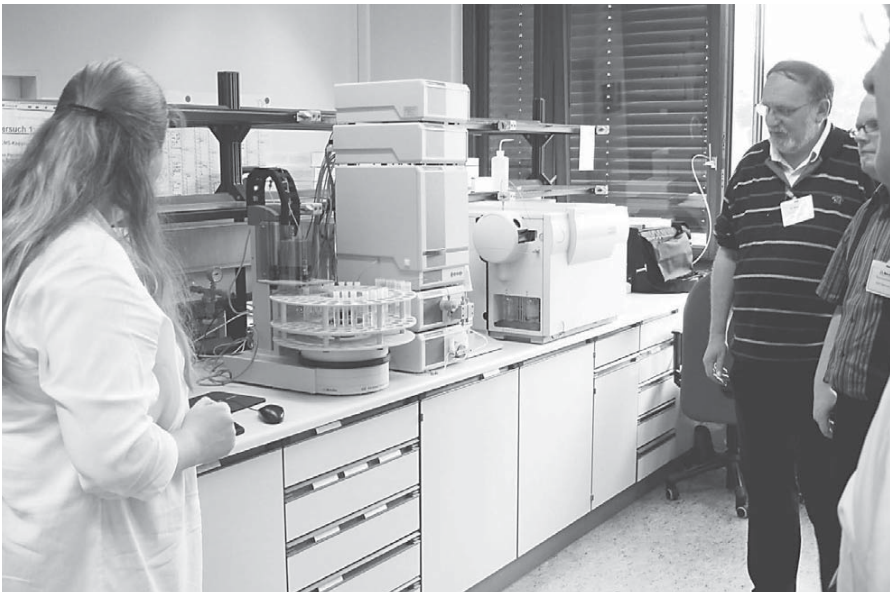
*Dr. A. Wille, Metrohm AG Herisau; Prof. Dr. A. Seubert, Universität Marburg;
Dr. H. Schäfer, Metrohm AG Herisau; Priv.-Doz. Dr. W. Frenzel, TU Berlin (von links nach rechts).*

Ebenfalls nicht vergessen sollte man die (gepulst-) amperometrische Detektion, und dies nicht nur für die Detektion von Zuckern und Kohlenhydraten, sondern auch für Ami-nosäuren und Alkohole.

Sehr lebhaft wurde dann an beiden Nachmittagen im IC-Applikationslabor der Deutschen Metrohm in Filderstadt diskutiert. Alle vorgestellten Detektionstechniken (mit Ausnahme der ICP) wurden im Praktikum anhand realer Problemstellungen demonstriert. Sehr begrüßt wurde auch die Expertenrunde, in welcher jeder Teilnehmer seine persönlichen Fragestellungen mit den Referenten diskutieren konnte.



Dass der Dialog der Teilnehmer mit den Referenten und untereinander eine wichtige Komponente solcher Seminare ist, wurde auch diesmal in erfreulicher Weise bestätigt.



Praktikum im IC-Applikationslabor (IC-MS-Kopplung).



Diskussionsrunde mit den Referenten.

Der Fragebogen, den alle Teilnehmer ausfüllten, bestätigte das hohe Niveau, welches das Seminar bezüglich Inhalt und Organisation aufwies. Dies hat uns dazu bewogen dieses Seminar in überarbeiteter Form als Monographie herauszugeben.

Wir wünschen Ihnen, liebe Leserin, lieber Leser, nun viel Spass bei der Lektüre und hoffen, dass Sie etliche Anregungen für ihre praktische Arbeit finden werden.

Filderstadt, im Juli 2005

A) Grundlagen, Prinzip und Anwendungen fortgeschrittener Detektionstechniken in der Ionenchromatographie

Prof. Dr. Andreas Seubert

Fachbereich Chemie, Analytische Chemie, Philipps-Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Str., DE-35043 Marburg

E-Mail: seubert@staff.uni-marburg.de

Inhalt

1.	Einleitung.....	10
1.1	Auflösung und Informationsgehalt	10
1.2	Rahmenbedingung der Ionenchromatographie für die Detektion.....	10
1.2.1	Ein einfaches Retentionsmodell für die Anionenchromatographie.....	11
1.2.2	Konzentrations- und massenflussabhängige Detektoren	12
1.3	«Weniger» fortgeschrittene Detektionsmöglichkeiten in der Ionenchromatographie – «Wo drückt der Schuh?».....	13
2.	Fortgeschrittene Detektionstechniken	14
2.1	Derivatisierungen	14
2.1.1	Suppression.....	14
2.1.2	Nachsäulenderivatisierung für die Bestimmung von Kationen und Anionen	15
2.2	Elektrochemie	17
2.2.1	Gepulst-amperometrische Detektion	17
2.3	Mehrdimensionale Detektoren	19
2.3.1	Atomspektrometrie	19
2.3.2	Molekülmassenspektrometrie	21
2.3.3	UV/VIS-Dioden-Array-Detektoren.....	21
2.3.4	NMR, IR.....	22
3.	Schlussfolgerungen.....	22
4.	Literatur.....	23

1. Einleitung

Auf Trennungen basierende Analysetechniken wie die Chromatographie sind – ohne eine weitere als Detektion eingesetzte Technik – nicht als vollständige, quantifizierende Analysenmethoden einsetzbar. Die Wahl des Detektionsprinzips wird dabei von den Anforderungen des gewählten Trenprinzips und von den Eigenschaften der Analyten bzw. der Matrix bestimmt. Für die Ionenchromatographie lautet die Antwort auf die Frage nach dem Detektor in der Regel «Leitfähigkeitsdetektion».

Unter dem Begriff «Fortgeschrittene Detektionstechniken» sollen die vom Leitfähigkeitsdetektor abweichenden Varianten der Detektion kurz beschrieben und verglichen werden. Die Bandbreite reicht dabei von der UV/VIS-Detektion über elektrochemische Detektionsprinzipien bis hin zu modernen atomspektrometrischen und massenspektrometrischen Detektoren.

1.1 Auflösung und Informationsgehalt

Auch für die Ionenchromatographie gibt es keinen Detektor der jedes nur erdenkliche Anforderungsprofil erfüllen könnte. Jedes Detektionsprinzip hat spezifische Stärken und Schwächen. Es lässt sich durch die Empfindlichkeit als Mass für die untere Grenze des Arbeitsbereichs, dem Linearitätsbereich als Mass für die Dynamik der Methode sowie den Begriffen Auflösung und Informationsgehalt charakterisieren. Was für unser Auge gilt, wenn wir beispielsweise Bilder in verschiedenen Auflösungen und Informationstiefen (Schwarz/Weiss, Graustufen, Farbe) betrachten, findet sich auch auf Seiten der Chromatographiedetektoren wieder. Typische «Graustufendetektoren» sind der Leitfähigkeits- oder der photometrische Detektor, welche die Veränderungen einer Messgrösse als Information liefern (eindimensionaler Detektor). «Farbdetektoren» im Sinne der Ionenchromatographie sind dann mehrdimensionale Detektoren wie Massenspektrometer, Dioden-Array-Detektoren oder simultan arbeitende atomspektrometrische Detektoren. Je nach Fragestellung wird man sich dann für den am besten geeigneten Detektor entscheiden.

1.2 Rahmenbedingung der Ionenchromatographie für die Detektion

Dass ein bestimmter Detektor zur Universallösung für eine Chromatographie-Variante wird, liegt entweder am Funktionsprinzip der Chromatographie oder an den Eigenschaften der Analyten oder an beidem gleichermassen. Betrachtet man die Gaschromatographie (GC), so wird deutlich, dass sich der Flammenionisationsdetektor (FID) aufgrund seiner hervorragenden Empfindlichkeit gegenüber den typischen in der GC anzutreffenden Analyten (klein, flüchtig, unpolar) durchgesetzt hat. Der Eluent in der GC (N_2 , H_2 oder He) stellt eigentlich für keinen in der GC einsetzbaren Detektor ein Problem dar. Beim Übergang zur Flüssigchromatographie müssen die Rahmenbedingungen detaillierter diskutiert werden. Zum einen ist die Bandbreite der Analyten und der Eluentzusammensetzungen weitaus grösser, zum anderen können sehr viele verschiedene Retentionsmodi aktiviert werden (Adsorption, Verteilung, Reversed-Phase, Ionenpaarbildung, Ionenaustausch, etc.). Das erklärt, warum der photometrische Detektor bei weitem nicht so universal einsetzbar ist wie der FID in der GC.

Der Ionenaustausch als stöchiometrisch ablaufende chemische Reaktion (Abbildung A1, rechts) ist wiederum ein echter Sonderfall, weil für die Elution der Analyten eigentlich nur ein Eingriff in die Lage des Austauschgleichgewichtes durch Veränderung der Eluent-Anionkonzentration Erfolg verspricht. Dies wird im folgenden Abschnitt anhand eines einfachen

Retentionsmodells für die Ionenchromatographie deutlich gemacht. In den beiden anderen Varianten der für die Retention notwendigen Wechselwirkung der Analyten mit der stationären Phase, Adsorption (Abbildung A1, Mitte) und Verteilung (Abbildung A1, links), lassen sich die jeweiligen Adsorptions- und Verteilungsisothermen durch Veränderung des Lösungsmittelgemisches oder auch über die Temperatur variieren. Dies wird im folgenden Abschnitt anhand eines einfachen Retentionsmodells für die Ionenchromatographie deutlich.

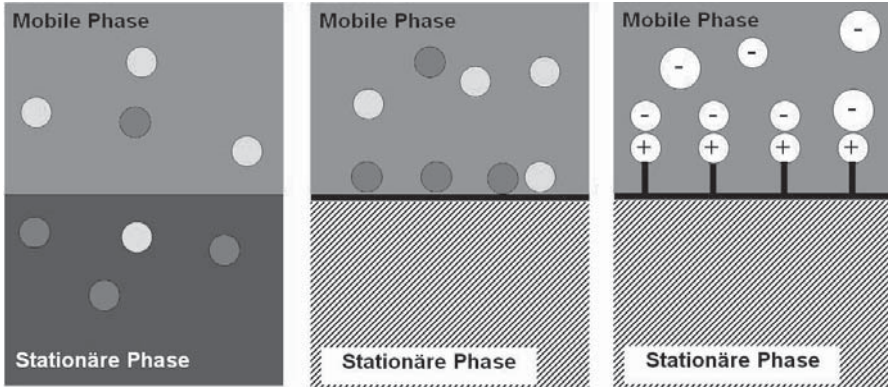
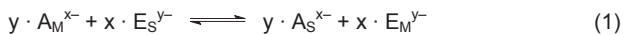


Abbildung A1: Unterschiede in der Wechselwirkung der Analyten mit mobiler und stationärer Phase bei Verteilungs-, Adsorptions- und Ionenaustauschchromatographie (von links nach rechts).

1.2.1 Ein einfaches Retentionsmodell für die Anionenchromatographie

Unter der Voraussetzung der Elektroneutralität ist der einfachste Ansatz für ein Retentionsmodell die gleichionische Verdrängung, bei der nur ein einziges Eluent-Anion E^{y-} mit einem Analyt-Anion A^{x-} um die funktionellen Gruppen der stationären Phase konkurriert [A1]. Die Konzentration des Eluent-Anions E^{y-} soll dabei zeitlich konstant sein (isokratische Elution). Die Austauschplätze der Trennsäule mit der Kapazität Q sind zu Beginn des chromatographischen Prozesses mit den Eluent-Anionen E^{y-} belegt. Wird eine Probe mit dem Analyt-Anion A^{x-} aufgegeben, so kommt es zwischen stationärer Phase (Index S) und mobiler Phase (Index M) zur Einstellung des folgenden Gleichgewichtes:



Das Gleichgewicht lässt sich nach dem Massenwirkungsgesetz durch eine thermodynamische Gleichgewichtskonstante beschreiben. Ersetzt man nun die Konzentrationen des Analyt-Anions A^{x-} in der stationären und der mobilen Phase durch den Verteilungskoeffizienten D_A und den Retentionsfaktor k'_A :

$$D_A = \frac{[A]_S}{[A]_M} \quad \text{mit} \quad k'_A = D_A \cdot \frac{V_S}{V_M} \tag{2}$$

so lässt sich folgende Gleichung 3 aus dem Massenwirkungsgesetz ableiten:

$$K_{A,E} = \left(k'_A \cdot \frac{V_M}{V_S} \right)^y \left(\frac{[E_M^{y-}]}{[E_S^{y-}]} \right)^x \tag{3}$$

Da die Konzentration der Eluent-Ionen E im Regelfall um mehrere Zehnerpotenzen größer ist als die der Analyt-Anionen A^{x-} , kann man in guter Näherung annehmen, dass alle funktionellen Gruppen mit E^{y-} belegt sind. Die nicht bestimmbare Konzentration von E^{y-} in der stationären Phase lässt sich unter dieser Annahme durch die leichter zugänglichen Parameter Austauschkapazität Q (d.h. die Zahl der funktionellen Gruppen pro Säule bzw. pro Gramm Anionenaustauscher) und Ladung des Eluent-Anions y ersetzen:

$$[E_s^{y-}] = \frac{Q}{y} \quad (4)$$

Nach Einsetzen der Gleichung 4 in Gleichung 3 und auflösen nach k' erhält man in logarithmierter Form die Geradengleichung 5.

$$\log k'_A = \frac{1}{y} \log K_{A,E} + \frac{x}{y} \log \frac{Q}{y} + \log \Phi - \frac{x}{y} \log [E_M^{y-}] \quad \text{mit} \quad \Phi = \frac{V_s}{V_M} \quad (5)$$

Aus Gleichung 5 ergeben sich zunächst folgende Konsequenzen:

- Die Retention eines Analyten kann nur durch eine Erhöhung der Eluentkonzentration $[E^{y-}]$, Verringerung der Austauschkapazität Q oder kleinere Selektivitätskoeffizienten $K_{A,E}$ verringert werden
- Multivalente Analyten A^{nx-} werden stärker retardiert als monovalente A^{x-} , zumindest solange die Eluentkonzentration $[E^{y-}]$ relativ niedrig ist. Dies wird auch als Elektroselektivität bezeichnet.
- Multivalente Eluenten E^{ny-} haben eine höhere Elutionskraft als monovalente Eluenten E^{y-}
- Die Elution multivalenter Analyten A^{nx-} wird durch gesteigerte Konzentrationen monovalenter Eluent-Ionen E^{y-} stärker beeinflusst als die monovalenter Analyten A^{x-} .

Diese Konsequenzen sind gleichbedeutend mit dem entscheidenden Entwicklungsproblem der Ionenchromatographie:

- Ionen können von einer permanent ionischen, stationären Phase nur durch Einsatz von Ionen als Eluent wieder eluiert werden

Damit hat der unselektive Detektor «Leitfähigkeit» das Problem, in einer hohen Konzentration von Eluent-Anionen die wenigen Anionen des Analyten zu erkennen. Ausweg aus diesem Dilemma ist der Einsatz von Derivatisierungen (Kapitel 2.1).

1.2.2 Konzentrations- und massenflussabhängige Detektoren

Die Detektoren für die Chromatographie lassen sich grob in zwei Gruppen einteilen. Bei einer Gruppe ist das Signal direkt proportional zur Konzentration des Analyten, bei der anderen Gruppe ist es proportional zum Massenfluss. Die Unterscheidung ist recht einfach. Fällt das Signal eines Detektors beim Stoppen des Eluentflusses auf Null ab, so handelt es sich um einen massenflussabhängigen Detektor. Die gebräuchlichsten Detektoren in der Ionenchromatographie (Leitfähigkeitsdetektor, photometrischer Detektor) sind konzentrationsabhängige Detektoren. Demgegenüber stellen einige «fortgeschrittene» Detektoren massenflussabhängige Detektoren dar. Immer wenn ein Zerstäubersystem integriert ist, handelt es sich dabei um einen massenflussabhängigen Detektor. Dieser Unterschied in der Charakteristik der Detektoren ist von Bedeutung, wenn es um die Optimierung der Empfindlichkeit der Applikationen geht. Massenfluss und Konzentration der Analyten lassen sich auf unterschiedliche Wege optimieren. Weiterhin hat

auch die Konstanz der Flussrate einen unterschiedlichen Einfluss auf die Richtigkeit der Ergebnisse. Hier toleriert der massenflussabhängige Detektor etwaige Unregelmäßigkeiten der Flussrate besser als der konzentrationsabhängige Detektor.

1.3 «Weniger» fortgeschrittene Detektionsmöglichkeiten in der Ionenchromatographie – «Wo drückt der Schuh?»

Die Leitfähigkeitsdetektion ist für 95 bis 99% aller Anwendungen der Ionenchromatographie sicherlich die geeignetste Detektionsart. Allerdings stösst sie bei extremen Anforderungen wie der Bestimmung von Elementspezies oder bei der extremen Spurenanalyse in schwierigen Matrices an ihre Grenzen. Ähnliches gilt, wenn keine geeigneten Eluenten für die Leitfähigkeitsdetektion mit und ohne chemische Suppression zur Verfügung stehen, d.h. beim Arbeiten bei niedrigen pH-Werten oder ähnlichem. Die Abbildung A2 verdeutlicht die enge Verknüpfung von Eluent, Trennsäule und Detektor. Nur wenn der Schnittpunkt zwischen allen drei Bereichen hinreichend gross ist, wird die Applikation tragfähig und sinnvoll sein. Ein ungeeigneter Detektor ruiniert eine ionenchromatographische Trennung genauso wie eine ungeeignete Trennsäule oder ein ungeeigneter Eluent.

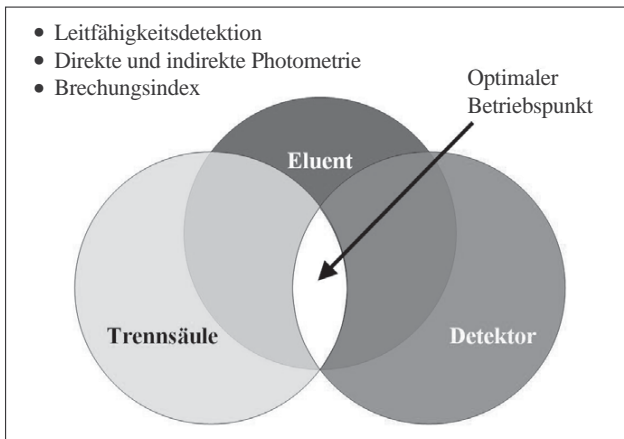


Abbildung A2: Visualisierung der engen Beziehung zwischen Trennsäule, Eluent und Detektor. Alle Komponenten müssen exakt aufeinander abgestimmt werden, um bestmögliche Resultate zu erzielen.

Die eigentliche Limitierung in der klassischen Ionenchromatographie betrifft zumeist die Selektivität der Leitfähigkeitsdetektion. Da die Leitfähigkeit einen Summenparameter der in der Lösung befindlichen Ionen darstellt, können kaum Diskriminierungen zwischen den Ionensorten vorgenommen werden. Die Unterschiede in den Äquivalentleitfähigkeiten der Probenbestandteile (inkl. Matrix) sind in der Regel viel zu gering, um analytisch ausgenutzt werden zu können. Hier hilft dann das Ausnutzen anderer unterschiedlicher chemisch-physikalischer Eigenschaften von Analyt und störenden Begleitern. Diese können sich zum Beispiel in ihrer chemischen Reaktivität unterscheiden, was bei Derivatisierungen ausgenutzt wird. Ebenfalls gebräuchlich ist die Ausnutzung elektrochemischer Eigenarten oder der Unterschiede in Molekül- bzw. Atommasse.

2. Fortgeschrittene Detektionstechniken

Die Auswahl einer geeigneten fortgeschrittenen Detektionstechnik muss anhand der Randbedingungen der Analyse und des Labors erfolgen. Es gibt für praktisch jede Fragestellung verschiedene Wege, welche zum Ziel führen können. Die Komplexität der Lösung, die notwendigen Investitionen und der Nutzen der fortgeschrittenen Detektion müssen dabei in einem vernünftigen Verhältnis zueinander stehen.

2.1 Derivatisierungen

Eine gängige Erweiterung eines Ionenchromatographen ist die Verwendung eines Derivatisierungsmoduls. Das in Abbildung A3 gezeigte Schema eines Ionenchromatographen enthält praktisch immer ein Derivatisierungsmodul. Der am häufigsten benutzte Typ ist der Suppressor für die chemische Reduzierung der Eluent-Leitfähigkeit. Mit ähnlichem Equipment lassen sich aber auch Derivatisierungen für die photometrische oder elektrochemische Detektion realisieren. Die Anforderungen an das Derivatisierungsmodul können aus dem Bereich der Flüssinjektionsanalyse adaptiert werden. Entscheidende Größen sind der Grad der Durchmischung, die entstehende Signaldispersion und die Verweilzeit im Reaktor (siehe Kapitel E).

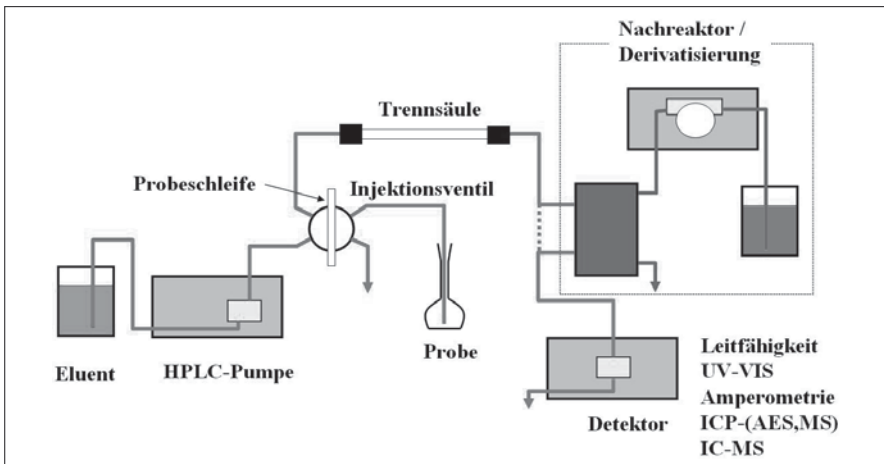


Abbildung A3: Schematischer Aufbau eines Ionenchromatographen mit integrierter Derivatisierungseinheit. Dabei ist die Derivatisierung nicht auf die Suppression der Eluent-Grundleitfähigkeit beschränkt, sondern kann komplexe Umsetzungen beinhalten.

2.1.1 Suppression

Der Siegeszug der Ionenchromatographie für die Bestimmung von Anionen ist eng mit der Lösung des Problems der Hintergrundleitfähigkeit (Eluent-Grundleitfähigkeit) verknüpft. Bei der chemischen Suppression der Hintergrundleitfähigkeit hat man die Wahl zwischen säulen- und membranbasierten Suppressoren. Letztere arbeiten kontinuierlich und haben somit bei Betrachtung der Laufzeit eine höhere Suppressionskapazität. Bei ersteren ist zwar die Suppression vollständiger, aber sie haben eine limitierte Suppressionskapazität und müssen daher regelmässig regeneriert werden.

Neben der chemischen Suppression können auch Eluenten mit niedriger Äquivalentleitfähigkeit eingesetzt werden. Hier ist ein anderes Säulen- und Eluent-Design notwendig. Ausserdem sinkt die Empfindlichkeit der Methode um ca. eine Grössenordnung.

Für die Mehrzahl der Anwendungen ist eine Suppression oder eine bestimmte Suppressionsart allerdings gar nicht zwingend notwendig, da eher die Robustheit und die Laufzeit der Analyse die entscheidenden Kriterien sind [A2].

2.1.2 Nachsäulenderivatisierung für die Bestimmung von Kationen und Anionen

Die heute gebräuchlichen photometrischen Reaktionssysteme zur kontinuierlichen Detektion multivalenter Ionen haben ihren Ursprung in den frühen Arbeiten zur Trennung von Stoffgemischen mittels Ionenaustauschs. Die einzelnen Fraktionen dieser noch diskontinuierlich detektierten Trennungen wurden mit einer Farbreagenzlösung versetzt, welche neben dem Farbreagenz noch ein geeignetes Puffersystem enthielt. Anschliessend wurde die Konzentration des Analyten photometrisch bestimmt.

Erste Untersuchungen zur Übertragbarkeit dieses Detektionsprinzips auf kontinuierliche Systeme stammen aus dem Jahr 1971. Neben apparativen Parametern wie Mischkammer, Reaktionsbedingungen und Verweilzeiten der Analyten im Detektionssystem wurden verschiedene Farbreagenzien auf deren Eignung hin untersucht. Als universell einsetzbar mit insgesamt 40 detektierbaren Kationen erwies sich dabei unter anderem das in Abbildung A4 (unten) gezeigte PAR (4-(2-Pyridylazo)-resorcinol). Leider lassen sich diese 40 Kationen nicht unter identischen Reaktionsbedingungen bestimmen. Eine interessante Erweiterung ist die Zugabe von ZnEDTA zur Umkomplexierung einiger Metallionen, die dadurch ebenfalls mittels PAR bestimmbar werden. Da das Produkt der Umkomplexierung immer freies Zn^{2+} ist, sind die Reaktionsbedingungen nunmehr für eine Vielzahl von Metallkationen praktisch identisch. In Abbildung A5 ist das Chromatogramm der Trennung von 12 Kationen mittels eines Sulfonsäureaustauschers unter Verwendung eines komplexierenden Eluenten und photometrischer Detektion nach Nachsäulenderivatisierung mit ZnEDTA-PAR dargestellt [A3]. Ein weiteres wichtiges Farbreagenz ist Arsenazo III, welches für die Bestimmung von Seltenerdelementen und einigen Actiniden eingesetzt wird.

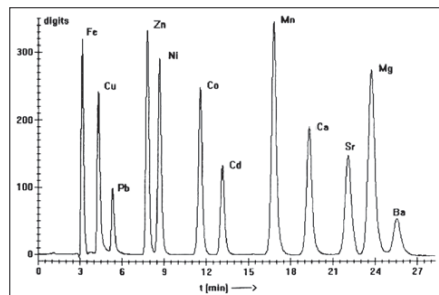
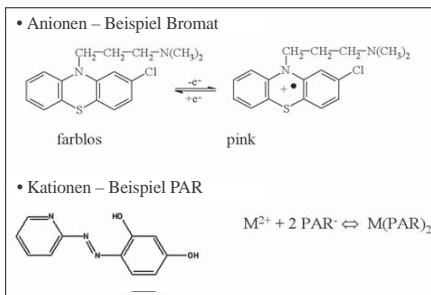


Abbildung A4: Reaktionsschema für die Umsetzung von Chlorpromazin mit Bromat (oben) bzw. 4-(2-Pyridylazo)-resorcinol (PAR) mit Metallkationen (unten).

Abbildung A5: Trennung von 12 Kationen auf einem sulfocylierten Austauscher mit Hilfe eines Weinsäure-Eluenten und photometrischer Detektion nach Nachsäulenderivatisierung mit ZnEDTA-PAR

Im Bereich der Anionenanalytik sind zumeist Insellösungen mit Reaktionssystemen für ein einziges Anion oder wenige Anionen anzutreffen. Ein Ansatz mit der Fähigkeit zur Multianion-

onen-Bestimmung stellt die Derivatisierung des Eluats mit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in saurer Lösung dar. Viele Anionen führen hierbei zu einer langwelligen Verschiebung des Absorptionsmaximums. Spezielle Umsetzungen wie die Farbagenzien für die Bromat-Analytik bedingen spezifische Eigenarten des Analyten. Beim Bromat wird dessen Oxidationskraft bei niedrigen pH-Werten als diskriminierende Eigenschaft eingesetzt. Die dann folgende, photometrisch indizierbare Reaktion kann wiederum sehr verschieden sein. Ein Beispiel ist in Abbildung A4 (oben) für die Umsetzung von Bromat mit Chlorpromazin gezeigt, bei der als Oxidationsprodukt des Chlorpromazins ein rosa gefärbtes Radikalkation entsteht. Dieses lässt sich photometrisch sehr empfindlich detektieren. Die praktische Anwendung zeigen die Abbildungen A6 bis A8, in denen sowohl der apparative Aufbau (Abbildung A6), als auch Beispielchromatogramme für eine korrespondierende Leitfähigkeits- (Abbildung A7) und UV/VIS-Detektion (Abbildung A8) dargestellt werden. Die Leitfähigkeits- und UV/VIS-Detektion kann einfach in Reihe geschaltet werden. Auf diese Weise können sowohl hohe als auch niedrige Konzentrationen der Anionen in einem Lauf bestimmt werden [A4, A5].

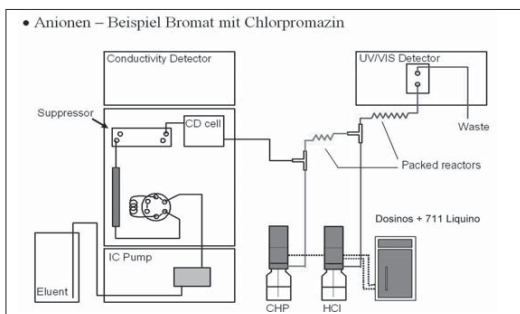


Abbildung A6: Ionenchromatograph für die gleichzeitige Bestimmung der Hauptkomponenten mittels Leitfähigkeitsdetektion und der Bromat-Spuren mittels Photometrie und Nachsäulenderivatisierung mit Chlorpromazin (CHP). Die Derivatisierung muss zweistufig erfolgen, daher eignen sich intelligente Dosiersysteme (Dosino/Liquino) hervorragend für die Reagenzzugabe.

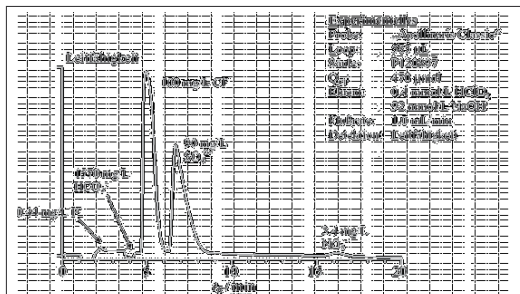


Abbildung A7: Leitfähigkeitschromatogramm eines Mineralwassers, aufgenommen mit der in Abbildung A6 gezeigten Apparatur.

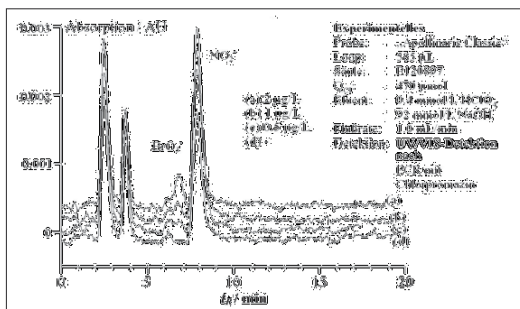


Abbildung A8: UV/VIS-Chromatogramm der Mineralwasserprobe aus Abbildung A7 nach Derivatisierung mit Chlorpromazin. Die Kurve (d) zeigt die Originalprobe, die Kurven (a) bis (c) wurden erhalten, indem man zur Originalprobe Bromatmengen entsprechend 2 µg/L, 1 µg/L und 0,5 µg/L addierte.

2.2 Elektrochemie

Fortgeschrittene Detektionstechniken auf Basis elektrochemischer Umsetzungen kämpfen in der Regel mit Problemen in der praktischen Anwendung. Der klassische amperometrische Detektor ist für eine Reihe von Analyten unschlagbar selektiv und empfindlich. Im Alltag ist er allerdings nur bei bestimmten Probengattungen hinreichend langlebig. Detektoren auf Basis potentiometrischer Sensoren haben es nicht bis in die raue Praxis geschafft. Der gepulst-amperometrische Detektor hingegen ist äusserst robust und praktisch konkurrenzlos. Er hat sich innerhalb kurzer Zeit für die Bestimmung von oxidierbaren organischen Substanzen durchgesetzt.

2.2.1 Gepulst-amperometrische Detektion

Beim klassischen amperometrischen Detektor wird zwischen einer Arbeits- und einer Referenzelektrode eine zeitlich konstante Spannung angelegt. Gelangt nun ein elektrochemisch aktiver Analyt an die Elektrodenoberfläche, dessen Halbstufenpotential so liegt, dass bei der angelegten Spannung eine Reduktion oder Oxidation abläuft, fliesst ein Strom, der das Messsignal darstellt.

Im Bereich der Ionenanalytik lassen sich, wie in Tabelle A1 aufgelistet, neben einigen Kationen (Fe^{3+} , Co^{2+}) vor allem Anionen wie Nitrit, Nitrat, Thiosulfat sowie Halogenide und Pseudohalogenide bestimmen.

Tabelle A1: Anwendungen der amperometrischen Detektion innerhalb der Ionenchromatographie

Anionen	Kationen
H_2AsO_3^-	Übergangsmetalle
$\text{N}_3^- / \text{CN}^- / \text{SCN}^-$	Metallchelate
$\text{NO}_2^- / \text{NO}_3^-$	
$\text{Br}^- / \text{BrO}_3^-$	
$\text{Cl}^- / \text{ClO}^- / \text{ClO}_2^- / \text{ClO}_3^-$	
$\text{I}^- / \text{IO}_3^-$	
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	
$\text{S}^{2-} / \text{SO}_3^{2-} / \text{S}_2\text{O}_x^{2-}$	
Zucker	
$\text{O}_2 / \text{OH}^- / \text{O}^{2-}$	

Die wichtigsten Anwendungsfälle liegen jedoch in der Analytik von Zuckern mittels Anionenchromatographie und in der klinischen Analytik. Nachteilig ist, dass selten mehr als eine oder zwei Analyt-Gattungen unter gleichen Bedingungen (Elektrode, Eluent, Potential) bestimmbar sind. Im Falle der Oxidation von Zuckern ist der Eluent sogar so entscheidend, dass bei Veränderungen des Eluent-pH-Wertes hin zu niedrigeren pH-Werten eine Nachsäulenderivatisierung mit NaOH notwendig wird. Ausser in seinen Hauptanwendungsgebieten fungiert der amperometrische Detektor oft als zusätzlicher Detektor, der einzelne Analyten selektiv und empfindlich nachweisen kann.

Obwohl der Stoffumsatz bei der Amperometrie nur etwa 10% beträgt, ist sie sehr empfindlich. Gleichzeitig begründet der Stoffumsatz auch das Hauptproblem der Amperometrie, welches in der Vergiftung der Elektrodenoberflächen besteht. Um dies zu vermeiden

wird nicht eine konstante, sondern eine zeitlich variable Spannung an die Elektroden angelegt. Ein typischer Spannungsverlauf, wie er für die Zuckeranalytik eingesetzt wird, ist in Abbildung A9 dargestellt [A6].

Die gepulst-amprometrische Detektion (PAD) nutzt in der Regel drei unterschiedliche Potentiale (Abbildung A9). Der erste Potentialschritt wird so gewählt, dass der Analyt oxidiert werden kann. Dabei scheidet er sich auf der Oberfläche ab (A1 und A2). Das zweite Potential wird positiver als das Erste gewählt, so dass die Elektrodenoberfläche vollständig oxidiert wird. Dies führt zur Desorption des Analyten (B). Anschließend wird ein negatives Potential angelegt um die Elektrodenoberfläche wieder in ihren Ausgangszustand zu überführen (C). Danach wird das Potential wieder auf das Startpotential eingestellt. Die Messzeit beginnt kurz nach Anlegen des Startpotentials (A2).

Die amprometrische Detektion ist gut für die Analyse von Analyten mit hohen pK_s -Werten geeignet, da diese aufgrund ihrer geringeren Dissoziation durch Leitfähigkeitsmessung nur schwer bestimmbar sind. Als Beispiel zeigt die Abbildung A10 die Trennung von Zuckern auf einer hochkapazitiven Anionenaustauschersäule.

Die amprometrische Messzelle ist meist mit einer Drei-Elektroden-Messzelle aufgebaut, bestehend aus einer Arbeitselektrode, einer Referenzelektrode und einer Gegenelektrode. Als Arbeitselektrode werden meist edle Metalle wie Gold, Nickel, Kupfer oder Platin verwendet. Auch Legierungen oder chemisch modifizierte Elektroden bei der Metalle in einer organischen/anorganischen Matrix oxidiert werden, finden Anwendung. An dieser Elektrode werden die elektroaktiven Spezies oxidiert oder reduziert.

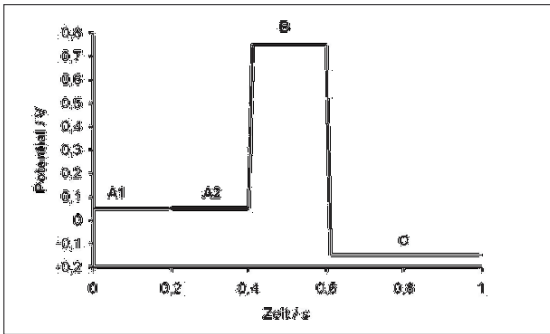


Abbildung A9: Typischer Spannungsverlauf an der Arbeitselektrode für die gepulst-amprometrische Detektion.

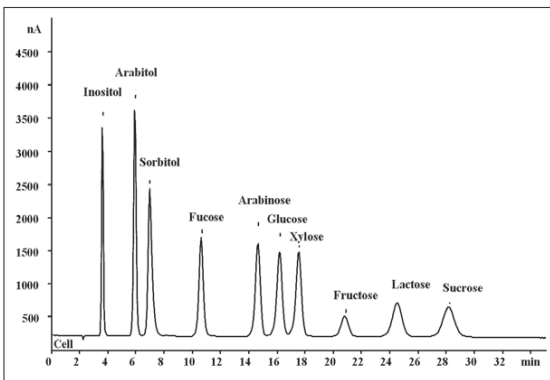


Abbildung A10: Beispielchromatogramm für die Trennung von Zuckern und Zuckeralkoholen auf einem stark basischen Anionenaustauscher mit gepulst-amprometrischer Detektion.

2.3 Mehrdimensionale Detektoren

Die Kombination der Ionenchromatographie mit mehrdimensionalen Detektoren gehört zur Kategorie der sogenannten Kopplungstechniken (englisch: hyphenated techniques), die eine Verbindung eines Trennsystems (Chromatographie oder Elektrophorese) mit einer eigenständigen Analysemethoden, zumeist spektrometrische Verfahren, darstellen. Diese Verfahren haben in den letzten Jahren deutlich an Bedeutung gewonnen. Während im Bereich der Gaschromatographie Kopplungen mit der Massenspektrometrie (GC-MS) wohl etabliert sind, bereitet die Kopplung der HPLC mit spektrometrischen Verfahren grössere technische Probleme. Für die klassische HPLC, also der Analytik von organischen Verbindungen, stehen heute Kopplungen mit der Massenspektrometrie (LC-MS), der IR-Spektroskopie (LC-FTIR) und der Kernresonanzspektroskopie (LC-NMR) zur Verfügung. Für die Ionenchromatographie (IC) finden insbesondere leistungsfähige atomspektrometrische Detektoren Verwendung. Beispiele sind die Atomemission und die Massenspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma (IC-ICP-AES, IC-ICP-MS), welche aufgrund ihrer Elementspezifität und Empfindlichkeit ausgezeichnete Leistungsdaten liefern. Daher werden solche Kopplungen trotz der vergleichsweise hohen Anschaffungskosten im Bereich der Spezies- und Ultrapurenanalytik von Elementen angewendet.

Merkmal dieser Detektoren ist, dass sie pro Zeitscheibe (Retentionszeit) mehrere Informationen liefern. Dies kann die Intensität versus Wellenlänge sein, wie beim Dioden-Array-Detektor, dem atomspektrometrischen Detektor (ICP-AES, MIP-AES etc.; MIP = Mikrowellen-induziertes Plasma) oder einem Infrarot-Detektor.

Wird die Elementmassenspektrometrie (ICP-MS) oder die Molekülmassenspektrometrie (MS) als Detektion eingesetzt, kann pro Zeitscheibe die Intensität versus Masse/Ladungsverhältnis registriert werden. Denkbar ist auch die Registrierung von Intensität versus elektrochemisches Potential beim voltammetrischen Detektor oder die Intensität versus chemische Verschiebung bei Einsatz eines NMR-Spektrometers.

Eine weitere Besonderheit der mehrdimensionalen Detektoren ist die Auswertung der Chromatogramme, welche nun ebenfalls aus mehreren Dimensionen bestehen. Die daraus resultierende Form der Datenauswertung ist unterschiedlich gut etabliert. Für die GC-MS oder die HPLC mit Dioden-Array-Detektor ist eine hohe Reife der Software zu beobachten, für Kopplungen Chromatographie-Atomspektrometrie steckt die Entwicklung noch in den Kinderschuhen.

2.3.1 Atomspektrometrie

Atomspektrometrische Detektoren basieren entweder auf der Atomemissionsspektrometrie mit einem induktiv gekoppelten Plasma als Energiequelle (ICP-AES) oder auf einem Massenspektrometer, welches die sich im Plasma der ICP befindlichen Ionen der Elemente extrahiert und analysiert (ICP-MS).

Die ICP-AES wurde bereits in den frühen 80er Jahren für Online-Kopplungen entdeckt [A7]. Die Vielfalt der Applikationen ist nach demselben Muster organisiert wie die Applikationen der Kopplung LC-ICP-MS. Das Interesse an der Kopplung LC-ICP-AES ist mit der weiteren Verbreitung der ICP-MS stark zurückgegangen [A8]. Dies liegt an der zu niedrigen Empfindlichkeit der ICP-AES, die gerade bei Problemen der Speziation in Umweltproben ungenügend ist. Die Ursache ist der einfache Ersatz der HPLC-Detektoren durch das ICP-AES. Bedingt durch das Zerstäubersystem verliert ein ICP-AES ca. 2 Größenordnungen an Empfindlichkeit gegenüber einem Photometer. Die standardmässig für die HPLC entwickelten Trennsäulen sind nur für geringe Probenaufgabevolumina konzipiert,

die zusammen mit der unvermeidlichen Signalverbreiterung während der chromatographischen Trennung eine insgesamt zu unempfindliche Detektion ergeben.

Was als genereller Vorteil für die Ionenchromatographie bleibt, ist die elementspezifische Detektion des ICP-AES, die auch in der Analyse komplexer Mischungen Rückschlüsse über die Anwesenheit und Verteilung einzelner Elemente ermöglicht. Eine wichtige Voraussetzung für einen erweiterten Einsatz der On-line-Kopplung LC-ICP-AES ist die weitere Verbreitung simultaner ICP-AES-Geräte. Moderne ICP-AES-Geräte auf Basis von Echelle-Spektrometern sind geeignete Detektoren für die Online-Kopplung. Die Informationsflut aus solchen Spektrometern ist im Vergleich zu sequentiellen Spektrometern extrem gross. Eine Softwareunterstützung für eine Ausnutzung der Informationen für transiente Messwerterfassung ist bei vielen Herstellern verfügbar.

Die Abbildung A 11 zeigt das Chromatogramm einer Trinkwasserprobe mit einem ICP-MS als Detektor. Die Signale sind anhand des m/z -Verhältnisses den einzelnen Elementen zuzuordnen. Die Speziesinformation (BrO_3^- oder Br^-) verbirgt sich in der Retentionszeit.

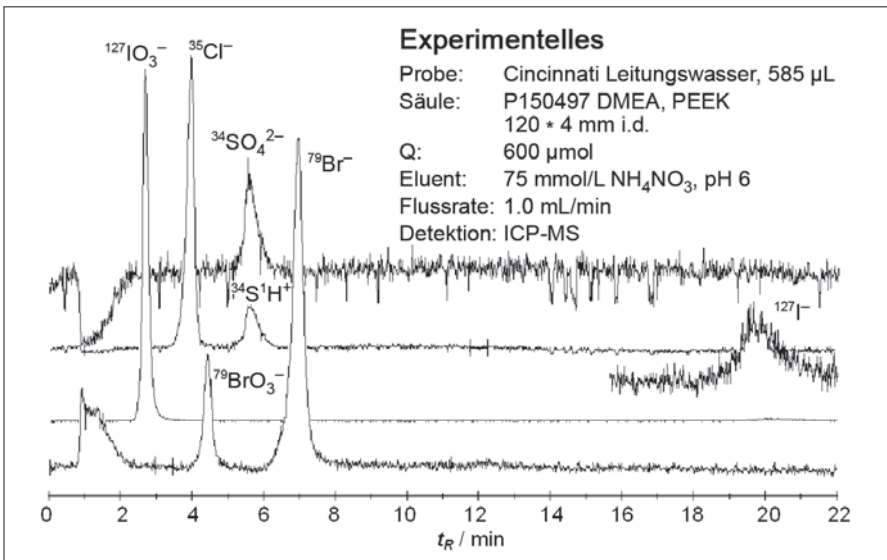


Abbildung A11: IC-ICP-MS-Chromatogramm einer Wasserprobe. Aufgezeichnet wurden Massenspuren für Schwefel (m/z 34), Chlor (m/z 35), Brom (m/z 79) und Iod (m/z 127).

Ein wichtiger Unterschied zwischen ICP-AES und ICP-MS ist die eindeutig höhere Belastbarkeit der ICP-AES in Bezug auf Art und Konzentration der Probenmatrix und der Eluenten. Entscheidender Unterschied ist der direkte Massentransport der Analyten in das Massenspektrometer des ICP-MS, das dadurch sehr viel empfindlicher auf Salzfrachten und hohe Konzentrationen geladener Teilchen reagiert. Des Weiteren verbleibt als Pluspunkt für die ICP-AES die gegenüber der ICP-MS höhere Nachweisstärke für Elemente, die in der ICP-MS massiven Interferenzen unterliegen oder die nur geringe Ionisierungsausbeuten ergeben. Für die ICP-AES sind lediglich die Atomisierung und Anregung entscheidend. Als Beispiele seien Elemente wie Be, K, Ca und Fe genannt.

2.3.2 Molekülmassenspektrometrie

Die Molekülmassenspektrometrie, deren prinzipieller Aufbau in Abbildung A12 gezeigt wird, war lange Zeit nicht kompatibel zur Flüssigchromatographie. Hauptgrund hierfür waren Probleme bei der Überführung einer Flüssigkeit in das Hochvakuum eines Massenspektrometers. Beim spontanen Verdampfen der Flüssigkeit entstehen grosse Gasvolumina, mit denen die Vakuumsysteme überfordert waren. Weiterhin interessiert bei einer Kopplung mit der Chromatographie nur ein sehr geringer Anteil der einzubringenden Flüssigkeit, nämlich der Analyt. Die Unterscheidung zwischen Analyt und Eluent gelingt bei der Gaschromatographie relativ einfach mit Hilfe von Momentumseparatoren, in der Flüssigchromatographie setzt man hierzu auf Techniken, die den Analyten gezielt ionisieren, ohne dabei auch den Eluent zu ionisieren. Dies gelingt für die Umkehrphasenchromatographie wiederum erheblich einfacher als für die Ionenchromatographie. Der Durchbruch für die Anbindung von Molekülmassenspektrometern an Ionenchromatographen stellt die Entwicklung der Elektrosprayionisation (ESI) dar. Mit Hilfe der ESI und ihrer Derivate wie APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionisation) oder Ionspray lassen sich heutzutage ionische Analyte gut in Massenspektrometer überführen.

Aus den aufgezeichneten Massenspektren lassen sich Informationen über die Molekülmasse und Molekülsubstrukturen (Fragmentierungsmuster) erhalten. Hochauflösende Massenspektrometer (FT-ICR-MS) lassen auch eine Bestimmung der Summenformel aus dem Molekülionen-Peak zu. Die Häufigkeit bzw. Intensität einzelner Fragmente lässt sich zur quantitativen Analyse nutzen.

Während die LC-MS-Kopplung mittlerweile gut etabliert ist, steckt die IC-MS noch in den Kinderschuhen. Probleme sind eine stark eingeschränkte Eluentwahl (zumeist auf chemische Suppression angewiesen) durch Störungen in der Ionenquelle, sowie extreme Empfindlichkeitsunterschiede je nach Analyt und Betriebsmodus. Auf der Habenseite ist eine bemerkenswert hohe Selektivität durch Registrierung des M^+ bzw. M^- -Signals und eine in günstigen Fällen hohe Empfindlichkeit zu nennen.

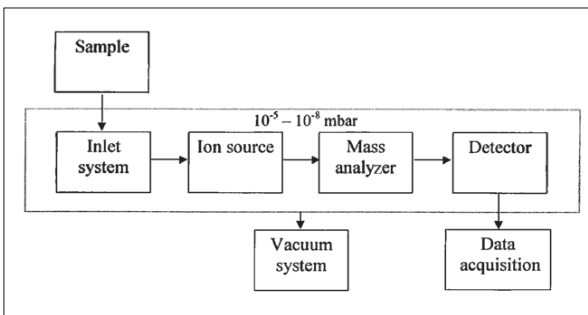


Abbildung A12: Prinzipieller Aufbau eines Massenspektrometers. Die entscheidenden Entwicklungen zur Nutzung eines massenspektrometrischen Detektors in der Ionenchromatographie betreffen das Probeneinlasssystem.

2.3.3 UV/VIS-Dioden-Array-Dektoren

Ein mehrdimensionaler Detektor mit recht eingeschränkter Einsetzbarkeit in der Ionenchromatographie ist der Dioden-Array-Detektor. Er erlaubt die simultane Aufzeichnung des Absorptionsverlaufes für eine Vielzahl von Wellenlängen. Diese Information kann zum Beispiel zur Überprüfung der Peakreinheit eingesetzt werden. In der Tabelle A2 sind die Absorptionsmaxima einiger Analyten aufgeführt. Daneben ist der Dioden-Array-Detektor

auch hilfreich bei Nachsäulenderivatisierungen mit photometrischer Detektion. Liegen hier die Absorptionsmaxima von Edukt (photometrisches Reagenz) und Produkt (Umsetzungsprodukt des Analyten) im Beobachtungsfenster, so kann die Mehrwellendetektion zur Verringerung des reaktorbasierenden Rauschanteils genutzt werden. Besonders erfolgreich wurde diese Strategie für PAR-basierende Systeme angewendet.

Tabelle A2: Anwendungsmöglichkeiten der photometrischen Detektion in der Ionenchromatographie

Analyt	λ_{max}
F ⁻	<< 190 nm
CH ₃ COO ⁻	≤ 190 nm
Cl ⁻	≤ 190 nm
NO ₂ ⁻	210 nm
BrO ₃ ⁻	195 nm
Br ⁻	214 nm
NO ₃ ⁻	214 nm
SO ₄ ²⁻	≤ 190 nm
HPO ₄ ²⁻	≤ 190 nm
Anionen nach PCR	> 300 nm
Kationen nach PCR	> 300 nm

2.3.4 NMR, IR ...

Die Verknüpfung der Ionenchromatographie mit strukturaufklärenden spektroskopischen Techniken wie der Infrarot- oder der NMR-Spektroskopie ist bislang noch nicht realisiert worden. Gründe hierfür sind der Mangel an geeigneten Applikationen oder die fehlende Empfindlichkeit der Kombinationen. Interessante Anwendungen für die Verknüpfung von NMR und IC liegen im Bereich der Speziesanalytik, wenn es sich um die Identifizierung bislang unbekannter Spezies handelt. Ähnliches gilt im Bereich der Umweltchemie, wo in komplexen Proben immer noch ein hoher Bedarf für strukturaufklärende Analysemethoden besteht.

3. Schlussfolgerungen

Der Ionenaustausch als chemische Reaktion schränkt die Eluentwahl für unselektive Detektoren deutlich ein, da die Elution nur durch gleichionische Verdrängung oder in günstigen Fällen (wie bei Kationen) durch Komplexbildung gelingt. Die verschiedenen Detektoren schränken die Eluentwahl jeweils mehr oder weniger deutlich ein und der Kompromissbereich wird sehr eng. Die Einsatzgebiete der einzelnen Detektoren in der Ionenchromatographie sind in Tabelle A3 aufgezeigt.

Bei der Ionenchromatographie mit Leitfähigkeitsdetektion fällt es den meisten Anwendern nicht mehr auf, aber der Detektor bestimmt ganz wesentlich die Wahl des Eluenten. Das heisst, dass bei alternativen Detektionstechniken die gesamte Ionenchroma-

tographie-Applikation angepasst werden sollte. Dies umfasst die Trennsäule und deren Dimensionierung, den Eluenten und natürlich auch den Detektor. Die Wahl des Eluenten wird dabei dominiert von den Randbedingungen des Detektors.

Die «fortgeschrittenen Detektionstechniken» erweitern die Ionenchromatographie in den Punkten Empfindlichkeit, Selektivität und Informationsgehalt und sind willkommene Alternativen für Problemfälle. Mit ihnen können völlig neue Fragestellungen wie die Elementspeziesanalyse mit Hilfe der Ionenchromatographie angegangen werden.

Tabelle A3: Einsatz der unterschiedlichen Standard- bzw. fortgeschrittenen Detektoren in der Ionenchromatographie

Ausführungsform	direkt	indirekt	nach Derivatisierung
Leitfähigkeit	A / K	A / K	CO ₂ -Suppressor
Photometrie (UV/VIS)	A	A / K	A / K
Fluorimetrie	-	K	K
Amperometrie	A / (K)	-	K
Atom-spektrometrie	A / K	-	-
Massenspektrometrie	A / K	-	denkbar

A = Anionenchromatographie

K = Kationenchromatographie

4. Literatur

- [A1] P.R. Haddad, P.E. Jackson, «Ion Chromatography – Principles and applications», Journal of Chromatography Library, Vol. 46, 1990, Elsevier
- [A2] C. Eith, M. Kolb, A. Seubert, K.H. Viehweger, «Praktikum der Ionenchromatographie», Metrohm-Monographie 8.792.5001, Herisau (2001)
- [A3] A. Klingenberg, A. Seubert, J. Chromatogr. A 804 (1998) 63–68
- [A4] G. Schminke, A. Seubert, J. Chromatogr. A 890 (2000) 295–301
- [A5] G. Schminke, A. Seubert, Fresenius J. Anal. Chem. 366 (2000) 387–391
- [A6] A. Grimm, «Untersuchungen zur Trennung von Zuckern mittels Anionenchromatographie und elektrochemischer Detektion», Diplomarbeit Universität Marburg, 2002
- [A7] L. Ebdon, S. Hill, R.W. Ward, Analyst 112 (1987) 1–16
- [A8] A. Seubert, Trends Anal. Chem. 20 (2001) 274–287

B) IC-MS-Kopplung – Grundlagen, Konzept und Anwendungen

Dr. Andrea Wille

Metrohm AG, Abteilung Marketing Ionenchromatographie,
Ionenstrasse, CH-9100 Herisau, Schweiz

Email: aw@metrohm.com

Inhalt

1.	Einleitung	26
2.	Das Ionenchromatographie-System	26
3.	Die MS-Detektion	26
4.	Die IC-MS-Kopplung	28
5.	Applikationen mit IC-MS-Kopplung	29
5.1	Oxohalogenid-Analyse in Trinkwasser	29
5.2	Perchloratbestimmung in Trinkwasser	30
5.3	Nitrat-Analyse als Sprengstoffscreening	32
5.4	Bestimmung von Phosphat und organischen Säuren in Proben der petrochemischen Industrie	33
5.5	Analyse von Amininen	35
5.6	Zuckeranalyse mittels IC-MS-Kopplung	36
6.	Fazit	37
7.	Literatur	37

1. Einleitung

Die IC-MS-Kopplung ist ein modernes Bestimmungsverfahren zur qualitativen und quantitativen Analyse. Der Ionenchromatograph (IC) ist dabei für die Trennung der chemisch ähnlichen Analyten zuständig. Anschliessend erfolgt die Detektion mittels eines Massenspektrometers (MS). Es können sowohl ionische Substanzen (Anionen und Kationen) als auch polare Substanzen (z.B. organische Säuren oder Zucker) mit diesem sehr empfindlichen Detektionssystem bestimmt werden. In jedem Fall erfolgt die MS-Detektion als Ion oder Molekülion in Abhängigkeit vom Masse-Ladungs-Verhältnis (m/z).

Die IC-MS-Kopplung findet dann Anwendung, wenn die Selektivität oder die Empfindlichkeit gesteigert werden soll. Die Analyse mittels MS-Detektor (MSD) zeichnet sich ebenfalls durch einen sehr geringen Matrixeinfluss aus und eignet sich somit hervorragend bei Koelutionen, Eluent-Interferenzen oder Beeinflussung der Analyse durch die Probenmatrix. Der MSD stellt damit eine echte Alternative zu den herkömmlichen IC-Detektoren, wie Leitfähigkeits-, elektrochemische oder UV/VIS-Detektoren dar. Durch den Einsatz der IC-MS-Kopplung wird die direkte qualitative Analyse der Spezies möglich. Das Masse-Ladungs-Verhältnis dient dabei zur Peak-Identifizierung und Aufklärung von Molekülstrukturen.

Auf dem Gebiet der Kopplungsverfahren der Ionenchromatographie mit der MS- und der ICP-MS-Detektion arbeitet die Firma Metrohm eng mit der Firma Agilent zusammen. Im Falle der IC-MS-Kopplung wird ein vollautomatisiertes Advanced Modular IC-System (Metrohm) über ein Elektrospray-Ionisationsmodul (Agilent) mit einem hochauflösenden MS-Detektor (Agilent) verbunden. Die Trennung der Substanzen mittels Ionenchromatographie vor der MS-Detektion verbessert die Empfindlichkeit signifikant und minimiert gleichzeitig Matrixeinflüsse. Somit wird die Interpretation der Ergebnisse vereinfacht. Es können Dimer- und Adduktmuster besser erkannt und zur Identifizierung der Substanzen genutzt werden.

2. Das Ionenchromatographie-System

Im IC-MS-System findet ein leistungsstarker Ionenchromatograph von Metrohm Verwendung, welcher standardmässig aus einer Hochdruckpumpe, einem Injektionsventil, einer Trennsäule und einem Leitfähigkeitsdetektor besteht. Zusätzlich wird in der Anionenchromatographie ein chemischer Suppressor zur Unterdrückung des Hintergrundsignals im Leitfähigkeitsdetektor und zur Reduzierung der Salzfracht des Eluenten verwendet. Dieser Suppressor kann zum Beispiel ein «Microcapillary Packed Bed»-Suppressor wie das Metrohm-Suppressor-Modul II «MSM II» sein (siehe Kapitel C). Er zeichnet sich neben seiner Druckstabilität besonders durch seine völlige Lösungsmittelbeständigkeit aus. Zur IC-MS-Kopplung wird der Detektorauslass direkt mit dem Einlassfilter des MS-Detektors verbunden. Optional lässt sich ein T-Stück mit Mischkapillare dazwischenschalten, welches zur Zumischung eines weiteren Reagens genutzt werden kann (Additionsoption). Dadurch lässt sich beispielsweise der pH-Wert oder der Anteil an leicht verdampfbaren organischen Lösungsmitteln nach der Auftrennung der Analyten verändern.

3. Die MS-Detektion

Ein Massenspektrometer ist prinzipiell aus Ionenquelle, Ionenoptik, Massenfilter und Detektor aufgebaut. Die Ionenquelle dient zur Überführung des IC-Eluats in das Massenspektrometer. Dabei wird bei Normaldruck der flüssige Eluent mit den Analyten in die

Gasphase überführt und gegebenenfalls Ionen erzeugt. Die Analyten müssen thermisch stabil und der Eluent ohne Salzablagerung verdampfbar sein. Die Salzfracht des Eluenten kann je nach Applikation durch chemische Suppression oder durch Verwendung von thermisch instabilen Eluentkomponenten verringert werden. Die Verdampfbarkeit von wässrigen Eluenten kann durch Zusatz von organischen Modifiern, wie Acetonitril oder Methanol, verbessert werden. In der Flüssigchromatographie mit MS-Detektion (LC-MS) können verschiedene Ionenquellen eingesetzt werden:

- Elektrospray-Ionisation (ESI)
- Chemische Ionisation (APCI)
- Photochemische Ionisation (APPI)

Ihr Einsatzgebiet ist abhängig von der Polarität der Analyten, der Flussrate der Chromatographie und der zu bestimmenden Molekularmasse. Bei der IC-MS-Kopplung wird ausschliesslich die Elektrospray-Ionisation eingesetzt. Abbildung B1 zeigt schematisch die Funktionsweise der Elektrospray-Ionisation. Eluent und Probe werden mit pneumatischer Unterstützung von Stickstoff zerstäubt. Der Eluent verdampft aus den sich bildenden Tröpfchen und es kommt zur Aufkonzentrierung des Analyten. Wenn eine Ladungsdichte von 10^8 V/cm^3 (Raleigh-Limit) in den Tröpfchen überschritten wird, kommt es durch Coulomb-Explosion zur Bildung von noch kleineren Tröpfchen. So werden, unter dem Einfluss der elektrostatischen Bedingungen in der Kammer des ESI, die Probenionen desolvatisiert und anschliessend desorbiert. Aufgrund des Spannungs- und Unterdruckgradienten gelangen sie anschliessend in die Kapillare, die der Startpunkt der Ionenoptik ist.

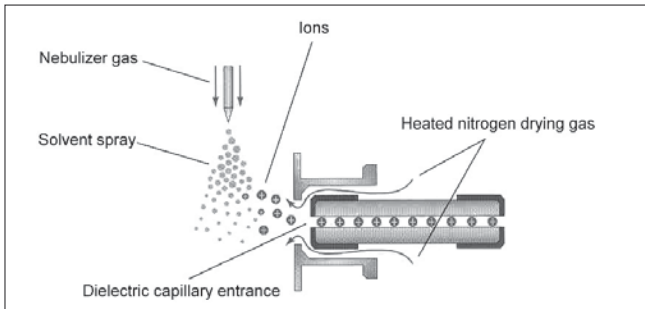


Abbildung B1: Schematische Funktionsweise der Elektrospray-Ionisation [B1]

Die Elektrospray-Ionisation ist eine sehr schonende Ionisationsmethode. Sie zeigt die beste Empfindlichkeit in der LC-MS. Im Gegensatz zu anderen Ionisationsmethoden können mit der ESI auch mehrfach geladene Ionen in die Gasphase überführt werden. Weitere Vorteile der Elektrospray-Ionisation sind ihre Robustheit, die einfache Handhabung und Wartung sowie ihr grosser Einsatzbereich für polare und ionische Substanzen jeglichen Molekularmassenbereichs.

Da bei der ESI kein Ladungstransfer stattfindet, muss der Analyt bereits vor dem Eintritt in die Ionenquelle als Ion vorliegen. Folglich hat die Chemie des Eluats einen entscheidenden Einfluss auf den Ionisationsprozess. Der pH-Wert des Eluats bestimmt den Dissoziationsgrad des Analyten. Durch Variation des pH-Wertes im Eluat kann es zu einer vermehrten Ionenbildung kommen, wodurch eine erhebliche Steigerung der Empfindlichkeit erreicht wird. Im Gegensatz zum Leitfähigkeitsdetektor ist der MS-Detektor ein

massenflussabhängiger Detektor. Die Flussrate hat somit einen Einfluss auf die Empfindlichkeit des Signals. Mit der ESI sollten Flussraten kleiner 1,0 mL/min benutzt werden. Zugunsten der Empfindlichkeit des Detektors empfiehlt es sich, die Flussrate so niedrig wie möglich zu wählen.

In der Ionenoptik erfolgen die Fokussierung des Ionenstrahls und die Abtrennung nicht geladener Teilchen. Die Ionen wandern aufgrund eines Spannungs- und Unterdruckgradienten durch die Kapillare, passieren die Fragmentierungszone (CID) und den Skimmer und gelangen schliesslich durch den Oktopol zu den Eintrittslinsen des Massenfilters. Der Grad der Fragmentierung des Analyten kann über die Fragmentierungsspannung aktiv beeinflusst werden. Durch Kollision mit Stickstoffmolekülen kommt es auch zur molekularen Aufspaltung der Ionen.

Der Massenfilter hat die Aufgabe die Analyten nach ihrem Masse-Ladungs-Verhältnis zu trennen. In der LC-MS werden verschiedene Typen von Massefiltern eingesetzt. Der Quadrupol ist am weitesten verbreitet. Da er die Bedürfnisse der IC-MS-Analytik mit seiner Robustheit und Genauigkeit voll erfüllt, findet er in der IC-MS-Kopplung Anwendung. Alternative Massenfilter sind in Time-of-Flight- (TOF) oder Ionenfallen-MS-Detektoren eingesetzt. Der Quadrupol ist aus vier parallel verlaufenden Metallstäben aufgebaut, die im Quadrat angeordnet sind. An den sich gegenüberliegenden Stäben liegt eine Spannung an, die aus einem Gleichspannungs- und einem hochfrequenten Wechselspannungsanteil besteht. Die Ionen beschreiben deshalb im Raum zwischen den Stäben eine oszillierende Bahn. Ob diese Bahn stabil ist oder die Ionen an die Wände des Quadrupols geschleudert werden, hängt von ihrem m/z -Verhältnis und den gewählten Einstellungen der Gleich- und Wechselspannung ab. Dabei ist das m/z -Verhältnis eines Ions proportional zur Amplitude der Wechselspannung.

Der sich anschliessende Detektor hat die Aufgabe die Häufigkeit der den Massenfilter passierenden Ionen zu zählen. Es wird ein Elektronenvervielfacher verwendet. Der resultierende Strom ist damit proportional zur Ionenkonzentration.

4. Die IC-MS-Kopplung

Die IC-MS-Kopplung findet in vielen Bereichen Anwendung. Sie wird häufig eingesetzt, wenn äusserst empfindlich und sehr selektiv detektiert werden soll. Diese Vorteile der IC-MS-Kopplung kommen in der Trinkwasseranalytik (z.B. bei der Bestimmung von Perchlorat) oder der Analyse von Halogenessigsäuren zum Tragen. Weitere Applikationsfelder sind die klinische und biochemische Forschung (Bestimmung von organischen Säuren, Aminen oder Zuckern), die Pharmaindustrie (Peak-Identifizierung und Reinheitsuntersuchungen), die petrochemische Industrie (Bestimmung von Indikatorsubstanzen) sowie die Lebensmittelindustrie, die Galvanik, die Naturstoffanalytik oder die Umweltanalytik. Typische Nachweisgrenzen von ionischen Analyten liegen bei Verwendung der IC-MS-Kopplung im ng/L-Bereich. Damit ist die Empfindlichkeit gegenüber herkömmlichen IC-Detektoren erheblich grösser. Für die im Folgenden beschriebenen Applikationen wurde ein vollautomatisiertes Advanced Modular IC-System (Metrohm) in Kombination mit einem Single-Quadrupol-MS-Detektor (Agilent) eingesetzt. Der MSD kann im m/z -Bereich von 2 bis 3000 arbeiten. Durch seine multiple Signalaufnahmefunktion können sowohl spezifische Massen als auch Massenbereiche für Anionen und Kationen detektiert werden. Der MSD wurde durch ein Elektrospray-Ionisationsmodul (Agilent) ergänzt. Aufgrund des orthogonalen Designs des Elektrospray-Ionisationsmoduls ist die Ionisation besonders robust und der Einfluss auf das Hintergrundsignal durch Matrixeffekte minimiert.

Für die IC-MS-Kopplung steht eine gemeinsame Softwarelösung zur Verfügung, welche besonders die einfache Bedienung und Benutzerfreundlichkeit in den Vordergrund stellt. So arbeitet der Benutzer ausschliesslich mit der ChemStation-Software (Agilent), die ICNet-Chromatographie-Software (Metrohm) läuft dabei nur im Hintergrund. In ChemStation werden die MS-Methode und die Proben-tabelle mit allen Informationen zu den Injektionen erstellt. ChemStation kann das IC-System kontrollieren, die Messdatenerfassung starten (Leitfähigkeit und MS), die IC- und MS-Signale aufzeichnen sowie die komplette Datenauswertung mit Reporterstellung durchführen.

Die IC-MS-Kopplung liefert eine Vielzahl an verschiedenen auswertbaren Informationen. Seitens der IC stehen sowohl die Retentionszeit als auch der quantitative Response der Leitfähigkeitsdetektion zur Verfügung. Die MS-Detektion kann in unterschiedlichen Modi betrieben werden. Im «Selected Ion Monitoring»-Modus (SIM) werden Informationen über spezifische Massen erhalten (Retentionszeit, quantitativer Response). Dabei zeichnet sich dieser Modus durch eine sehr hohe Sensitivität und Selektivität aus und wird zur quantitativen Analytik genutzt. Im Scan-Modus wird ein Bereich von Massen (m/z) detektiert. Es stehen Informationen über Retentionszeiten, Massenspektren zu einem Zeitpunkt oder über einen Zeitraum sowie die Verteilung ausgewählter Massen im Chromatogramm zur Verfügung. Der Scan-Modus wird zur qualitativen Analytik eingesetzt. Mit der Bandbreite des zu detektierenden Massenbereichs müssen jedoch Abstriche in der Empfindlichkeit hingenommen werden.

Die Interpretation der Massenspektren gestaltet sich im Falle von kleinen Molekülen einfach. Mit zunehmender Molekülgrösse steigt aber die Vielzahl von möglichen Verbindungen, die ein bestimmtes Masse-Ladungs-Verhältnis aufweisen. Zur Peak-Identifizierung tragen daher verschiedene Informationen aus den erhaltenen IC-MS-Chromatogrammen bei. Neben dem Masse-Ladungs-Verhältnis des Hauptpeaks können die Resultate der Leitfähigkeitsdetektion, die Massenverteilung im MS-Chromatogramm, Isotopenverteilungen, Muster von Molekülfragmenten, Addukt- und Oligomerbildung und Massendefekte zur Peak-Identifizierung herangezogen werden.

5. Applikationen mit IC-MS-Kopplung

5.1 Oxohalogenid-Analyse in Trinkwasser

Neben den Standardanionen werden in Trinkwasser die Oxohalogenide analysiert. Hauptsächlich die Bestimmung von Bromat in Trink- und Mineralwässern hat in den letzten Jahren auf Grund seiner potentiell krebserregenden Wirkung erheblich zugenommen. Während der Desinfektion der Wässer (z.B. mittels Ozonisierung) entsteht das Bromat durch Oxidation von Bromidspuren. Die gesetzlich festgelegten Grenzwerte sind international unterschiedlich. Die deutsche Trinkwasserverordnung schreibt übergangsweise einen Grenzwert von 25 $\mu\text{g/L}$ vor, der ab 2008 auf 10 $\mu\text{g/L}$ herabgesetzt wird [B2]. Einer ähnlichen Problematik unterliegt die Aufbereitung von Mineralwässern. Seit 01.07.2004 gilt laut Mineral- und Tafelwasserverordnung hier ein Grenzwert von 3 $\mu\text{g/L}$ [B3].

Durch IC-MS-Kopplung kann das in Abbildung B2 dargestellte MS-Chromatogramm erhalten werden, in welchem neben anderen Anionen auch das Bromat mit der Masse 127 gezeigt wird. Ein Methodenvergleich im Spurenbereich (Tabelle B1) zeigt, dass die IC-MS-Kopplung zu einer erheblichen Steigerung der Empfindlichkeit gegenüber anderen IC-Detektionssystemen führt. Weiterhin bietet sie die Möglichkeit, neben den Oxohalogeniden auch die Haupt- und Nebenkomponenten der Wässer in einem chromatographischen Lauf zu bestimmen.

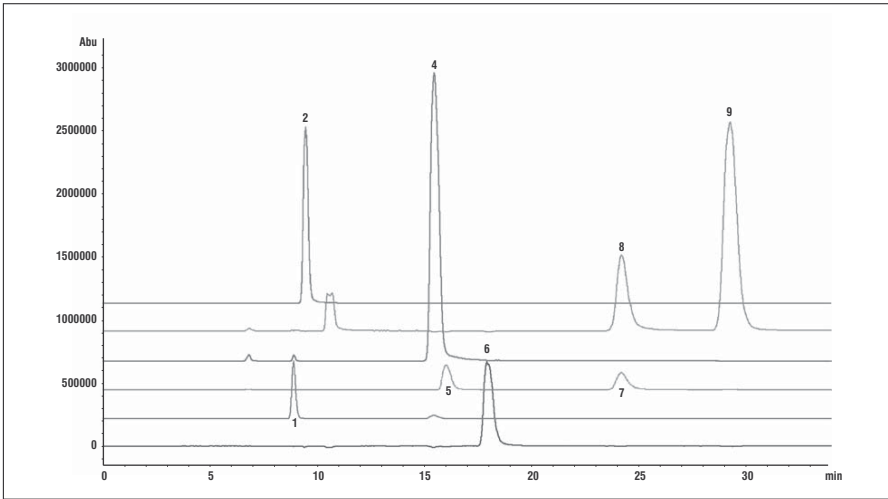


Abbildung B2: MS-Chromatogramm eines 10 mg/L Standards der Standardanionen und Oxohalogenide

Trennsäule: Metrosep A Supp 5 – 250; Eluent: 3,2 mmol/L Na_2CO_3 + 1,0 mmol/L NaHCO_3 ; Flussrate: 0,7 mL/min; ESI: 13 L/min N_2 , 350 °C; MSD: SIM neg., Fragmentor: 70 V

Peak 1: Chlorit (67 m/z), Peak 2: Bromat (127 m/z), Peak 4: Chlorat (83 m/z), Peak 5: Bromid (79 m/z), Peak 6: Nitrat (62 m/z), Peak 7: Phosphat (79 m/z), Peak 8: Phosphat (97 m/z), Peak 9: Sulfat (97 m/z)

Tabelle B1: Nachweisgrenzen nach DIN 32 645 verschiedener Bromatbestimmungsmethoden [B4]

	Injektions-	NWG in	NWG in Trink-
	volumen	Reinstwasser	wassermatrix*
	µL	µg/L	µg/L
direkte Leitfähigkeitsdetektion	100	0,13	0,39
IC-MS-Kopplung mit MS-Detektion	100	0,0064	0,0067
Nachsäulenderivatisierung mit VIS-Detektion (o-Dianisidin)	100	0,21	0,64
Nachsäulenderivatisierung mit UV-Detektion (Triolidid)	1000	0,032	0,066

* Trinkwassermatrix: 100 mg/L Chlorid, Carbonat, Sulfat

5.2 Perchloratbestimmung in Trinkwasser

Perchlorat wird als Oxidationsmittel in Raketentreibstoffen, in Sprengstoffen und in der Galvanikindustrie eingesetzt. Untersuchungen haben gezeigt, dass sich Perchlorat u.a. in Wasser anreichert. So konnten zum Beispiel aufgrund von zahlreichen Raketentestflügen Perchloratkontaminationen in Oberflächenwässern der US-Bundesstaaten Kalifornien,

Nevada und Arizona nachgewiesen werden [B5]. Die Auswirkungen des Perchlorats auf den Menschen sind noch nicht ausreichend bekannt. Sicher ist jedoch, dass Perchlorat die Iodaufnahme in der Schilddrüse hemmt. Der Bestimmung des Perchlorats kommt daher eine grosse Bedeutung zu.

Die Analyse ist in verschiedenen internationalen Methoden festgelegt. So wird in der EPA-Methode 332.0 die Bestimmung des Perchlorats mittels IC-MS-Kopplung beschrieben [B6]. Die Nachweisgrenzen wurden mit $0,02 \mu\text{g/L}$ publiziert. Durch den Einsatz der IC-MS-Kopplung können Matrixeinflüsse entscheidend reduziert werden. In der EPA-Methode 314.0 ist dagegen die Perchloratbestimmung mit einem reinen IC-System dokumentiert [B7]. Mit der Zunahme von Chlorid, Carbonat und Sulfat in der Probenmatrix wird die Perchloratanalyse mittels Leitfähigkeitsdetektion schwieriger. Trotzdem können mit dieser Methode noch bis zu $0,5 \mu\text{g/L}$ Perchlorat sicher in 1 g/L Chlorid bestimmt werden [B8].

Das Perchlorat liefert zwei Hauptsignale im Massenspektrum. Aufgrund des Isotopenverhältnisses des Chlors liegt Perchlorat als m/z 99 (74,8%) und m/z 101 (25,2%) vor. In Abbildung B3 ist die Analyse eines Grundwassers anhand der SIM-Spur m/z 99 gezeigt. Das Chromatogramm der mit $1 \mu\text{g/L}$ Perchlorat aufgestockten Probe wird ebenfalls dargestellt. Die Wiederfindung des Perchlorats in der aufgestockten Lösung entspricht dem idealen Wert von 100%. Typischerweise liegen die Wiederfindungsraten im Bereich von 90 – 105%, wenn ein Konzentrationsbereich kleiner $1 \mu\text{g/L}$ betrachtet wird [B5]. Die Kalibrierung ist, wie in Abbildung B4 gezeigt, in einem weiten Bereich linear.

Pflanzen können Perchlorat aus kontaminiertem Oberflächenwasser und perchlorathaltigen Düngemittel akkumulieren. Daher wird Perchlorat auch in Gemüse und anderen pflanzlichen Agrarprodukten, mit Hilfe der IC-MS-Kopplung als Analysenmethode, bestimmt [B9].

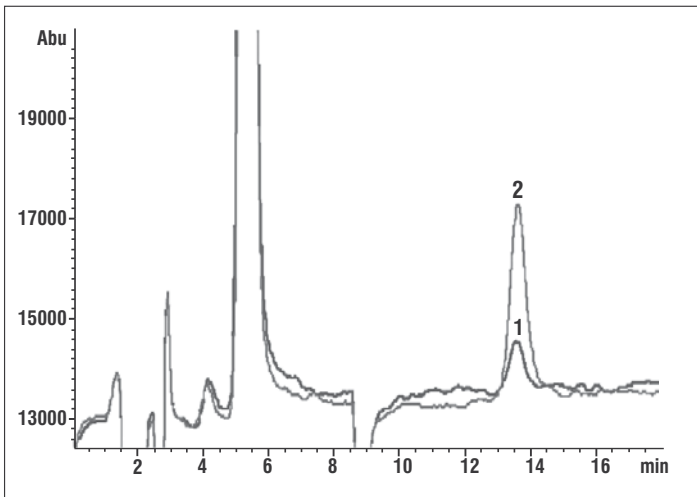


Abbildung B3: MS-Chromatogramm eines Grundwassers

Trennsäule: Metrosep A Supp 5 – 100; Eluent: $30 \text{ mmol/L NaOH} + 30\% \text{ Methanol}$; Flussrate: $0,8 \text{ mL/min}$;
ESI: 10 L/min N_2 , $320 \text{ }^\circ\text{C}$; MSD: SIM neg., Fragmentor: 140 V

Peak 1: Grundwasser (unverändert): $0,35 \mu\text{g/L}$ Perchlorat (99 m/z), Peak 2: mit $1 \mu\text{g/L}$ Perchlorat aufgestocktes Grundwasser: $1,35 \mu\text{g/L}$ Perchlorat (99 m/z)

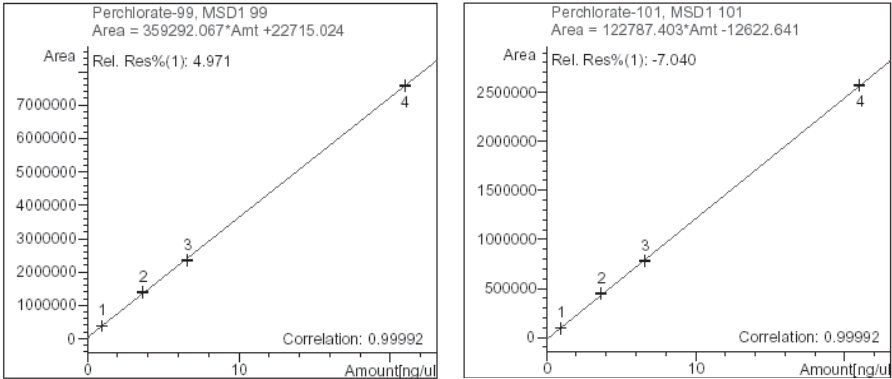


Abbildung B4: Perchlorat-Kalibrierung mittels der Massen-Ladungs-Verhältnisse m/z 99 und 101

5.3 Nitrat-Analyse als Sprengstoffscreening

Die Gefahr von terroristischen Anschlägen ist in den letzten Jahren gestiegen. Besonders der Einsatz von Sprengstoffen im öffentlichen Transportwesen kann zu Katastrophen führen. Daher wird zum Beispiel an Flughäfen versucht, durch Gepäck- und Personenkontrollen das Risiko zu minimieren. Die IC-MS-Kopplung ist eine mögliche Analyse-methode um mittels Nitrat-Screening Sprengstoff in verschiedenen Materialien zu detektieren. Es wurden Untersuchungen mit Handwischtüchern, Wellpappe und anderen Verpackungsmaterialien durchgeführt [B10] (Abbildung B5), welche eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse der Leitfähigkeits- und MS-Detektion zeigten (Tabelle B2). Die IC-MS-Kopplung bietet den Vorteil der eindeutigen Peak-Identifizierung.

In der Analytik mittels IC-MS-Kopplung kann auch mit internen Standards gearbeitet werden. Dazu werden die gleichen Analyten eingesetzt, nur sind diese mit natürlich selten vorkommenden Isotopen, beispielsweise ^{18}O , dotiert. Zur Analyse des Nitrats wird dann ein mit ^{18}O angereichertes Nitrat als interner Standard benutzt.

Tabelle B2: Vergleich von Nitratkonzentrationen in kontaminierten und kontaminationsfreien Materialien mittels Leitfähigkeits- und MS-Detektion [B10]

	Leitfähigkeitsdetektion	MS-Detektion
	Nitrat in mg/L	Nitrat in mg/L
Kontaminierte Handwischtücher	11,39	11,57
Kontaminationsfreie Handwischtücher	0,41	0,44
Kontaminierte Wellpappe	69,80	69,90
Kontaminationsfreie Wellpappe	0,20	0,21

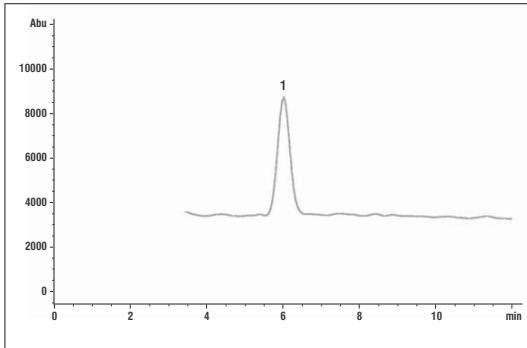


Abbildung B5: MS-Chromatogramm eines Handwischschwammes

Trennsäule: Metrosep A Supp 5 – 100;
 Eluent: 3,2 mmol/L Na_2CO_3 + 1,0 mmol/L NaHCO_3 + 5% Acetonitril;
 Flussrate: 0,7 mL/min;
 ESI: 10 L/min N_2 , 300 °C;
 MSD: SIM neg.,
 Fragmentor: 100 V

Peak 1: 11,6 mg/L Nitrat (62 m/z)

5.4 Bestimmung von Phosphat und organischen Säuren in Proben der petrochemischen Industrie

In der Erdölindustrie werden Testbohrungen zur Erkundung von rentablen Erdölstandorten durchgeführt. Die Prozesswässer der Bohrungen werden auf Indikatorsubstanzen wie Phosphate und aliphatische kurzkettige Carbonsäuren untersucht. Diese zeigen u.a. die Existenz von spezifischen Bakterien an.

Die Proben enthalten neben bis zu 100 g/L Chlorid auch einige Prozentanteile an Erdöl. Sie können daher nicht direkt injiziert werden. Die Inline-Dialyse als Bestandteil der «Metrohm Inline Sample Preparation» (MISP)-Techniken ermöglicht die Abtrennung der Ölfraction in einem vollautomatisierten IC-System. Dieses wird mit einem MSD gekoppelt. Um die Salzbelastung für Säule und Detektor gering zu halten, werden die Proben entsprechend verdünnt. Abbildung B6 zeigt die Bestimmung des Phosphats mittels m/z 79. Es wurde bewusst auf einer Nebenmasse des Phosphats ($\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$: 79 m/z) gemessen, um Sulfatinterferenzen (97 m/z) auszuschließen und damit präzise und empfindlich messen zu können [B11].

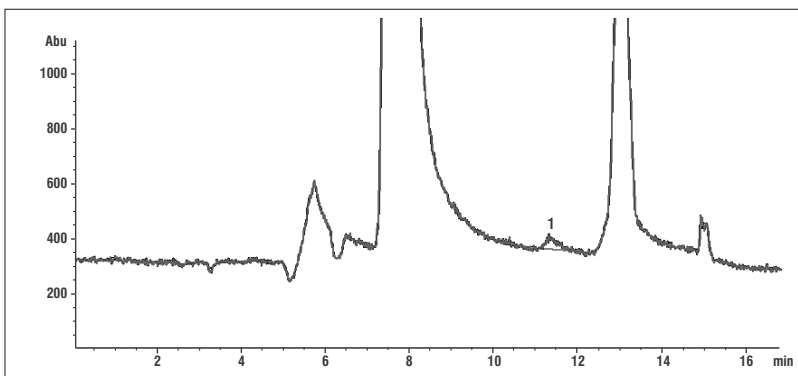


Abbildung B6: MS-Chromatogramm eines Prozesswassers mit Phosphat und 100 g/L Chlorid

Trennsäule: Metrosep A Supp 5 – 150; Eluent: 3,2 mmol/L Na_2CO_3 + 1,0 mmol/L NaHCO_3 ; Flussrate: 0,7 mL/min;
 Probenvorbereitung: Verdünnung 1:500, Dialyse; ESI: 13 L/min N_2 , 350 °C; MSD: SIM neg., Fragmentor: 70 V

Peak 1: 2,0 µg/L Phosphat (79 m/z)

Im Gegensatz zu den bisher gezeigten Trennungen auf Anionenaustauschersäulen, findet die Auftrennung der aliphatischen Monocarbonsäuren auf einer Ionenausschlussssäule statt. Dieser Trennungsmechanismus beruht auf der Bildung einer Donnan-Membran durch Verwendung einer Säure als Eluent und ermöglicht so die unterschiedliche Retention von undissoziierten Säuren in Abhängigkeit ihrer Dissoziationskonstanten. Typischerweise werden für diesen Trennmechanismus Mineralsäuren wie Schwefelsäure oder Perchlorsäure als Eluent verwendet. Diese verbieten sich aber für die Nutzung in einer IC-MS-Kopplung, da sie sich im ESI aufkonzentrieren und durch ihre Aggressivität zur Korrosion führen. Es werden daher organische Säuren wie Oxalsäure oder Zitronensäure als Eluent verwendet [B12].

Die Auftrennung der Analyten als undissoziierte Säuren steht im Gegensatz zu der Tatsache, dass nur Ionen über das Elektrospray-Ionisationsmodul im MS-Detektor analysiert werden können. Daher muss in einem Zwischenschritt der pH-Wert des Eluats so verändert werden, dass die organischen Säuren anschliessend dissoziiert vorliegen und ihre Anionen detektiert werden können. Dafür wird die Additionsmöglichkeit genutzt (T-Stück mit Mischkapillare), welche zwischen dem Leitfähigkeitsdetektor des IC-Systems und dem Einlassfilter des MSD eingebaut ist. Über diese wird zum Beispiel verdünnte Ammoniaklösung kontinuierlich zugemischt und so der pH-Wert von 2 auf 10,5 erhöht. Diese robuste Methode zur Bestimmung der organischen Säuren mittels IC-MS-Kopplung ist sehr selektiv (Abbildung B7).

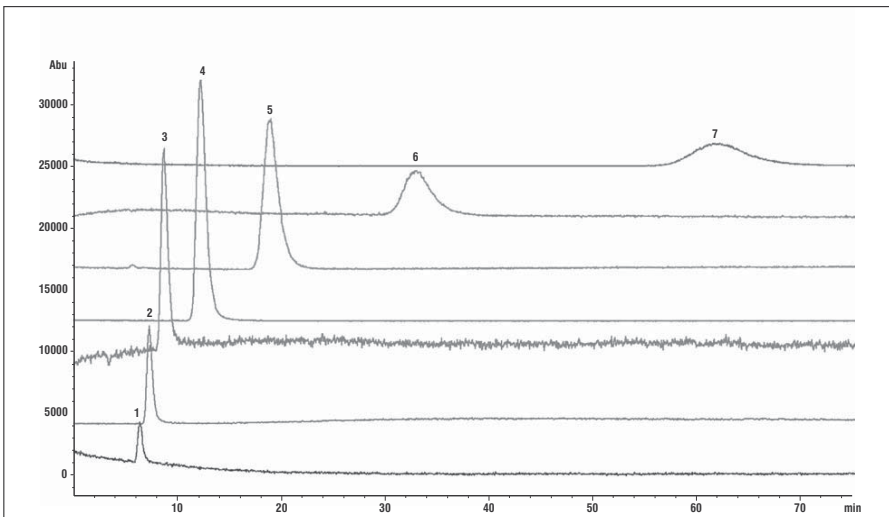


Abbildung B7: MS-Chromatogramm eines 10 mg/L Standards aliphatischer Monocarbonsäuren

Trennsäule: Metrosep Organic Acids – 250; Eluent: 0,25 mmol/L Oxalsäure; Flussrate: 0,4 mL/min; Probenvorbereitung: Dialyse; Additionsmöglichkeit: 300 mmol/L Ammoniaklösung (0,25 mL/min); ESI: 13 L/min N_2 , 350 °C; MSD: SIM neg., Fragmentor: 70 V

Peak 1: Essigsäure (59 m/z), Peak 2: Propionsäure (73 m/z), Peak 3: Buttersäure (87 m/z), Peak 4: Valeriansäure (101 m/z), Peak 5: Capronsäure (115 m/z), Peak 6: Oenanthsäure (129 m/z), Peak 7: Caprylsäure (143 m/z)

5.5 Analyse von Aminen

Kurzkettige aliphatische Amine wie Methylamine oder Ethanolamine werden als organische Neutralisationsmittel oder Puffersubstanzen eingesetzt. Sie finden auch als korrosionshemmende Substanzen ihre Anwendung. Die Analyse erfolgt nach Auftrennung der unterschiedlich substituierten Amine auf einer Kationenaustauschersäule. Auch in diesem Fall werden organische Säuren an Stelle von Mineralsäuren als Eluent in der IC-MS-Kopplung verwendet (Abbildung B8).

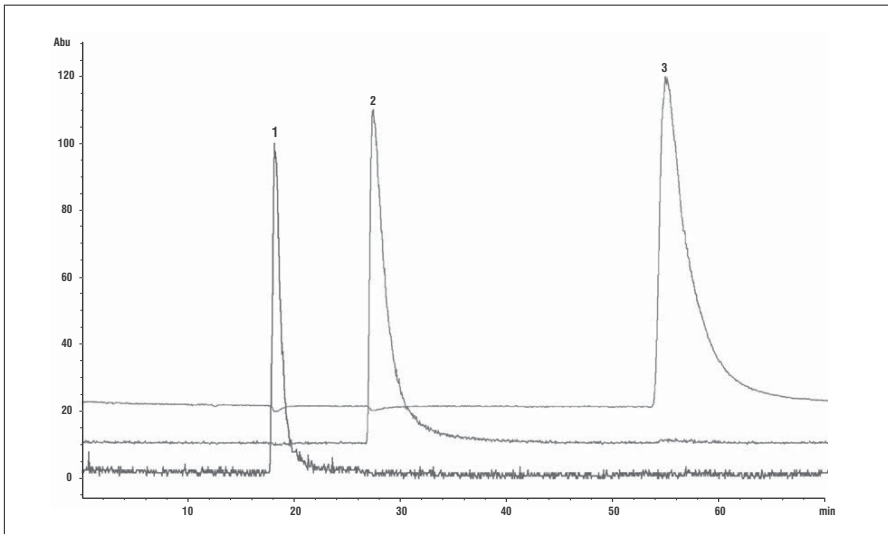


Abbildung B8: MS-Chromatogramm eines 10 mg/L Standards verschiedener Methylamine

Trennsäule: Metrosep C2 – 150; Eluent: 4,0 mmol/L Weinsäure; Flussrate: 0,5 mL/min; ESI: 13 L/min N₂, 350 °C; MSD: SIM pos., Fragmentor: 70 V

Peak 1: Monomethylamin (32 m/z), Peak 2: Dimethylamin (46 m/z), Peak 3: Trimethylamin (60 m/z)

Höhere Amine wie die biogenen Amine Putrescin, Cadaverin und Histamin spielen in der Lebensmittelanalytik eine entscheidende Rolle. Sie können in Lebensmitteln enthalten sein oder werden nachträglich durch mikrobielle Decarboxylierung der entsprechenden Aminosäuren, vor allem während Fermentationsvorgängen, gebildet. Erhöhte Konzentrationen an biogenen Aminen sind ein Indikator für schlechte hygienische Bedingungen beim Fermentationsprozess. So dienen sie als «Frische-Indikatoren» bei Meerestischen und zur Qualitätskontrolle bei Weinen. Höhere Konzentrationen biogener Amine können zu Unverträglichkeitsreaktionen wie zum Beispiel Kopfschmerzen führen. Es gibt daher insbesondere für den Histamingehalt in verschiedenen Lebensmitteln Grenzwerte [B13].

Die IC-MS-Kopplung kann als Referenzmethode zur Aminbestimmung mittels Ionenchromatographie dienen, so auch bei der Analyse der biogenen Amine (Abbildung B9).

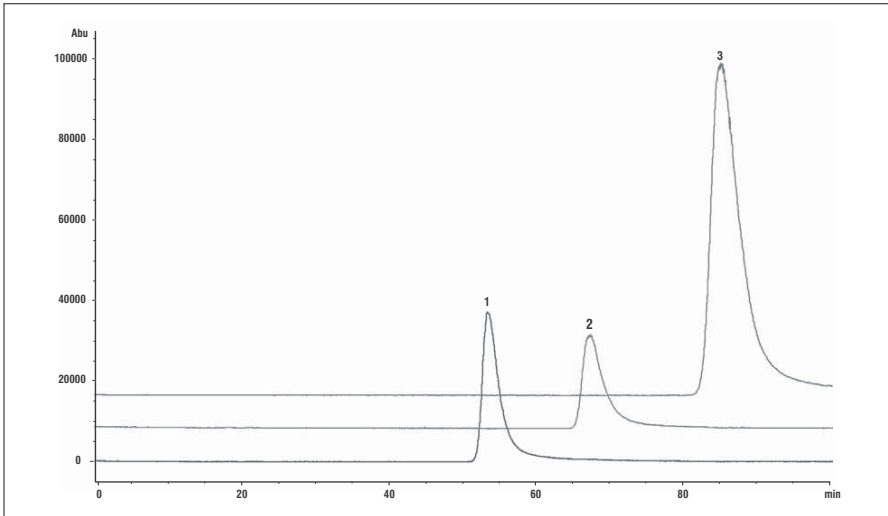


Abbildung B9: MS-Chromatogramm eines 10 mg/L Standards biogener Amine

Trennsäule: Metrosep C2 – 150; Eluent: 4,0 mmol/L Weinsäure; Flussrate: 0,5 mL/min; ESI: 13 L/min N_2 , 350 °C; MSD: SIM pos., Fragmentor: 70 V

Peak 1: Putrescin (89 m/z), Peak 2: Cadaverin (103 m/z), Peak 3: Histamin (112 m/z)

5.6 Zuckermanalyse mittels IC-MS-Kopplung

Kohlenhydrate sind eine weitere Klasse von Molekülen, welche mit IC-MS-Kopplung bestimmt werden können. Aufgrund ihrer Polarität können sie als Anionen oder als undissoziierte Substanzen getrennt werden. Im letzteren Fall wird eine Ionenausschlusssäule verwendet. Hier können neben den Zuckern auch Zuckeralkohole, Alkohole und organische Säuren in einem einzigen chromatographischen Lauf bestimmt werden. Die getrennten undissoziierten Kohlenhydrate werden nach der Säule durch inverse Suppression in ihr Lithium- oder Natriumsalz überführt. Dieser Vorgang findet im «Metrohm-Suppressor-Modul II» (MSM II) statt, dessen Kationenaustauschermaterial kontinuierlich mit Lithium- oder Natriumionen belegt wird. Die Lithium- bzw. Natriumaddukte der Kohlenhydrate sind sehr stabil und können als Kationen sehr empfindlich detektiert werden (Abbildung B10).

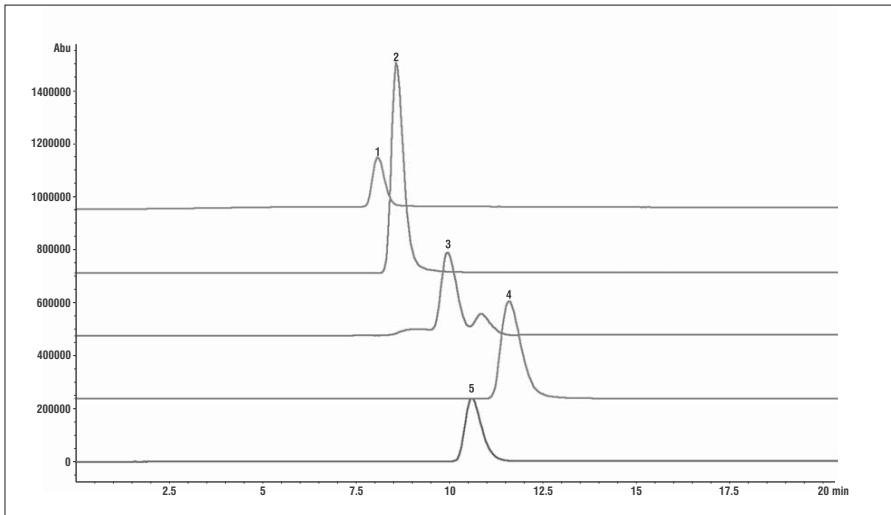


Abbildung B10: MS-Chromatogramm eines 10 mg/L Standards verschiedener Zucker

Trennsäule: Metrosep Organic Acids – 250; Eluent: 2,0 mmol/L Oxalsäure; Flussrate: 0,5 mL/min; ESI: 13 L/min N_2 , 350 °C; MSD: SIM pos., Fragmentor: 70 V

Peak 1: Maltotriose (511 m/z), Peak 2: Sucrose (349 m/z), Peak 3: Glucose (187 m/z), Peak 4: Fucose (157 m/z), Peak 5: Xylose (171 m/z)

6. Fazit

Die Kombination eines leistungsstarken Ionenchromatographen mit einem hochauflösenden Massenspektrometer stellt eine moderne Detektionstechnik dar, die ihre Stärken in der extremen Empfindlichkeit und der ausgezeichneten Selektivität hat. Daneben wird die IC-MS-Kopplung dann angewendet, wenn Matrixeffekte unterdrückt oder Analyten identifiziert werden sollen. Ein solches Kopplungsverfahren eröffnet durch seine Flexibilität eine Vielzahl von Einsatzmöglichkeiten in der Ionenanalytik. Anwendung findet die IC-MS-Kopplung bisher vorwiegend im Umwelt- und Gesundheitssektor. Die Metrohm/Agilent-Kombination der IC-MS-Kopplung zeichnet sich durch eine sehr gute Robustheit und eine einfache Handhabung aus. Sie ist damit hervorragend für die Routineanalytik geeignet. Nachweisgrenzen in ng/L-Bereich unterstreichen die sehr gute Sensitivität dieser Detektionsmethode.

7. Literatur

- [B1] Basics of LC/MS; Primer; Agilent Technologies; 2001
- [B2] Trinkwasserverordnung; Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft; 2001
- [B3] Mineral- und Tafelwasserverordnung; Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft; 2004
- [B4] Bromatbestimmung in Wässern – ein Methodenvergleich IC und IC/MS
A. Wille, S. Unger, G. Bogenschütz, M. Wahl; Posterbeitrag;
3. Conference über Ionenanalyse CIA, Berlin 2005

- [B5] The Analysis of Perchlorate by Ion Chromatography/Mass Spectrometry
J. Mathew, J. Gandhi, J. Hedrick; Agilent Technologies; Application Note; 2004
- [B6] Determination of Perchlorate in Drinking Water by Ion Chromatography with Suppressed Conductivity and Electrospray Ionization Mass Spectrometry
EPA Method 332.0
- [B7] Determination of Perchlorate in Drinking Water using Ion Chromatography; EPA Method 314.0
- [B8] Die Analyse von Wässern und Wasserinhaltsstoffen mit Metrohm Geräten
P.A. Bruttel, N. Seifert; Metrohm Monographie 8.032.5001; Herisau, 2005
- [B9] Determination of Trace Level Perchlorate in Different Vegetable Extracts by Ion Chromatography-Mass Spectrometry
J. Gandhi, J. Hedrick; LC-GC The Applications Book, September 2004
- [B10] Determination of Nitrate in Various Materials by Tandem Suppressed Conductivity and Mass Spectrometry
Metrohm IC Application Work AW US6-0103-042005; Houston/Herisau 2005
- [B11] Phosphate in Produced Water using IC/MS Coupling
Metrohm IC Application Work AW CH6-0837-072005; Herisau 2005
- [B12] Aliphatic Monocarboxylic Acids in Produced Water using IC/MS Coupling
Metrohm IC Application Work AW CH6-0836-052005; Herisau 2005
- [B13] Die Bestimmung von biogenen Aminen in Lebensmitteln mittels Kationenchromatographie
N. Seifert, U. Waldburger, U. Hämam; Posterbeitrag;
3. Conference über Ionenanalyse CIA, Berlin 2005

C) High-Performance-CO₂-Suppression

Dr. Helwig Schäfer

Metrohm AG, Entwicklung Ionenchromatographie
Ionenstrasse, CH-9100 Herisau, Schweiz

E-Mail: hs@metrohm.com

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	40
2.	Der CO ₂ -Suppressor.....	40
3.	Aufbau und Funktionsweise eines CO ₂ -Suppressors.....	41
4.	Empfindlichkeitssteigerung durch den Einsatz eines CO ₂ -Suppressors in der IC	44
5.	Der Effekt der CO ₂ -Absorberkartusche.....	47
6.	Flussabhängigkeit der CO ₂ -Suppression	49
7.	Einfluss des Carbonatgehalts der Probenlösung	50
8.	Gradiententechnik in Kombination mit der CO ₂ -Suppression	52
9.	Applikationsbeispiele	53
9.1	Bestimmung von Oxohalogeniden in Gegenwart der Standardionen.....	53
9.2	Trinkwasser des Ortes Herisau, Schweiz.....	54
9.3	Bestimmung der Anionengehalte in Reinstwasser	55
10.	Fazit	55

1. Einleitung

Seit der Einführung der Ionenchromatographie (IC) in den Kreis der analytischen Techniken ist die Suppression ein wesentlicher Bestandteil der IC. Da die Suppressionstechnik teilweise als Dogma der IC galt, wurde dadurch die Weiterentwicklung der IC für einige Zeit sehr einseitig beeinflusst. Membransuppressoren können auf Grund ihrer Druck- und Vergiftungsanfälligkeit das Analysensystem störanfällig und im Unterhalt teuer machen. Dass ohne Suppression diesbezüglich wesentliche Vorteile erzielt werden können, zeigte sich erst durch die Einführung der Einsäulentechnik (Ionenchromatographie ohne Suppression) vor allem in der Kationenchromatographie.

Ein kompakter, mit Ionenaustauscher gefüllter Mikrosuppressor, beispielsweise der MSM, ist einem Membransuppressor in der Anionenchromatographie vorzuziehen.

Im Gegensatz zum Anionenbereich führt im Kationenbereich der Einsatz der Suppression zu keiner Empfindlichkeitssteigerung. Ohne Einsatz eines Suppressors ist aber die Hintergrundleitfähigkeit (Grundleitwert) wesentlich höher. Deshalb entscheidet bei der Bestimmung von Kationen nur die Leistungsfähigkeit des Detektors, ob ein Suppressor verwendet werden muss.

2. Der CO₂-Suppressor

Der Einsatz eines chemischen Suppressors in der Anionenchromatographie erniedrigt die Hintergrundleitfähigkeit zwar drastisch und erhöht dadurch die Nachweisgrenze wesentlich. Dennoch verbleibt die bei der Suppression aus dem Eluent entstehende Säure grundsätzlich im Eluat und bewirkt eine etwas erhöhte Hintergrundleitfähigkeit.

In Tabelle C1 sind die wichtigsten Eluenten für die Anionenchromatographie und die resultierenden Werte der Hintergrundleitfähigkeiten bei gleicher Eluentkonzentration von 3 mmol/L zusammengefasst. Es sind jeweils die Hintergrundleitfähigkeiten ohne Suppression und mit Suppression unter Verwendung des Metrohm-Suppressor-Moduls (MSM) angegeben.

Die Elutionskraft der einzelnen Eluenten ist einerseits grob klassifiziert durch die Bewertung von sehr schwach bis sehr hoch und andererseits durch die Angabe der Retentionszeit des Chloridions unter Verwendung der gleichen chromatographischen Parameter. Zusätzlich enthält die Tabelle diejenigen Hintergrundleitfähigkeiten, welche durch die Kombination des üblichen chemischen Suppressors (MSM) mit dem neuen Metrohm-CO₂-Suppressor (MCS) erhalten werden.

Tabelle C1: Vergleich der Hintergrundleitfähigkeiten und Chlorid-Retentionszeiten der in der Anionenchromatographie verwendeten Eluenten (*Trennsäule A Supp 5; **pH grösser als 7,5)

Eluent (3mmol/L)	Elutionskraft (A Supp 5)	R _T * Chlorid	Suppressionseffekt (Basislinie in µS/cm)		
			ohne MSM	mit MSM	mit MSM+MCS
Natriumcarbonat	sehr hoch	1,8	564	9,6	0,6
Natriumhydrogen-carbonat	sehr schwach	10,8	216	9,6	0,6
Natriumborat	schwach	5,3	370	0,4	—
Natriumhydroxid	schwach	6,8	552	0,5	—
p-Cyanophenol**	sehr hoch	1,5	119	24	—

Wie aus den Werten der Tabelle eindeutig ersichtlich ist, vermag die Optimierung der Suppression, d.h. die Einführung des Metrohm-CO₂-Suppressors, die Hintergrundleitfähigkeit wesentlich zu verringern.

Der Aufbau eines IC-Systems mit chemischer Suppression und CO₂-Suppression ist anhand des Flusschemas in Abbildung C1 dargestellt. Der CO₂-Suppressor wird hinter dem MSM eingebaut, da im MSM die Kohlensäure und damit das CO₂ gebildet werden.

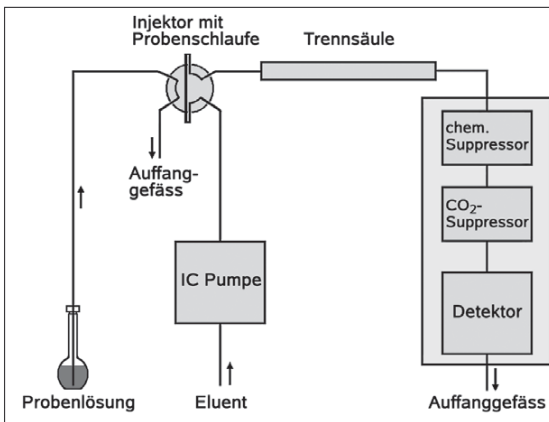


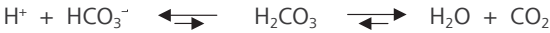
Abbildung C1: Flusschema eines IC-Systems mit chemischer und CO₂-Suppression

3. Aufbau und Funktionsweise eines CO₂-Suppressors

Im chemischen Suppressor (MSM) wird bekanntermassen das Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat durch Ionenaustausch in Kohlensäure überführt. Dabei werden die Protonen des Ionenaustauschers gegen die Natriumionen des Eluenten ausgetauscht. Da die Kohlensäure im Gleichgewicht mit im Wasser gelöstem CO₂ und Wasser selbst steht, ist der Leitwert der Kohlensäure wesentlich geringer, als aus der Dissoziationskonstante abzuleiten ist (vgl. nachfolgende Gleichungen 1 und 2).



Gleichung 1: Austauschreaktion am Ionenaustauscher



Gleichung 2: Gleichgewichtsreaktionen der Kohlensäure

Das im chemischen Suppressor (MSM) freigesetzte CO_2 wird durch Membrantechnologie aus dem Eluenten entfernt, so dass nur die Analyt-Ionen in Wasser gelöst als freie Säuren den Detektor erreichen (Flussschema siehe Abbildung C1).

Aufgrund der langsamen Gleichgewichtseinstellungen bei der Kohlensäure, bleibt immer noch ein geringer Anteil an CO_2 im Eluenten zurück, welcher je nach Eluentkonzentration und Flussrate zu einem Grundleitwert von ca. 0,2 bis 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ führt. In Tabelle C1 sind einige typische Daten hierfür angegeben. Dabei ist zu beachten, dass ionische Verunreinigungen im verwendeten Wasser und in den eingesetzten Chemikalien auch bei totaler CO_2 -Suppression, das heisst bei vollständiger Entfernung des CO_2 aus dem Eluenten, eine etwas erhöhte Hintergrundleitfähigkeit bewirken.

In Abbildung C2 ist der Aufbau des CO_2 -Suppressors wiedergegeben und in Abbildung C3 eine Aufnahme des CO_2 -Suppressors 853 einschliesslich der beiden benötigten Absorptionskartuschen.

In der CO_2 -Degasserkartusche wird das CO_2 aus dem Eluenten unter Vakuum entfernt. Dabei diffundiert das CO_2 durch die Teflonwand (Membran) einer gasdurchlässigen Kapillare, welche vom Eluenten durchströmt wird.

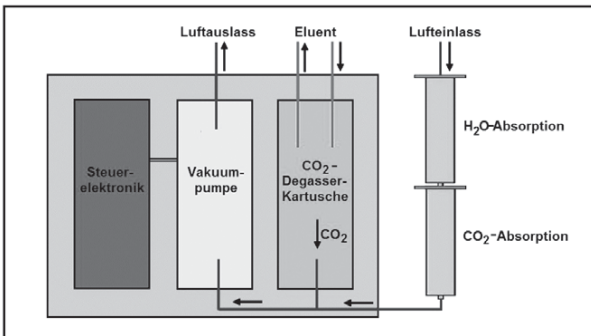


Abbildung C2:
Aufbau des CO_2 -Suppressors

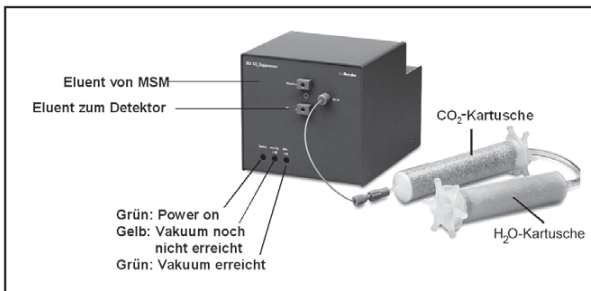


Abbildung C3:
Der CO_2 -Suppressor 853

Ein zusätzlicher geringer Luftstrom sorgt für den schnelleren Abtransport des diffundierten CO_2 in die Vakuumpumpe. Da dieser Luftstrom CO_2 -frei sein sollte, wird die benötigte Luft mittels einer CO_2 -Absorberkartusche vom atmosphärischen CO_2 befreit. Eine vorgeschaltete, regenerierbare Wasserabsorberkartusche verhindert zusätzlich, dass die CO_2 -Kartusche frühzeitig auf Grund der Luftfeuchtigkeit verstopft.

Kontrolldioden zeigen den Zustand des Vakuums und den Funktionsstatus des CO_2 -Suppressors 853 an: Solange das Gerät eingeschaltet ist, leuchtet die linke, grüne Diode. Ist das Vakuum noch zu wenig stark, so leuchtet die mittlere, gelbe Diode durchgehend. Der Wechsel zur rechten, grünen Diode erfolgt bei Erreichen des Arbeitsvakuum. Wenn die Kartuschen anfangen zu verstopfen und damit der Luftfluss in den CO_2 -Suppressor geringer wird, fängt die mittlere, gelbe Diode an zu blinken.

In den Abbildungen C4 und C5 sind typische Chromatogramme wiedergegeben, welche mit und ohne CO_2 -Suppressor aufgenommen wurden. Die Unterschiede in Bezug auf Peakhöhen, dem Fehlen des Systempeaks und der extremen Verkleinerung des Wasserpeaks sind deutlich zu erkennen. Die wesentliche Verringerung der Hintergrundleitfähigkeit ist nicht zu erkennen, da die Chromatogramme übereinander projiziert wurden. Bei Bestimmungen mit CO_2 -Suppression wird die Verschiebung der Retentionszeiten zu größeren Werten durch das Volumen der Kapillare in der Vakuumzelle verursacht.

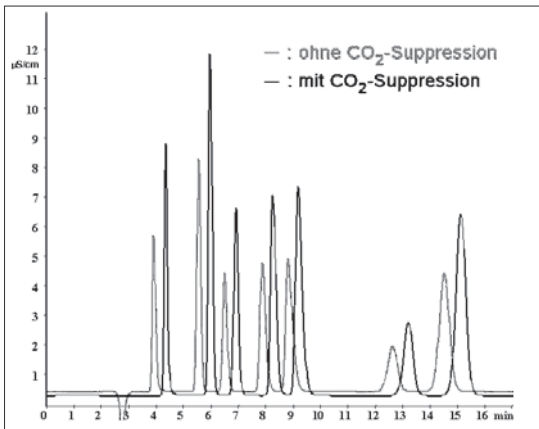


Abbildung C4: Vergleich der Ionenchromatogramme im mg/L -Bereich, aufgenommen mit und ohne CO_2 -Suppression

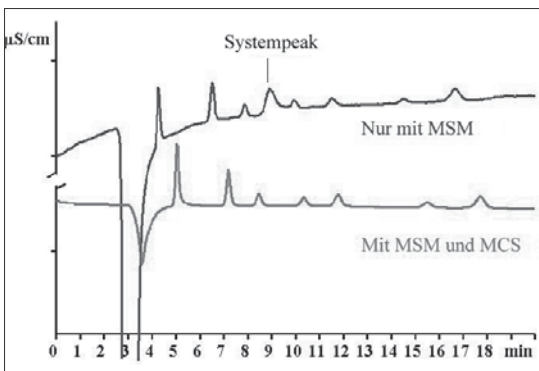


Abbildung C5: Vergleich der Ionenchromatogramme im $\mu\text{S/cm}$ -Bereich, aufgenommen mit und ohne CO_2 -Suppression

4. Empfindlichkeitssteigerung durch den Einsatz eines CO₂-Suppressors in der IC

Beim Einsatz eines CO₂-Suppressors beobachtet man nur eine Empfindlichkeitssteigerung im mg/L-Bereich, jedoch nicht im µg/L-Bereich (vgl. Abbildungen C4 und C5). Der Grund für die Empfindlichkeitssteigerung beim Einsatz des CO₂-Suppressors wird deutlich, wenn die chemischen Gleichgewichte zwischen Eluentbestandteilen und Analyt-Ionen betrachtet werden. Das Analyt-Ion, zum Beispiel Cl⁻ mit dem Gegenion Na⁺, wird im MSM zur freien Säure des Analyt-Ions, das heisst zu HCl umgewandelt (vgl. Gleichung 3). Die Protonen der HCl beeinflussen das Kohlensäuregleichgewicht, indem sie dieses Gleichgewicht in Richtung CO₂ und Wasser verschieben. Dies wird deutlich bei der Betrachtung des Massenwirkungsgesetzes entsprechend Gleichung 4a: Wenn die Protonenkonzentration durch die Protonen der Analyt-Säure erhöht wird, muss sich, da K konstant ist, automatisch der Hydrogencarbonatanteil verringern. Die Hydrogencarbonatkonzentration beeinflusst die Hintergrundleitfähigkeit. Je grösser die Analyt-Konzentration, desto kleiner wird die Hydrogencarbonatkonzentration und damit der Hintergrundleitfähigkeitsbeitrag der Kohlensäure im Peak. Der Peak besteht aus dem Anteil an Hintergrundleitfähigkeit und dem Signal des Analyten. Die Abhängigkeit der Hintergrundleitfähigkeit von der Analyt-Konzentration und die daraus resultierenden Peaks sind schematisch in der Abbildung C 6 dargestellt.



Gleichung 3: Reaktion des Analyten mit dem Ionenaustauscher des MSM



Gleichung 4a: Dissoziationsgleichgewicht der Kohlensäure, bzw. in Wasser gelöstem CO₂

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}_2]}$$

Gleichung 4b: Massenwirkungsgesetz zur Gleichung 4a

Da die Hintergrundleitfähigkeit während der gleichzeitigen Detektion von Analyt-Säuren stark abfällt, wird bis etwa ein Drittel der möglichen Analyt-Ionen nicht im Peak erfasst, sondern erscheint in der Hintergrundleitfähigkeit. Somit geht rund ein Drittel an Nachweisempfindlichkeit verloren.

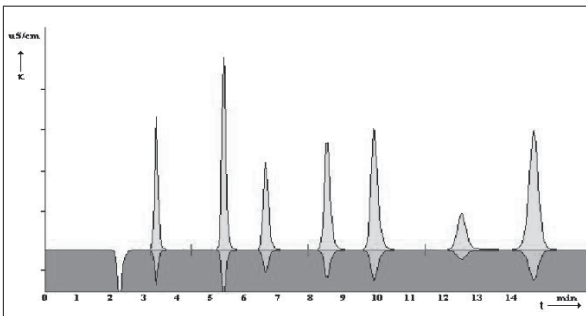


Abbildung C6:

Schematische Darstellung der Auswirkungen des Einflusses der Protonen der Analyt-Ionen auf das Kohlensäuregleichgewicht (dunkelgrau: Hintergrundleitfähigkeit; hellgrau: Signale der Analyt-Ionen)

Da der CO_2 -Suppressor das CO_2 vor dem Detektor aus dem Eluenten entfernt, sinkt die Hintergrundleitfähigkeit während der Elution von Analyt-Ionen nicht mehr ab und die Peakhöhen und Flächen werden entsprechend grösser, wie in Abbildung C 4 deutlich zu erkennen ist. Dagegen wird eine Empfindlichkeitssteigerung im $\mu\text{g/L}$ -Bereich nicht beobachtet (vgl. Abbildung C5). Der Grund hierfür ist der geringe CO_2 -Restanteil im Eluenten. Hier tritt wieder der gleiche Effekt auf, wie im mg/L -Bereich, wenn kein CO_2 -Suppressor eingesetzt wird.

Um den optimalen Effekt der CO_2 -Suppression zu erreichen, müsste auch dieser Restgehalt an CO_2 aus dem Eluenten entfernt werden. Notwendig wäre eine noch längere gasdurchlässige Kapillare, was jedoch nicht zu verantworten ist.

Wird jedoch dem Eluenten eine geringe Konzentration des Natriumsalzes einer starken Säure hinzugefügt, so entsteht im MSM zusätzliche Säure, welche das Carbonatgleichgewicht entsprechend Gleichungen. 4a und 4b beeinflusst. Die erhöhte Säurekonzentration verschiebt das Carbonatgleichgewicht fast ganz auf die Seite des CO_2 und des Wassers. Dadurch wird die Effizienz des CO_2 -Suppressors wesentlich gesteigert und das CO_2 gänzlich aus dem Eluenten entfernt. Als unerwünschter Nebeneffekt bewirkt der zusätzliche Säureanteil eine etwas erhöhte Hintergrundleitfähigkeit (vgl. Abbildung C7). Diese Zusammenhänge sind in Abbildung C8 zusammenfassend dargestellt.

Um diese Technik anwenden zu können (damit kein Systempeak erhalten wird), muss jedoch eine Trennsäule vorliegen, die das entsprechende Anion extrem stark bindet. Diese Bedingungen werden von der Metrosep A Supp 10 erfüllt: Perchlorat wird von diesem Säulenmaterial sehr stark gebunden, so dass bei geringen Konzentrationen kein Systempeak beobachtet wird.

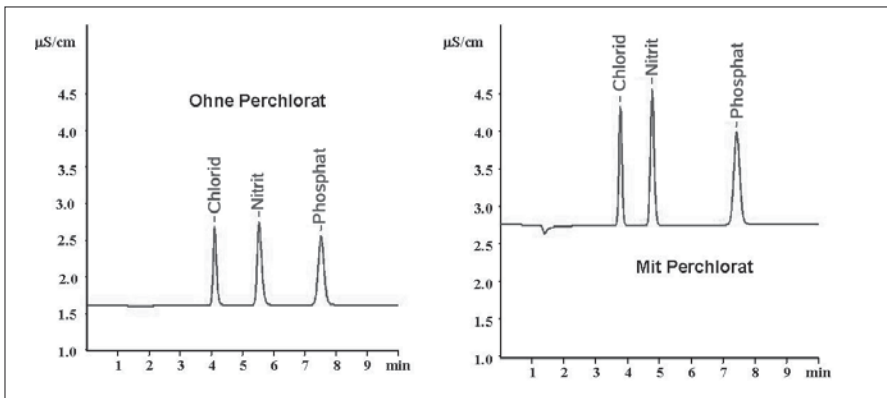


Abbildung C7: Vergleich der Ionenchromatogramme mit und ohne Zugabe von Perchlorat zum Eluenten. Suppression mit MSM und CO_2 -Suppressor.

Probe: 1 ppm Cl; 2 ppm NO_2 und 5 ppm PO_4

Trennsäule: A Supp 10 – 100; Loop: 20 μL

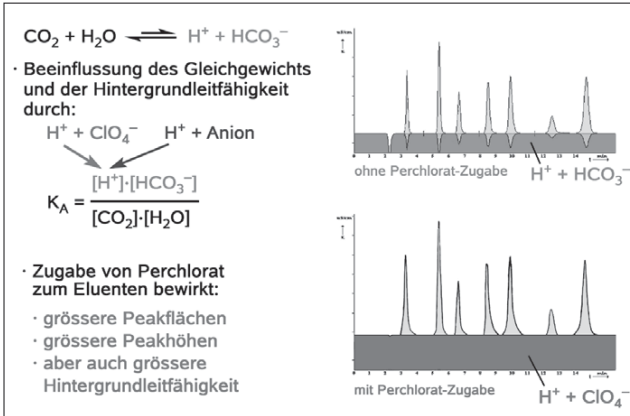


Abbildung C8:
 Zum Eluenten zugesetztes Perchlorat und dessen Auswirkungen auf die Hintergrundleitfähigkeit, die Kohlensäuregleichgewichte und die effektiven Peakflächen bzw. Peakhöhen

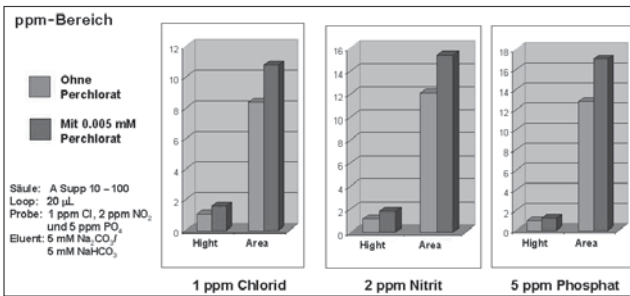


Abbildung C9:
 Unterschiedliche Peakhöhen und -flächen in Abhängigkeit des Perchloratzusatzes bei Verwendung eines CO₂-Suppressors im mg/L-Bereich

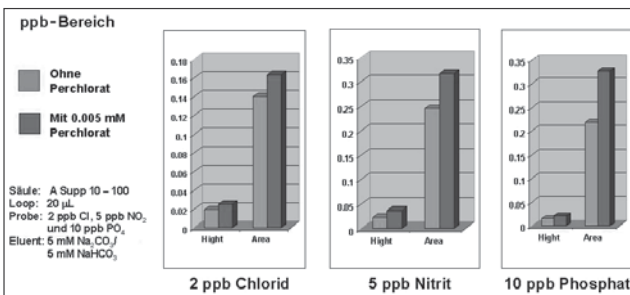


Abbildung C10:
 Unterschiedliche Peakhöhen und -flächen in Abhängigkeit des Perchloratzusatzes bei Verwendung eines CO₂-Suppressors im µg/L-Bereich

In Abbildung C8 ist deutlich zu erkennen, dass durch die Zugabe von Perchlorat wesentlich größere Peaks erhalten werden. Dies wird noch deutlicher bei der Betrachtung der Abbildungen C9 und C10, in denen die entsprechenden Balkendiagramme der Bestimmungen von Chlorid, Nitrit und Phosphat im mg/L- und µg/L-Bereich wiedergegeben werden. Hier ist deutlich zu erkennen, dass sowohl bei der Fläche als auch bei der Peakhöhe größere Werte erhalten werden.

Die Entfernung des gesamten Kohlendioxids aus dem System führt nicht nur zur Verbesserung der Nachweisgrenzen, sondern auch zu linearen Kalibrierkurven über mehrere Zehnerpotenzen, die bei der Verwendung von handelsüblichen Suppressoren nicht er-

halten werden. In Abbildung C11 sind die Kalibrierkurven für den Bereich von 10 µg/L bis 3 mg/L wiedergegeben, welche mit herkömmlicher chemischer Suppression (hellgrau dargestellt) und mit der Kombination von chemischer und CO₂-Suppression (dunkelgrau dargestellt) erhalten wurden. Im ersteren Fall sieht man im mg/L-Bereich ein Durchschwingen der Messwerte unterhalb der linearen Kalibrierkurve und bei der Vergrößerung (im µg/L-Bereich) den Achsenabschnitt, der durch das CO₂ verursacht wird. Beim Einsatz der Kombination von chemischer und CO₂-Suppression (dunkelgraue Kurve) liegen im gesamten Bereich die Messpunkte auf der Kalibrierkurve ohne dass ein Achsenabschnitt erhalten wird.

Auch hier ist wieder die Empfindlichkeitssteigerung deutlich erkennbar: Die Steigung der dunkelgrauen Geraden ist wesentlich grösser als die der hellgrauen Geraden.

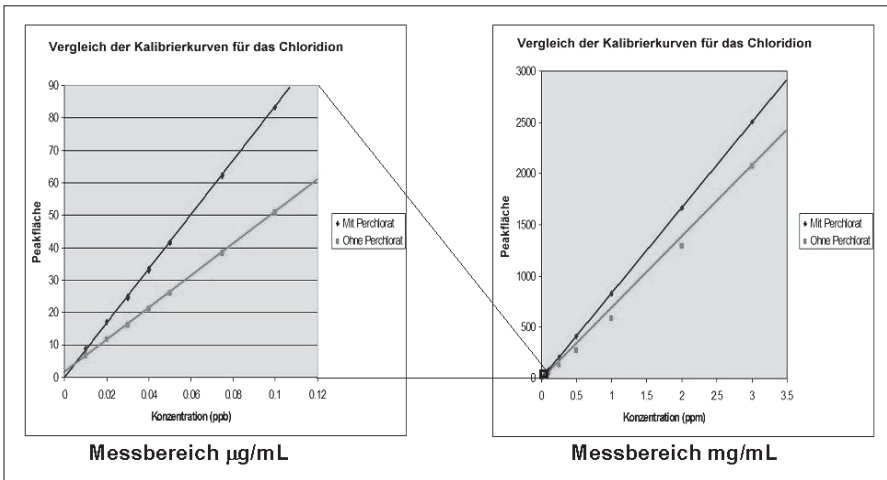


Abbildung C11:

Kalibrierkurven für Chlorid mit (dunkelgraue Kurve) und ohne (hellgraue Kurve) Zusatz von Perchlorat. In der rechten Abbildung ist der gesamte Bereich abgebildet und in der linken nur der Ausschnitt von 0,01 bis 0,1 µg/L.

5. Der Effekt der CO₂-Absorberkartusche

In Abbildung C3 ist ersichtlich, dass zur Optimierung der Suppression ein geringer Luftstrom durch den CO₂-Suppressor geleitet wird. Eine CO₂-Absorberkartusche sorgt dafür, dass durch diesen Luftstrom nicht zusätzliches CO₂ aus der Raumluft in den CO₂-Suppressor eingetragen wird. Zusätzlich ist noch eine weitere Kartusche vorgeschaltet, welche die Luftfeuchtigkeit absorbiert und damit zu einer wesentlich längeren Lebenszeit der CO₂-Kartusche führt. Das Trockenmittel der zweiten Kartusche kann zur Kosteneinsparung regeneriert werden.

Durch den Einsatz beider Kartuschen wird eine Basislinie mit extrem geringem Rauschen erhalten.

Wenn jedoch dem Rauschen der Basislinie keine Bedeutung zukommt, d.h. im mg/L-Bereich gearbeitet wird, kann auf die Kartuschen evtl. verzichtet werden.

Die Basislinien von Chromatogrammen einer Standardlösung, welche wenige ppm Anionen enthält und welche mit und ohne Kartuschen aufgenommen wurden, werden in

Abbildung C12 wiedergegeben. Diese zeigt deutlich den geringen Versatz der Basislinie von kleiner als $0,1 \mu\text{S/cm}$, welcher durch das in der Luft enthaltene CO_2 verursacht wird. Das Rauschen der Basislinien ist in diesem Fall nahezu gleich gross.

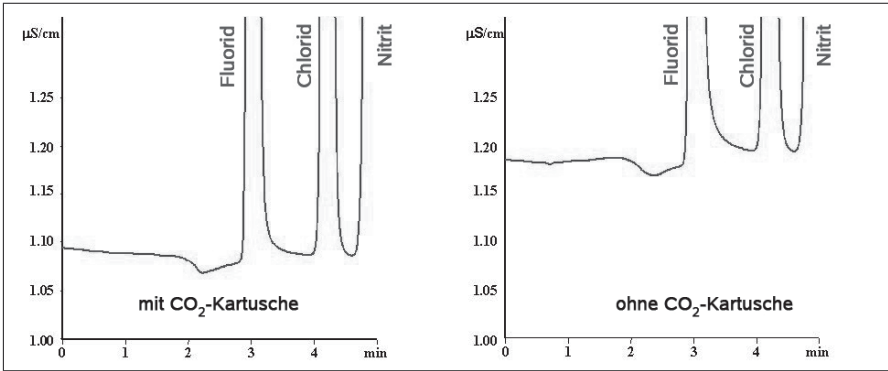


Abbildung C12: Der Effekt der Absorberkartuschen; Chromatogramme einer Standardlösung aufgenommen mit (links) und ohne (rechts) Kartuschen

Probe: 2 ppm F; 2 ppm Cl; 5 ppm NO_2 ; je 10 ppm Br, NO_3 , PO_4 und SO_4

Trennsäule: Metrosep A Supp 5 – 100; Eluent: 3,2 mM Na_2CO_3 /1,0 mM NaHCO_3 ;

Flussrate: 0,7 mL/min; Loop: 20 μL

In Abbildung C13 wird das Chromatogramm einer Standardlösung von wenigen $\mu\text{g/L}$ Anionen dargestellt, welches ohne die beiden Kartuschen erhalten wurde. Es weist eine sehr gute Basislinie mit geringem Rauschen und sehr gut auswertbare Peaks auf. Auch hier ist kein wesentlicher Unterschied im Vergleich zu Chromatogrammen zu erkennen, welche unter Verwendung der beiden Kartuschen aufgenommen wurden.

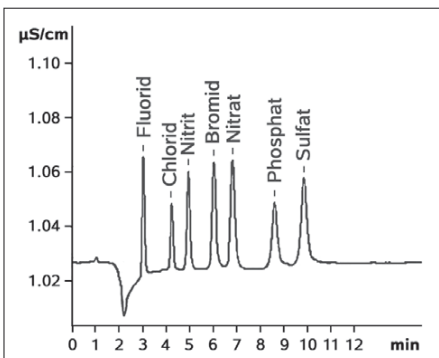


Abbildung C13: Chromatogramm einer $\mu\text{g/L}$ Standardlösung aufgenommen ohne Absorberkartuschen

Probe: 2 $\mu\text{g/L}$ F, 2 $\mu\text{g/L}$ Cl, 5 $\mu\text{g/L}$ NO_2 und je 10 $\mu\text{g/L}$ Br, NO_3 , PO_4 und SO_4

Trennsäule: Metrosep A Supp 5 – 100;

Eluent: 3,2 mM Na_2CO_3 /1,0 mM NaHCO_3 ; Loop: 20 μL ;

Flussrate: 0,7 mL/min

Befindet sich der CO_2 -Suppressor in einer Umgebung mit konstantem CO_2 -Gehalt, kann auch ohne die beiden Absorberkartuschen eine sehr gute Basislinie erhalten werden. Fluktuiert aber der CO_2 -Gehalt in der Raumluft, so sind die Auswirkungen auf die Basislinie offensichtlich (siehe Abbildung C14). Das Öffnen der Tür des IC-Gerätes, das Hauchen

ins offene Gerät sowie Personen, welche sich vor dem IC-Gerät bewegen, sind Beispiele von Aktivitäten, welche den CO_2 -Gehalt der Luft, die in den CO_2 -Suppressor gesaugt wird, leicht verändern. Dies führt zu einer Fluktuation der Hintergrundleitfähigkeit und zu den in Abbildung C14 dargestellten Störungen der Basislinie. Das Verwenden der beiden Absorberkartuschen hätte in diesem Fall das Auftreten der Störungen vermieden.

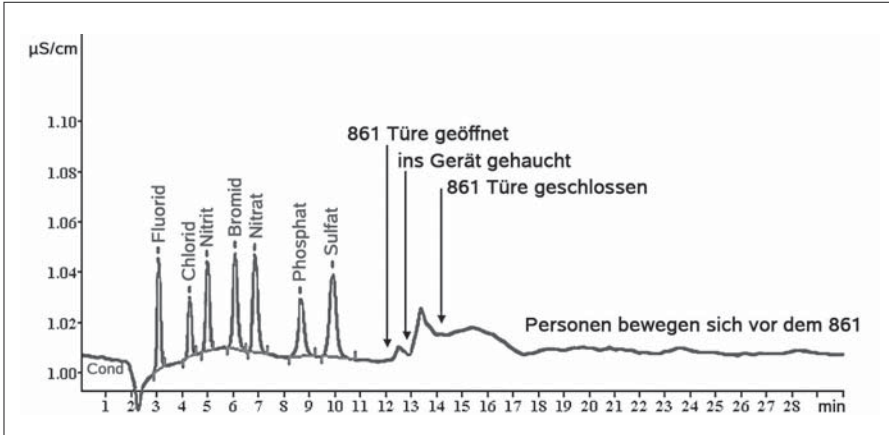


Abbildung C14: Veränderung der Hintergrundleitfähigkeit in Abhängigkeit der Änderung des CO_2 -Gehalts der Umgebungsluft bei der Verwendung des CO_2 -Suppressors ohne Absorptionskartuschen

Probe: 2 $\mu\text{g/L}$ F; 2 $\mu\text{g/L}$ Cl; 5 $\mu\text{g/L}$ NO_2^- ; je 10 $\mu\text{g/L}$ Br, NO_3^- , PO_4 und SO_4

Trennsäule: Metrosep A Supp 5 – 100; Eluent: 3,2 mM Na_2CO_3 /1,0 mM NaHCO_3 ;

Flussrate: 0,7 mL/min; Loop: 20 μL

6. Flussabhängigkeit der CO_2 -Suppression

Die Leistung des CO_2 -Suppressors hängt nicht nur von der Carbonatkonzentration des Eluenten, sondern auch von dessen Flussrate ab. Die Entfernung des CO_2 aus dem Eluenten hängt nicht nur von den Gleichgewichtseinstellungen und vom angelegten Vakuum ab. Einen Einfluss haben auch die Eigenschaften der gasdurchlässigen Kapillare im CO_2 -Suppressor (z.B. chemische Zusammensetzung, Länge und Wandstärke). Da diese Parameter jedoch konstant sind, ist es verständlich, dass die Carbonatkonzentration und die Flussgeschwindigkeit die Hintergrundleitfähigkeit bestimmen.

In Tabelle C2 sind die Werte für Flüsse von 0,3 bis 0,9 mL/min für einen Eluenten, welcher 3,2 mM Na_2CO_3 /1,0 mM NaHCO_3 enthält, aufgelistet. Als Vergleich ist der im gleichen IC-System gemessene Wert für Wasser (Fluss: 0,5 mL/min) aufgeführt. Der Wert von 0,46 $\mu\text{S/cm}$ ist zu hoch und deutet darauf hin, dass der Detektor nicht richtig kalibriert wurde. Dies ist jedoch nicht erstaunlich, da in der IC nicht Absolutmessungen durchgeführt werden (Quantifizierung erfolgt mittels Standards). Aus diesem Grund wird im normalen Laborbetrieb der Detektor selten oder nie kalibriert.

Tabelle C2: Abhängigkeit der Hintergrundleitfähigkeit von der Flussrate des Eluenten

Trennsäule: Metrosep A Supp 5 – 100

Eluent: 3,2 mM Na₂CO₃/1,0 mM NaHCO₃Metrohm-CO₂-Suppressor mit Wasser- und CO₂-Kartuschen

Flussrate (mL/min)	Basislinie (µS/cm)
0,9	1,12
0,7	1,09
0,5	0,95
0,3	0,88
Wasser als Eluent;	0,46

7. Einfluss des Carbonatgehalts der Probenlösungen

Einen weiteren Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Metrohm-CO₂-Suppressors kann in der Probe vorhandenes Carbonat oder gelöstes CO₂ haben. Während gelöstes CO₂ am besten durch einen Probendegasser, welcher neben CO₂ auch andere gelöste Gase oder im Probenansaugschlauch vorhandene Luftblasen sicher entfernt, kann Carbonat oder Hydrogencarbonat nur sehr geringfügig aus der Probe entfernt werden. In diesem Fall gelangt das Carbonat über die Trennsäule in die Suppressoren und verändert den Systempeak. Um den Effekt, welcher von carbonathaltigen Proben hervorgerufen wird, besser zu verdeutlichen, werden in den Abbildungen C15 bis C17 Chromatogramme von Carbonat- und Hydrogencarbonatlösungen wiedergegeben.

In allen Fällen sind die Chromatogramme mit (dunkelgraue Kurve) und ohne (hellgraue Kurve) CO₂-Suppression dargestellt. Die experimentellen Bedingungen waren immer identisch, ausser bei den Chromatogrammen ohne CO₂-Suppression, bei welchen der CO₂-Suppressor überbrückt wurde. Da die Chromatogramme übereinander gelegt wurden, sind die Absolutwerte des Grundleitwertes nur für das Chromatogramm ohne CO₂-Suppression gültig.

Alle drei Beispiele (Abbildungen C15, C16 und C17) zeigen, dass trotz des Carbonatgehalts alle vorhandenen Ionen bestimmbar sind und die sehr starken Störungen, welche der Wasserpeak und der Systempeak in den Chromatogrammen ohne CO₂-Suppression verursachen, durch die CO₂-Suppression entfernt werden.

Es ist zu beachten, dass während der Trennung der Ionen in der Trennsäule die grosse Menge Carbonat als Ionenfracht durch die Säule wandert (und nicht wie im Fall der Carbonat-Eluenten der Säule kontinuierlich zugeführt wird). Befindet sich in der Probe ein weiteres Ion mit einer sehr ähnlichen Retentionszeit wie jene von Carbonat, muss mit Störungen gerechnet werden. In den meisten Fällen tritt eine Deformation des Carbonatpeaks auf, so dass die Peakhöhe und die Peakform nicht mehr jener der Standardlösung entsprechen, aber die Peakfläche vergleichbar bleibt. Beispiele für koeluiierende Ionen und die daraus resultierenden Auswirkungen auf die betroffenen Peaks sind in Abbildung C15 und Abbildung C17 dargestellt. In Abbildung C15 liegt der Peak eines unbekanntes Ions mit der Retentionszeit von ca. 10,9 Minuten genau mitten im Systempeak. In Abbildung C17 koeluiert das unbekanntes Ion mit einer Retentionszeit von ca. 12,5 Minuten mit dem Bromid.

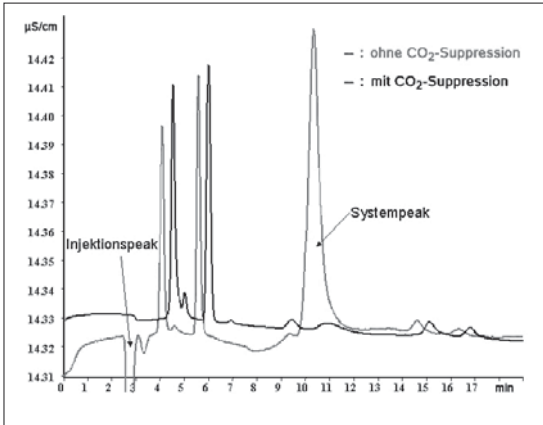


Abbildung C15:

Ionenchromatogramme einer Carbonatlösung mit einer Carbonatkonzentration von 250 mg/L

Trennsäule: Metrosep A Supp 4;
 Eluent: 1,8 mM Na_2CO_3 /1,7 mM NaHCO_3 ;
 Flussrate: 1 mL/min; Loop: 20 μL

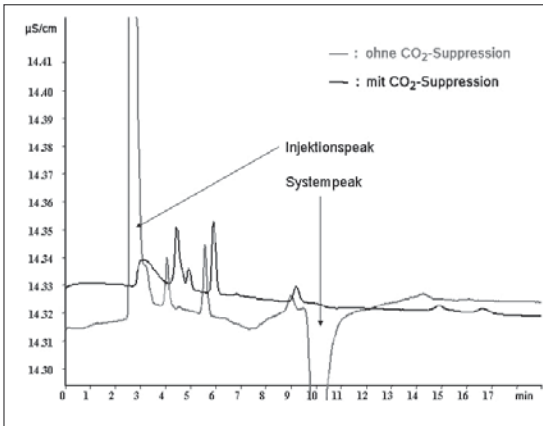


Abbildung C16:

Ionenchromatogramme einer Hydrogencarbonatlösung mit einer Hydrogencarbonatkonzentration von 250 mg/L

Trennsäule: Metrosep A Supp 4;
 Eluent: 1,8 mM Na_2CO_3 /1,7 mM NaHCO_3 ;
 Flussrate: 1 mL/min; Loop: 20 μL

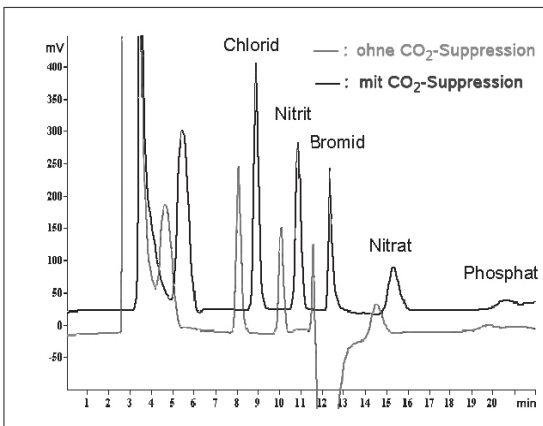


Abbildung C17:

Ionenchromatogramme einer Carbonatlösung mit 10'000 mg/L Carbonat, zu der je 1 mg/L Cl, NO_2 , Br und NO_3 hinzugefügt wurden

Trennsäule: Metrosep A Supp 5 – 250;
 Eluent: 3,2 mM Na_2CO_3 / 1 mM NaHCO_3 ;
 Flussrate: 0,7 mL/min; Loop: 20 μL

8. Gradiententechnik in Kombination mit der CO₂-Suppression

Grundsätzlich können bei Verwendung von carbonathaltigen Eluenten keine Gradienten verwendet werden, da mit steigender Eluentkonzentration die Hintergrundleitfähigkeit sehr stark ansteigt. Da aber carbonathaltige Eluenten auf Grund der starken Elutionskraft des Carbonat-Ions und der sehr schwachen Elutionskraft des Hydrogencarbonat-Ions die besten und vielseitigsten Eluenten sind (vgl. Tabelle C1), ist es sehr wünschenswert auch mit diesen Eluentkombinationen Gradienten zu verwirklichen. Ansätze hierzu hat es schon gegeben, indem erst eine Blindprobe (Reinstwasser) chromatographiert wurde. Durch Abzug des Blindwertes vom Signal der Probe erhielt man dann das eigentliche Chromatogramm.

Wesentlich eleganter kann die Gradiententechnik nun mit dem CO₂-Suppressor verwirklicht werden, da nun vor dem Detektor das CO₂ aus dem Eluenten entfernt wird und damit auch bei höheren Carbonatkonzentrationen im Eluenten die Hintergrundleitfähigkeit nahezu konstant bleibt (siehe Abbildung C18).

Bei dem in Abbildung C18 dargestellten Beispiel der Trennung von 20 Anionen, wurde ein binärer Gradient bestehend aus den Eluenten Wasser und Natriumcarbonat verwendet. Die zeitliche Änderung der Eluentzusammensetzung während der Aufnahme des Chromatogramms ist in Tabelle C3 angegeben.

Aus dem Chromatogramm wird deutlich sichtbar, dass auch diejenigen Ionen, welche durch isokratische Elution nicht getrennt werden können, sehr wohl mit einem binären Carbonatgradienten innerhalb von 35 Minuten getrennt werden. Der geringfügige Grundlinienanstieg ist durch Rest-CO₂ und ionische Verunreinigungen im Eluenten bedingt.

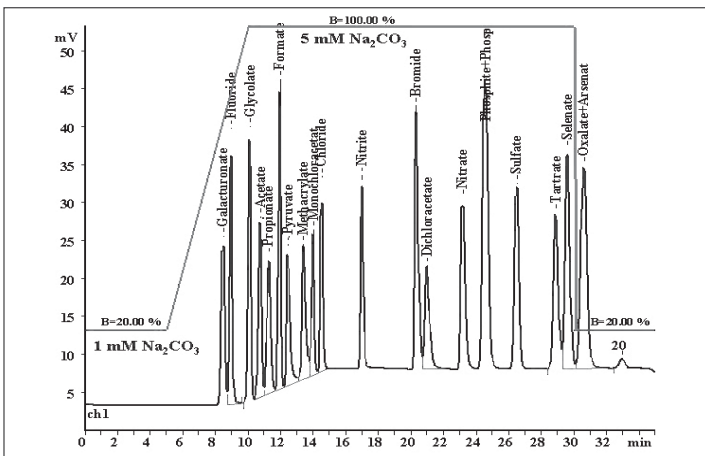


Abbildung C18: Trennung von 20 Anionen mit einem binären Gradienten

Probe: 20 ppm Galacturonat, 2 ppm Fluorid, 10 ppm Glycolat, 10 ppm Acetat, 10 ppm Propionat, 5 ppm Formiat, 10 ppm Pyruvat, 10 ppm Methacrylat, 5 ppm Monochloracetat, 2 ppm Chlorid, 5 ppm Nitrit, 10 ppm Bromid, 10 ppm Dichloroacetat, 5 ppm Nitrat, 10 ppm Phosphit, 10 ppm Phosphat, 5 ppm Sulfat, 10 ppm Tartrat, 10 ppm Selenat, 5 ppm Oxalat und 10 ppm Arsenat

Trennsäule: Metrosep A Supp 7; Eluent 1: Reinstwasser; Eluent 2: 5 mM/L Na₂CO₃

Flussrate: 0,8 mL/min; Loop: 20 µL

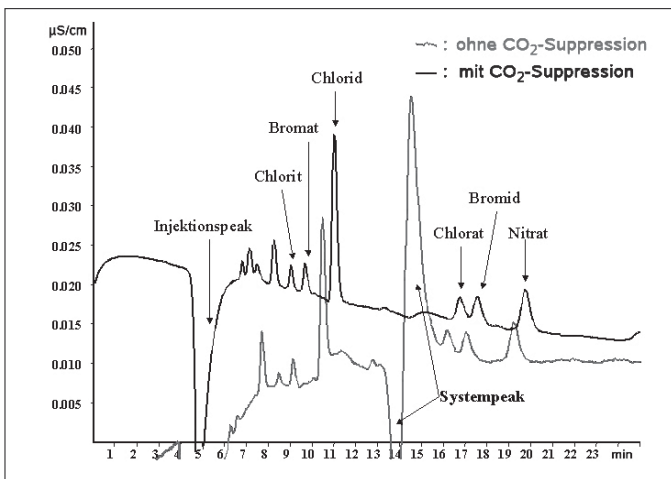
Tabelle C3: Zusammensetzung des Gradienten für die Trennung der 20 Anionen

Zeit (min)	Eluent 1: H ₂ O	Eluent 2: 5 mM Na ₂ CO ₃
0,0	80%	20%
5,0	80%	20%
10,0	0%	100%
30,0	0%	100%
30,1	80%	20%
35,0	80%	20%

9. Applikationsbeispiele

9.1. Bestimmung von Oxohalogeniden in Gegenwart der Standardionen

Auch bei anderen schwierigen Analysenproben werden durch den Einsatz des CO₂-Suppressors von Metrohm wesentlich besser auswertbare Ionenchromatogramme erhalten, wie aus Abbildung C19 hervorgeht. Die Bestimmung von Oxohalogeniden neben den Standardanionen im unteren µg/L-Bereich ist eine Herausforderung für die Ionenchromatographie. In Abbildung C19 sind die Ionenchromatogramme einer mit 10 µg/L Oxohalogeniden versetzten Wasserprobe wiedergegeben. Der positive Effekt des CO₂-Suppressors ist deutlich zu erkennen. Der Wasserpeak und der Systempeak sind verschwunden und die Basislinie ist wesentlich stabiler.

**Abbildung C19:** Ionenchromatogramme einer Wasserprobe zu der je 10 µg/L Oxohalogenid hinzugefügt wurden

Trennsäule: Metrosep A Supp 5 – 250 mit A Supp1 Guard; Eluent: 3,2 mM Na₂CO₃ / 1,0 mM NaHCO₃; Flussrate: 0,7 mL/min; Loop: 20 µL

9.2 Trinkwasser des Ortes Herisau, Schweiz

Die ionenchromatographische Analyse von Trinkwasser stellt an den Analytiker im Allgemeinen keine grossen Anforderungen. Sollen jedoch in Proben mit grosser Wasserhärte auch noch geringe Mengen Bromid und Phosphat bestimmt werden, muss ein in allen Beziehungen optimiertes System eingesetzt werden. In diesem Fall sollte auf den CO₂-Suppressor nicht verzichtet werden.

In Abbildung C20 sind die Chromatogramme einer Trinkwasserprobe der Gemeinde Herisau, Schweiz, wiedergegeben. Sie enthält 0,04 ppm Fluorid, 7,8 ppm Chlorid, 7,8 ppm Nitrat und 5,0 ppm Sulfat. Der Unterschied der Chromatogramme mit und ohne CO₂-Suppressor ist marginal und die Auswertung ist in beiden Fällen nicht gestört. Wird jedoch das Chromatogramm genauer interpretiert, d.h. die Leitfähigkeitsskala wesentlich gespreizt (von ca. 30 µS/cm auf 0,07 µS/cm), so werden weitere Peaks sichtbar, nämlich Bromid und Phosphat mit einem Gehalt von 0,004 bzw. 0,001 mg/L.

Auch hier zeigt sich deutlich der Vorteil der CO₂-Suppression (vgl. Abbildung C21).

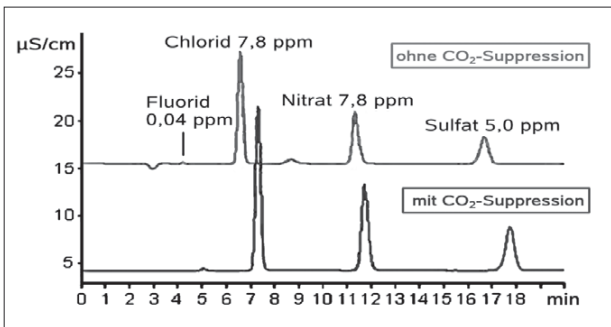


Abbildung C20:

Ionenchromatogramm einer Trinkwasserprobe aus Herisau

*Trennsäule: Metrosep A Supp 5 – 150 mit A Supp1 Guard;
Eluent: 3,2 mM Na₂CO₃ / 1,0 mM NaHCO₃;
Flussrate: 0,7 mL/min;
Loop: 20 µL*

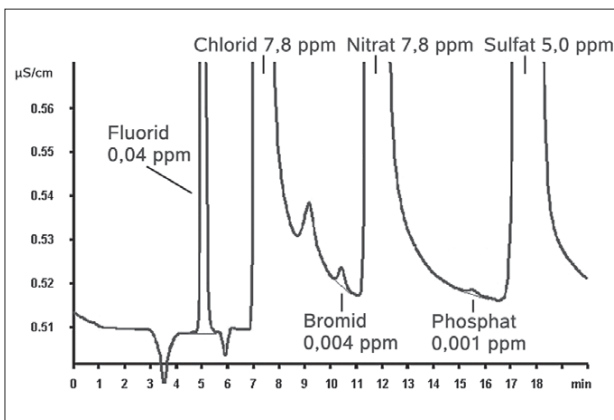


Abbildung C21:

Detailsicht des Ionenchromatogramms (mit CO₂-Suppression) einer Trinkwasserprobe aus Herisau

*Trennsäule: Metrosep A Supp 5 – 150 mit A Supp1 Guard;
Eluent: 3,2 mM Na₂CO₃ / 1,0 mM NaHCO₃;
Flussrate: 0,7 mL/min;
Loop: 20 µL*

9.3 Bestimmung der Anionengehalte in Reinstwasser

Auch bei der Analyse von Reinstwasser stören der Wasser- und der Systempeak die Auswertung des Chromatogramms stark. In Abbildung C22 ist nur das Chromatogramm abgebildet, welches unter Verwendung des CO₂-Suppressors aufgenommen wurde. Interessant hierbei ist, dass sogar ein Probenvolumen von lediglich 20 µL im µg/L-Bereich gut auswertbare Chromatogramme ergibt.

Dass nicht einmal ein ganz kleiner Wasserpeak beobachtet wird, liegt an dem in der Reinstwasserprobe gelösten CO₂.

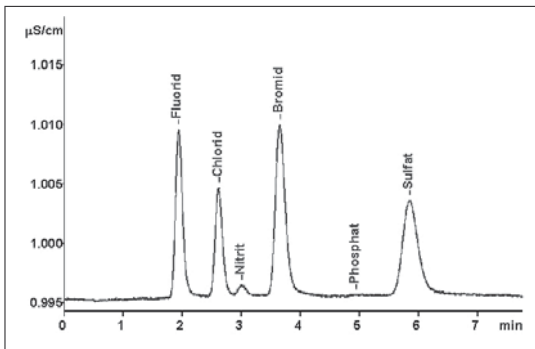


Abbildung C22:

Konzentrationen:

15 µg/L F; 18 µg/L Chlorid; 3 µg/L Nitrit;
86 µg/L Bromid; ca. 2 µg/L Phosphat und
42 µg/L Sulfat

Trennsäule: Metrosep A Supp 5 – 50;

Eluent: 3,2 mM Na₂CO₃/1,0 mM NaHCO₃;

Flussrate: 0,7 mL/min; Loop: 20 µL

10. Fazit

Durch die Kombination von chemischer Suppression und CO₂-Eliminierung lassen sich in der Anionenchromatographie wesentlich niedrigere Hintergrundleitfähigkeiten realisieren als ohne CO₂-Suppression. Die Vorteile für den Anwender sind:

- lineare Kalibrierfunktionen bis in den mg/L-Bereich
- bessere Nachweisgrenzen durch eine extrem glatte Basislinie und Abwesenheit des Systempeaks
- problemlose Integration der Peaks
- Gradientenfähigkeit

Insgesamt erhält der Anwender also einen deutlich verbesserten Leitfähigkeitsdetektor, der neue Möglichkeiten eröffnet.

D) Grundlagen, Prinzipien und Anwendungen der Kopplungen IC-ICP-AES und IC-ICP-MS

Prof. Dr. Andreas Seubert

Fachbereich Chemie, Analytische Chemie, Philipps-Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Str., 35043 Marburg

E-Mail: seubert@staff.uni-marburg.de

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	58
2.	Die Kopplungspartner.....	58
2.1	Ionenchromatographie als Kopplungspartner	58
2.1.1	Ionenaustauschchromatographie (IEX)	58
2.1.2	Ionenpaarchromatographie (IPC).....	59
2.1.3	Ionenausschlusschromatographie (ICE).....	60
2.2	Das induktiv gekoppelte Plasma (ICP) als Quelle für die Atomemissions- und Massen-Spektrometrie (ICP-AES und ICP-MS)	60
2.2.1	Das induktiv gekoppelte Plasma	60
2.2.2	Das ICP-AES als Kopplungspartner.....	62
2.2.3	Das ICP-MS als Kopplungspartner	63
2.3	Das Interface zwischen IC und ICP.....	64
2.4	Datenaufnahme und Software	66
3.	Applikationen der Online-Kopplungen IC-ICP-AES und IC-ICP-MS	67
3.1	Elementspeziesanalyse	68
3.2	Voranreicherung für Multielement-Ultraspurenanalyse	69
3.3	Eliminierung von Interferenzen.....	72
4.	Schlussfolgerungen	76
5.	Literatur	77

1. Einleitung

Im Zuge der Weiterentwicklung chromatographischer Verfahren stösst man an vielen Stellen auf systembedingte Grenzen. Zur Überwindung dieser Grenzen bedarf es einschneidender Änderungen seitens der Chromatographie (Trennsäule, Trennprinzip und Eluent) oder der Detektion (Selektivität, Empfindlichkeit).

Betrachtet man die Online-Kopplungen IC-ICP-AES und IC-ICP-MS, so wird sofort klar, dass die Detektion die einschneidendste Änderung darstellt. Plasma-basierte atomspektrometrische Analysenverfahren wie die ICP-AES oder ICP-MS überzeugen durch ihre extrem hohe Elementselektivität gepaart mit sehr niedrigen Nachweisgrenzen für die meisten Elemente. Ein Atomspektrometer stellt allerdings andere Anforderungen an die Chromatographie als dies ein Leitfähigkeitsdetektor tun würde. Betrachtet man die Historie der Ionenchromatographie, so wird schnell deutlich, dass die Kombination aus Ionenchromatographie und Leitfähigkeitsdetektion nur durch umfangreiche Anpassungen auf Seiten der Chromatographie möglich wurde. Es mussten spezielle niederkapazitive stationäre Phasen entwickelt werden, der Eluent musste auf Basis von Anionen schwacher Säuren hergestellt werden und nicht zuletzt funktioniert dies alles nur in Verbindung mit einer Suppression. Wenn man jetzt eine Ionenchromatographie-Applikation, die für den Leitfähigkeitsdetektor entwickelt wurde, direkt auf die Kopplungen IC-ICP-AES und IC-ICP-MS überträgt, darf man sich nicht über unbefriedigende oder zumindest nicht optimale Ergebnisse wundern.

2. Die Kopplungspartner

2.1 Ionenchromatographie als Kopplungspartner

Der Begriff Ionenchromatographie wird heutzutage sowohl als Abkürzung für Ionenaustauschchromatographie als auch als Sammelbegriff für die drei sich mit der Trennung von Ionen oder potentiell ionischen Verbindungen befassenden Methoden Ionenaustausch-, Ionenausschluss- und Ionenpaarchromatographie verwendet.

2.1.1 Ionenaustauschchromatographie (IEX)

Der Ionenaustausch ist ein gut verstandener Retentionsmechanismus, der auf einer chemischen Reaktion basiert. Die daraus resultierenden Konsequenzen sind im Kapitel 1.2 des Beitrages «Grundlagen, Prinzip und Anwendungen fortgeschrittener Detektionstechniken in der Ionenchromatographie» näher beschrieben.

Kleine Anionen und Kationen werden auf einem gegensätzlich geladenen Ionenaustauscher durch die treibende Kraft eines gleich geladenen Ions voneinander getrennt (siehe Abbildung D1). Die Ionenaustauschfunktion für die Trennung von Anionen basiert auf quaternären Ammoniumgruppen bei Verwendung von Hydroxid- oder Carbonat-Ionen als Eluent-Ionen [D1-D3].

Für die Trennung von Kationen werden dem Eluenten oftmals komplexierende Liganden beigefügt, welche die effektive Ladung der Kationen reduziert und Unterschiede in der Retention durch unterschiedliche Komplexierungsgrade fördert.

Ein typisches Elutionssystem für Kationen basiert auf einem treibenden Kation wie H⁺ oder Na⁺ und einem starken Komplexbildner wie Dipicolinsäure oder Weinsäure [D3]. Das treibende Kation wird dabei, falls notwendig, zugleich zur pH-Einstellung genutzt.

Der grundlegende Ionenaustausch-Prozess auf einem stark sauren oder stark basischen Ionenaustauscher lässt sich in der Regel gut kontrollieren. Schwieriger wird es, wenn sekundäre Retentionsmechanismen wie die Adsorption von Ionen stören. Weiterhin sind die Packungsmaterialien als Konsequenz der Verwendung der Leitfähigkeitsdetektion von niedriger Austauschkapazität. Dies begrenzt die maximale Probenkonzentration und –menge und damit auch direkt die erzielbare Nachweisgrenze.

In Abhängigkeit vom Typ des Grundmaterials und des Konstruktionsprinzips sind neben Adsorption (Polystyrolharze), Ionenaustausch entgegengesetzter Polarität (agglomerierte Ionenaustauscher), oxophile Wechselwirkungen (Silicagel) oder Komplexbildung (Methacrylatharze) beobachtbar.

Eine wesentlich selektivere Variante des Ionenaustauschs basiert auf der Komplexbildung am Austauscher. Ein prominenter Vertreter ist die immobilisierte Iminodiessigsäure als quasi halbes EDTA-Molekül. Bei diesen chelatisierenden Ionenaustauschern sind häufig kinetische Probleme in Form von unbefriedigender Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung zu beobachten. Dies tritt in Abhängigkeit von der Komplexbildungskinetik des Kations und der Anzahl der Arme des Komplexbildners auf [D4].

Alle Varianten des Ionenaustauschs sind hervorragend für die Anreicherung und für die Trennung chemisch ähnlicher Kationen und Anionen geeignet.

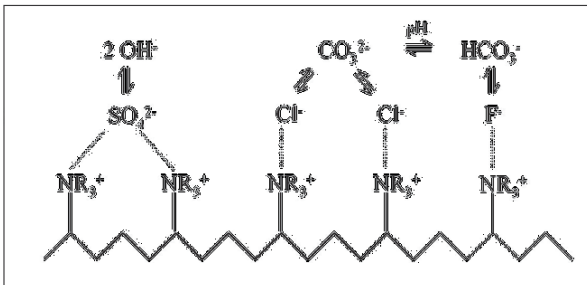


Abbildung D1:

Visualisierung der Austauschgleichgewichte auf einem Anionenaustauscher. Die Elution der Analyten kann nur durch gleichionische Verdrängung mittels der Eluent-Anionen realisiert werden.

2.1.2 Ionenpaarchromatographie (IPC)

Die Anwendungsgebiete von Ionenpaar- und Ionenaustauschchromatographie überlappen sich deutlich. Die IPC füllt dabei die Lücke hin zur Umkehrphasenchromatographie (RP – Reversed Phase) und ist insbesondere für wenig polare und für nur bedingt stabile Ionen wie Komplexspezies von Interesse [D3]. Durch den Mechanismus der Ionenpaarbildung lassen sich die manchmal kritischen ionischen Wechselwirkungen zwischen Analyt und stationärer Phase reduzieren.

Die IPC kann in ihren Grenzfällen entweder als Ionenaustauschchromatographie mit einem dynamisch erzeugten Ionenaustauscher oder als Umkehrphasentrennung von wenig dissoziierten Ionenpaaren beschrieben werden. Im Falle eines dynamisch erzeugten Ionenaustauschers ist das Ionenpaarreagenz einfach auf der Oberfläche des Umkehrphasen-Packungsmaterials adsorbiert.

Ein wichtiger Vorteil der IPC ist die Möglichkeit zur gleichzeitigen Trennung von anionischen, kationischen und nichtionischen Verbindungen in einem einzigen System. Ebenfalls interessant ist die exzellente Möglichkeit zur Regeneration der zugrunde liegenden Umkehrphasen-Säule. Durch Einsatz eines starken Eluenten auf Basis von organischen Lösungsmitteln lassen sich die Ionenpaarreagenzien und etwaige adsorbierte Stoffe

wieder vollständig entfernen. Diese Art von Vergiftung der Säulen bereitet gerade in der Ionenaustauschchromatographie grosse Probleme. Durch diese interessanten Eigenschaften ist die IPC gerade zusammen mit der Atomspektrometrie zu einer gut geeigneten Methode zur Elementspeziesanalyse geworden. Nachteilig ist allerdings der Anteil an organischem Modifizier, der bei höheren Gehalten eine Modifikation des Plasmas mit Sauerstoff notwendig macht.

Als Nachteile sind die langen Äquilibrierungszeiten und die limitierte Beständigkeit gegenüber konzentrierten oder grossvolumigen Proben zu nennen. Die lange Äquilibrierungszeit entsteht durch die komplexen dynamischen Adsorptionsgleichgewichte auf der Trennsäule. Deren Störung durch konzentrierte Proben ist auch gleichzeitig der Grund für die Empfindlichkeit der IPC gegenüber konzentrierten und grossvolumigen Proben. Eine weitere Konsequenz ist eine reduzierte Retentionszeitkonstanz der IPC gegenüber der IEX- und RP-Chromatographie.

2.1.3 Ionenausschlusschromatographie (ICE)

Die IEC trennt die Analyten nach ihren pK_s -Werten [D3]. Dabei werden die Anionen starker Säuren vom Porenvolumen eines niedrig quervernetzten, stark sauren Kationenaustauschers durch sein negatives Oberflächenpotential ausgeschlossen. Dieses als Donnan-Membran bezeichnet Oberflächenpotential tritt bei hochfunktionalisierten Ionenaustauschern mit permanent dissoziierten Funktionalitäten auf.

Das Retentionsvolumen der Analyten steigt mit steigenden pK_s -Werten der Analyten. Dieser Typ der Ionenseparation ist als bislang einziger Mechanismus noch nicht in der Online-Kopplung mit dem ICP verwendet worden. Dies liegt an den typischerweise per IEC analysierten Analyten. Die Detektion von Kohlenstoff durch ICP-AES und -MS ist zwar grundsätzlich möglich und auch empfindlich, allerdings enthält das für die ICP-Generierung verwendete Argon zu viel CO_2 . Daraus ergibt sich ein hoher, stark von den Plasmabedingungen abhängiger Untergrund. Andere Detektionsprinzipien wie Photometrie oder Leitfähigkeit sind hier besser geeignet.

2.2 Das induktiv gekoppelte Plasma (ICP) als Quelle für die Atomemissions- und Massen-Spektrometrie (ICP-AES und ICP-MS)

Die atomspektrometrischen Methoden auf Basis des ICP erlauben die empfindliche Bestimmung fast aller Elemente in einer fast uneingeschränkten Bandbreite von gasförmigen, flüssigen und festen Matrices. Wichtige Einschränkungen ergeben sich aus dem verwendeten Plasmagas und seinen Verunreinigungen (Ar, andere Edelgase, N, O und einige Halogene), sowie durch die Elemente typischer Lösungsmittel wie Wasser (H, O) und durch physikalische Restriktionen wie zum Beispiel eine nicht ausreichende Ionisierung (F) oder Emissionslinien im Vakuum-UV-Bereich ($< 190\text{nm}$) (F, Cl, Br) [D5].

2.2.1 Das induktiv gekoppelte Plasma

Das ICP mit Argon als Plasmagas ist heutzutage die wichtigste Anregungsquelle für die Atomspektrometrie [D5]. Argonplasmen sind kompatibel mit wässrigen Aerosolen, haben eine ausreichend hohe Wärmekapazität für das Trocknen von Aerosolen, für die Dissoziation von Verbindungen und für die Anregung der beteiligten Atome. Bedingt durch

die Ionisierungsenergie des Argons eignet es sich auch hervorragend für die Ionisierung von Elementen. Günstigerweise entstehen dabei praktisch nur einfach ionisierte Elementionen. Die Temperaturen (kinetische Temperatur, Elektronentemperatur, Atomisierungstemperatur, Ionisierungstemperatur und weitere) im Argonplasma variieren von 4500 bis 10000 K in Abhängigkeit von der jeweiligen Temperaturdefinition und von der lokalen Position im Plasma. Ein ICP ist daher ein so genanntes thermisches Ungleichgewichtsplasma. Die Temperatur im analytisch nutzbaren inneren Probenkanal eines ICP's ist mit 5500 bis 6500 K hoch genug, um alle chemischen Bindungen eines Moleküls zu zerstören.

Die typischen Komponenten und die Konfiguration eines ICP-AES- und ICP-MS-Spektrometers sind in Abbildung D2 gezeigt. Der ICP-Teil ist praktisch identisch für ICP-AES und ICP-MS.

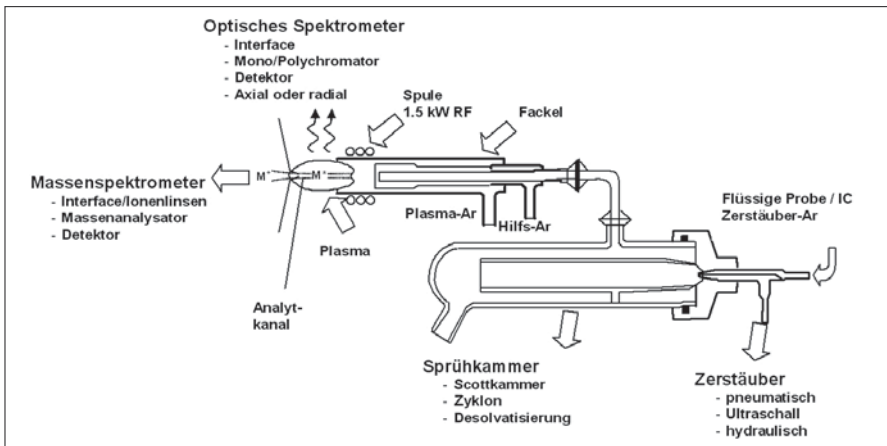


Abbildung D2: Aufbau eines ICP-MS bzw. ICP-AES-Spektrometers mit den typischen Komponenten. Der ICP-Teil ist praktisch identisch für beide Varianten.

Die Fackel (Brenner) des ICP besteht aus drei konzentrischen Quarzrohren, von welchen das äussere mit dem Plasma-Argon bei einer typischen Flussrate von 14 L/min durchströmt wird. Dieser Gasstrom wird zur Aufrechterhaltung des Plasmas und zur Kühlung genutzt. Der mittlere Kanal transportiert den Hilfsgasstrom, der für die Form und die axiale Position des Plasmas zuständig ist. Der innere Kanal transportiert den von der Zerstäuber/Zerstäuber-Kammer-Kombination kommenden Zerstäubergasstrom. Dieser Gasstrom transportiert die Analyten in das Plasma. Sowohl der Hilfs- als auch der Zerstäubergasstrom liegen typischerweise bei 1 L/min.

Die Energie für die Aufrechterhaltung des Plasmas wird über eine aus zwei oder drei Windungen bestehende, wassergekühlte Kupferspule übertragen. Als Energiequelle dient ein Hochfrequenzgenerator mit 1 bis 1,5 kW Leistung und einer Frequenz von 27,12 oder 40,68 MHz. Das Plasma bildet sich mittels eines Zündfunken, welcher eine hinreichende Menge von Elektronen und Argon-Kationen bildet.

Das Probenzuführungssystem ist typischerweise für flüssige Proben ausgelegt, aber es existieren auch geeignete Lösungen für Gase und Feststoffe. Die Standardkonfiguration eines ICP besteht aus einem pneumatischen Zerstäuber für die Erzeugung feinsten Aerosoltröpfchen und aus der Zerstäuber-Kammer, die mittels kinetischer Diskriminierung nur die feinste Fraktion der Aerosoltröpfchen in das Plasma kommen lässt. Anderenfalls wird das Plasma entweder instabil oder erlischt vollständig.

In Tabelle D1 werden die beiden Detektionsmethoden ICP-AES und ICP-MS anhand der abgeschätzten Nachweisgrenzen von 49 Elementen verglichen.

Tabelle D1:

Zusammenstellung der grob abgeschätzten Nachweisgrenzen für 49 Elemente bei Verwendung der empfindlichsten Emissionslinie im ICP-AES und des empfindlichsten Isotops in der ICP-MS (Quadrupol-ICP-MS). Die Daten wurden anhand von Herstellerinformationen zusammengestellt und durch überlappende Elemente angepasst

Element	NWG _{ICP-AES} µg/L	NWG _{ICP-MS} µg/L
Al	5	0,05
Sb	40	0,005
As	30	0,01
Ba	0,5	0,001
Be	0,1	0,001
Bi	10	0,001
B	3	0,07
Br	800 / 250	0,05
Cd	2	0,005
Ca	0,1	0,5
Ce	100	0,001
Cr	5	0,005
Cl	250 / 80	160
Co	3	0,001
Cu	0,3	0,005
Ge	100	0,05
Au	25	0,005
I	100 / 10	0,005
In	100	0,001
Fe	1	0,1
La	6	0,005
Pb	7	0,001
Li	3	0,005
Mg	0,5	0,05

Element	NWG _{ICP-AES} µg/L	NWG _{ICP-MS} µg/L
Mn	0,4	0,005
Hg	20	0,001
Mo	1	0,005
Ni	7	0,005
Pd	70	0,005
Pt	30	0,005
K	80	0,5
P	20	6
Se	50	0,05
Si	5	8
Ag	5	0,005
Na	6	0,05
Sr	0,2	0,001
S	50	50
Te	20	0,005
Tl	50	0,001
Sn	7	0,005
Ti	3	0,05
W	20	0,005
U	400	0,001
V	2	0,005
Zn	1	0,005
Zr	5	0,005

2.2.2 Das ICP-AES als Kopplungspartner

Die Atomemissionsspektrometrie mit dem ICP als Photonenquelle ist eine wohl etablierte und gut verstandene Routinemethode [D5]. Die Photonen können entweder radial als Standardmethode oder axial als empfindlichere, aber zugleich auch störungsanfälliger Alternative beobachtet werden. Bei Radialbeobachtung können über die variable Beobachtungshöhe verschiedene Temperaturzonen des ICP's genutzt werden. Moderne Geräte verfügen meist über beide Beobachtungsmöglichkeiten.

Das ICP produziert einen wellenlängenabhängigen Untergrund, welcher hauptsächlich

durch die bei der Rekombination von Argon-Kationen und Elektronen freiwerdende Energie verursacht wird. Dieses Kontinuum wird noch von den Emissionslinien des Argons und einer Reihe von Molekülemissionen überlagert. Das grundlegende Problem der ICP-AES ist die korrekte Detektion der Analyt-Linie auf diesem Untergrund, welcher natürlich mit allen Betriebsparametern des Plasmas variiert.

Als Spektralapparate werden heutzutage praktisch ausschliesslich Polychromatoren eingesetzt, welche eine simultane Beobachtung vieler Emissionslinien und deren Untergründe erlauben. Aufgabe des Mono- oder Polychromators ist die Unterscheidung der selektierten Analyt-Emissionslinie von interferierenden Linien anderer Elemente, Ionen oder Moleküle. Die benötigte Auflösung variiert von weniger als 3 pm (schon aufgrund der Doppler-Verbreiterung der Emissionslinien aussichtslos) bis hin zu typischerweise mindestens 20 bis 30 pm Abstand zwischen den Linien. Die erzielbare Auflösung der Spektralapparate liegt zumeist zwischen 4 und 20 pm.

Die Polychromatoren basieren entweder auf der Paschen-Runge Aufstellung (Konkavgitter mit der Detektion der Emissionslinien auf dem Rowland-Kreis des Gitters) oder auf einer Echelle-Optik, die ein Gitter mit niedrigen Strichdichten in hohen Ordnungen betreibt und zusammen mit einem Ordnungsseparator (Prisma) für hohe Auflösungen sorgt. [D5]. Als Detektoren werden Photomultiplier, Photodioden, Dioden-Arrays oder Flächendetektoren wie CCD- oder CID-Chips eingesetzt.

Weitere wichtige Kenndaten der verwendeten Optik sind der nutzbare Wellenlängenbereich, die Zahl der simultan beobachtbaren Linien, das Rauschmass und nicht zuletzt die Transmission. Die heutigen Spitzengeräte haben einen nutzbaren Spektralbereich beginnend bei 120 nm [D6] bis hin zum nahen Infrarotbereich für die Bestimmung der Alkalimetalle und bieten die Möglichkeit zur wahlweise axialen und radialen Betrachtung des Plasmas.

2.2.3 Das ICP-MS als Kopplungspartner

Im ICP liegen die meisten Elemente praktisch ausschliesslich als einfach geladene Ionen vor [D7]. Die Ionen werden über ein mehrstufiges, differentiell gepumptes Interface bestehend aus Lochblenden extrahiert. Die erste Stufe besteht aus einem wassergekühlten «Sampler» aus Nickel oder Platin, welcher direkt in das Plasma eintaucht und eine Öffnung von ca. 1 mm aufweist. Hinter diesem Sampler befindet sich die Expansionskammer. Eine leistungsstarke Drehschieberpumpe senkt hier den Druck von Atmosphärendruck auf ca. 2 mbar ab. Eine weitere Lochblende, die «Skimmer» genannt wird, trennt den Expansions- oder Interfacebereich vom Hochvakuumbereich ab. In letzterem herrschen Restdrücke von 10^{-4} bis 10^{-7} mbar. Die hohe Druckdifferenz zwischen Atmosphärendruckplasma und Massenspektrometer erzeugt eine Überschallexpansion des Plasmas in das Massenspektrometer.

Mittels einer Ionenoptik werden positiv geladene Ionen in das Massenspektrometer beschleunigt, während negative geladene Teilchen und Neutralteilchen bevorzugt entladen bzw. abgepumpt werden. Der entstandene Ionenstrahl muss noch durch einen Photonenstop («on-axis»-Bauweise) oder durch einen «off-axis»-Massenfilter von Photonen separiert und refokussiert werden [D8].

Die neueste Generation von Quadrupol-basierten ICP-MS-Geräten bietet eine Kollisionszelle (auch Reaktionszelle, Hexapol oder Oktopol genannt), welche sich zwischen der klassischen Ionenoptik und dem Quadrupol befindet. Sie dient der Energiefokussierung der Ionen und der Zerstörung von Molekülionen [D9]. Die Kollisionszelle beeinflusst die Transmission der Ionen (positiv wie negativ) und zerstört mehr oder weniger effektiv Molekülionen. Dabei erweisen sich Molekülionen mit H-Atomen als besonders wider-

spenstig, während beispielsweise Argon-Dimere leicht dissoziiert werden.

Der Standard-Massenfilter des ICP-MS ist immer noch der Quadrupol. Er ermöglicht die Auflösung von nominellen Massenunterschieden von 0,2 bis 0,5 amu und ist somit für Elementfragestellungen zumeist ausreichend. Ausschlaggebend für die Leistungsfähigkeit aller ICP-MS-Geräte sind die Transmission des Interfaces und des Massenanalysators, die Untergrundzählrate (ausgelöst durch Restgas und Photonen) sowie Störungen entstehend aus Molekülionen und doppelt geladenen Ionen.

Der instrumentelle Untergrund typischer Quadrupolgeräte liegt bei 10 cps (counts per second, gemessen bei m/z 220), moderne Geräte mit off-axis Quadrupol erreichen 0,2 bis 1 cps.

Ein Massenfilter mit mittlerer Auflösung ist das Flugzeitmassenspektrometer (TOF) [D10]. Bei Anbindung an ein ICP erhält man Auflösungen im Bereich von $m/\Delta m$ 1000. Hauptvorteil des TOF-ICP-MS für Anwendungen im Kopplungsbereich ist die schnelle Aufnahme der kompletten Massenspektren, was insbesondere für die kurzzeitigen Signale einer Chromatographie von Vorteil ist. Bei Quadrupol-Geräten muss man sich in Abhängigkeit von der Halbwertsbreite der Signale schnell auf einige wenige Massen beschränken. Dies liegt an der sequentiellen Arbeitsweise des Quadrupols.

Der für alle Massen identische Extraktionszeitpunkt (Startzeitpunkt der Beschleunigung) beim TOF-ICP-MS führt zu akkuraten Isotopenverhältnismessungen, die wiederum zur Kalibrierung der Online-Applikationen verwendet werden können.

Die hochauflösenden ICP-MS-Geräte basieren alle auf doppelt fokussierenden Massenspektrometern in der umgekehrten Nier-Johnson-Aufstellung mit einem elektrostatischen und einem magnetischen Massenfilter [D8]. Damit lassen sich routinemässig Auflösungen von 3000 bis 10000 $m/\Delta m$ erreichen.

Diese Auflösung reicht aus, um eine Vielzahl von Störungen durch Molekülionen zu umgehen. So lässt sich ArO^+ von ^{56}Fe und ArCl^+ von ^{75}As unterscheiden. Trotzdem verbleiben aber noch einige nicht auflösbare Interferenzen.

2.3 Das Interface zwischen IC und ICP

Das Verhalten eines ICP-Spektrometers als Detektor in der Ionenchromatographie wird von der Eluentzusammensetzung und der Flussrate dominiert. Dabei ist die Flussrate über einen weiten Bereich über die Säulengeometrie beeinflussbar. Wenn man den Säulendurchmesser von 8 mm (präparative Säulen) über 4 mm (analytische Standardsäule) bis hin zu 1 oder 2 mm (Microbore-Säulen) variiert, ändert sich die Flussrate bei gleicher Lineargeschwindigkeit der mobilen Phase von 10 auf 0,1 mL/min.

Grössere Säulendurchmesser erlauben grössere Probenaufgabemengen und sind einfacher in der Handhabung. Bei kleineren Säulendurchmessern geht man in der Regel auch auf kleinere Packungsmaterialien über. Der reduzierte Fluss stellt auch andere Anforderungen an die HPLC-Pumpe. Die Empfindlichkeit der Chromatographie gegenüber externen Volumina steigt, was insbesondere im Blick auf die Schlauchverbindungen und auf die Zerstäuberammer eines ICP kritisch ist [D23].

In Abbildung D3 erkennt man den praktischen Aufbau der Kopplung des Ionenchromatographen mit dem ICP-MS-Gerät. Die gesamte Probenmanipulation findet in der links zu sehenden Ionenchromatographie-Anlage statt. Hier sind neben den unbedingt benötigten Bausteinen (Pumpe, Injektionsventil und Trennsäule) auch ein weiterer Detektor (Leitfähigkeit) und ein Autosampler zu sehen. Auf der Seite der Ionenchromatographie ist die Auslasskapillare der Trennsäule der alleinige Interface-Baustein.

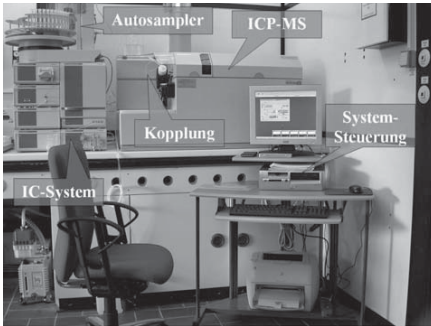


Abbildung D3:
 Aufbau eines IC-ICP-MS-Systems. Auf der linken Seite ist ein Ionenchromatograph mit Detektor und Autosampler zu sehen, auf der rechten Seite ein ICP-MS-System.

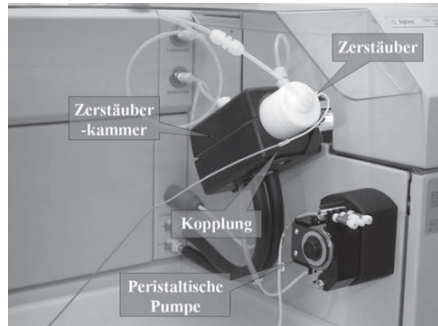


Abbildung D4:
 Detaillierter Blick auf das physische Interface zwischen Chromatographie und Atomspektrometrie. Es muss lediglich eine Verbindung zwischen der Auslasskapillare der Trennsäule und dem Zerstäubersystem des ICP-MS hergestellt werden.

Auf der Seite der ICP sind der Zerstäuber und die Zerstäuberkammer die entscheidenden Interface-Bausteine (siehe Abbildung D4). Die gebräuchlichsten Typen und deren Charakteristika sind in Tabelle D2 aufgelistet.

Tabelle D2:
 Zerstäubertypen und Sprühkammer, die in Applikationen der IC-ICP-AES und IC-ICP-MS eingesetzt werden

Zerstäubertyp	Massenflussabhängig	Empfindlichkeit	Desolvatisierung notwendig	anwendbar für
Pneumatische Zerstäuber (Meinhard, Cross flow, V-groove)	Ja	Niedrig	Nein	Wässrige Eluents, begrenzt auch für organische Lösungsmittel
High efficiency nebulizer (HEN)	Ja	Hoch	Ja	Wässrige Eluents, begrenzt auch für organische Lösungsmittel
Ultraschall-zerstäuber (USN)	Ja	Hoch	Ja	Funktioniert am besten für saubere Wasserproben, Effizienz hängt stark von der Viskosität und vom Salzgehalt ab
High pressure nebulizer (HHPN)	Ja	Hoch	Ja	Beste Wahl für viskose Proben, hohe Effizienz für viele Probenarten
Direct injection nebulizer (DIN)	Nein	niedrig/hoch (relativ/absolut)	Nein	Für alle Arten von Eluents, nützlich für Hg, B, I und andere Elemente mit hoher Verschleppung bei konventioneller Zerstäubung
Scott-Sprühkammer	-	-	Nein	Standardausstattung vieler ICP-AES und ICP-MS
Zyklon-Kammer	-	-	Nein	kleineres Innenvolumen, schnellere Auswaschzeiten
Desolvatisierung	-	-	-	Grosses Volumen, grosse innere Oberfläche, verursacht physikalische und chemische Störungen

Die allgemeine Anforderung an den Zerstäuber ist die Kompatibilität zu Flussrate und Eluentzusammensetzung. Eluenten auf Basis von Wasser enthalten oft höhere Salzkonzentrationen, welche bei der Zerstäubung zum Verstopfen des Zerstäubers führen können. Werden organische Lösungsmittel verwendet, wird das Plasma durch erhöhten Dampfdruck und den daraus resultierenden höheren Kohlenstoffgehalt in der Gasphase gestört. Dem kann sowohl für Wasser als auch für organische Lösungsmittel durch Kühlen der Zerstäuberkammer entgegengewirkt werden. Bei höheren Wasserfrachten muss eine Desolvatisierung eingesetzt werden. Bei höheren Lösungsmittelanteilen ist die Zufuhr von Sauerstoff zum Plasma notwendig, damit der Kohlenstoff zu CO_2 verbrannt werden kann. Im Vergleich zum ICP-AES toleriert das ICP-MS geringere Salz- und Lösungsmittelgehalte. Die pneumatische Zerstäubung verwandelt das ICP in einen massenflussabhängigen Detektor. Der typische pneumatische Zerstäuber besitzt einen relativ breiten Bereich, in welchem die Effizienz der Aerosolbildung (und damit die beobachtete Signalintensität) konstant bleibt. Unterhalb dieses Bereichs sinkt das Signal deutlich ab, oberhalb nur relativ wenig.

Somit ist bei niedrigen Flussraten die Beziehung zwischen Massenfluss des Analyten und Signalintensität linear und bei höheren Flussraten die Signalintensität konstant. Dieses Verhalten lässt sich für die Empfindlichkeitssteigerung der Kopplung ausnutzen.

Wenn man bei der Online-Applikation eine externe Kalibrierung einsetzen möchte, müssen die Flussrate der Chromatographie und die für die Kalibrierung verwendete Flussrate exakt übereinstimmen. Auch die Flussratenkonstanz ist extrem wichtig für eine geringe Streuung der Resultate [D11].

Einige leicht adsorbierbare Analyten verursachen in pneumatischen Zerstäubungssystemen aufgrund deren grosser Oberflächen erhebliche Probleme. Dazu zählen Verbindungen der Elemente Quecksilber, Iod, Thallium und Silber, die mit den Polymerbestandteilen des Probenzuführungssystems interagieren. Andere Problemfälle sind Bor-Verbindungen, die bei Glasoberflächen zu Komplikationen führen. Somit darf das Zerstäubungssystem als Quelle von Adsorption und Verschleppung nicht ausser Acht gelassen werden.

Ein weiteres Qualitätsmerkmal ist die durch das Zerstäubersystem ausgelöste Signalverbreiterung. Die typische Signalbreite wird von der Säulengeometrie bestimmt. Bei Microbore-Applikationen werden Signale mit Halbwertsbreiten von weniger als 1 s erhalten, während Standard-Applikationen mit Säulen von 4 mm Innendurchmesser typischerweise Signalbreiten von 5 bis 30 s ergeben. Die Signalverbreiterung lässt sich durch die Wahl der Zerstäuberkammer beeinflussen, wobei das Innenvolumen der Zerstäuberkammer möglichst gering gehalten werden sollte. Dies wirkt sich allerdings nachteilig auf die Signalstabilität im ICP aus.

Ein genereller Vorteil der Online-Kopplung IC-ICP ist die konstante Eluentzusammensetzung. Das ICP-AES oder ICP-MS wird somit für die gesamte Zeit mit einer konstanten Matrix betrieben, was sich positiv auf die Langzeitstabilität der Spektrometer auswirkt. Leistung, Gasströme und andere gerätespezifische Einstellungen können bei der ICP-AES und ICP-MS für exakt definierte Betriebsbedingungen optimiert werden.

2.4 Datenaufnahme und Software

Die Detektion einzelner Elemente anhand einer Emissionslinie oder eines Masse-zu-Ladungsverhältnisses (m/z) bereitet weder ICP-AES- noch ICP-MS-Spektrometern Probleme. Wenn die Anzahl der gleichzeitig beobachteten Linien oder Massen steigt, ergeben sich spezielle Anforderungsprofile. Im Fall der ICP-AES wird ein Polychromator

zwingend notwendig, weil Monochromatoren nicht hinreichend schnell die Wellenlänge verändern können. Beim Einsatz von Echelle-Spektrometern mit Flächendetektoren ist die Auslesegeschwindigkeit für das Array die limitierende Größe. Hier gibt es je nach Konstruktionsprinzip erhebliche Unterschiede.

Im Fall des ICP-MS mit einem Quadrupol ist der Übergang fließender. Bedingt durch die hohe Änderungsgeschwindigkeit des m/z -Verhältnisses (bis zu 3000 Masseneinheiten pro Sekunde) kann der Quadrupol einige Massen quasi-simultan beobachten. Erst danach wird ein simultan arbeitendes Massenspektrometer wie ein TOF oder ein Multikolektorsystem notwendig.

Die Softwareunterstützung für das schnelle, zeitaufgelöste Auslesen mehrerer Kanäle ist bei modernen Geräten herstellereitig gegeben, bei älteren Spektrometern muss in aller Regel eine eigene Lösung gefunden werden.

Die nur quasi-simultane Registrierung des Quadrupol-ICP-MS beeinflusst die Richtigkeit der Peakhöhen-Bestimmung und der Ermittlung etwaiger Isotopenverhältnisse bei IC-ICP-Applikationen. Der relative Fehler der Peakhöhen-Bestimmung wird bedeutend, wenn die Zeit für einen Scan und die Signalhalbwertsbreite in der gleichen Größenordnung liegen. Wenn die Scanzeiten bei 1 bis 2 s liegen, ist diese Fehlerquelle normalerweise ohne Bedeutung.

3. Applikationen der Online-Kopplungen IC-ICP-AES und IC-ICP-MS

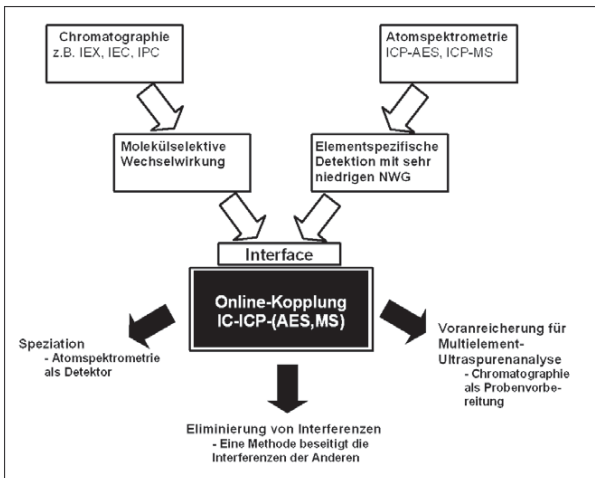


Abbildung D5:
Konzept der Online-Kopplungen
IC-ICP-AES und IC-ICP-MS

Eine Betrachtung der bislang veröffentlichten Applikationen zeigt eine Dreiteilung der Anwendungsgebiete [D12], deren Strategie in Abbildung D5 erläutert wird. Das bislang erfolgreichste Anwendungsgebiet ist die Elementspeziesanalyse, für die es in vielen Fällen keinerlei Alternativen zur Online-Kopplung gibt. In der Vielfalt der Kombinations- und Anwendungsmöglichkeiten der Online-Kopplungen IC-ICP-AES und IC-ICP-MS schlummern aber weitere hochinteressante Arbeitsgebiete. Während bei der Elementspeziesanalyse in der Regel lediglich ein HPLC-Detektor durch ein leistungsfähigeres Atomspektrometer ersetzt wird, erfordert die als zweiter Schwerpunkt zu nennende Multielement-Ultra-

spurenanalyse ein höheres Mass an Anpassung von Seiten der Chromatographie. Bei konsequenter Ausnutzung der Stärken der Atomspektrometrie, die durch die Begriffe Elementspezifität, Empfindlichkeit und Multielementfähigkeit beschrieben werden, kann die Kopplung durch eine Anpassung der Chromatographie an die Bedürfnisse der Atomspektrometrie zu einer Ultraspurenmethode aufgewertet werden, zumindest für chemisch passende Matrices.

Ein etwas anders gelagertes Arbeitsgebiet ist die gezielte Beseitigung von Interferenzen der Atomspektrometrie durch den Einsatz einer flüssigchromatographischen Trennung. Die Eliminierung von Interferenzen legt ein annähernd gleiches Gewicht auf die Problemlösungsfähigkeiten von Chromatographie und Atomspektrometrie. Die mit einer solchen Verteilung arbeitenden Applikationen stammen aus dem Gebiet der Spuren- und Ultraspurenanalyse von komplexen Systemen. Speziell erwähnt werden soll hierbei die Isotopenverdünnungsanalyse als eine einerseits mit hoher Richtigkeit und andererseits mit hohen Ansprüchen an die Interferenzfreiheit arbeitende Analysentechnik.

3.1 Elementspeziesanalyse

Das Gebiet der Elementspeziesanalyse wurde bereits in vielen Reviews thematisiert [D13-D17]. Die zugrunde liegende Philosophie findet sich in einigen Reviews und Monographien [D13, D14]. Die eingesetzte Detektion war vor 1990 zumeist AAS und ICP-AES, nach 1990 wurde fast ausschliesslich das ICP-MS genutzt. In der Tabelle D3 ist eine Übersicht der Elemente, welche mittels Ionenchromatographie einer Speziesanalyse unterzogen wurden. Das Trennsystem wird dabei nach den Massgaben der zu trennenden Spezies konzipiert. Permanent ionische Spezies werden typischerweise mittels Ionenaustauschchromatographie getrennt, wobei Arsen hier das vielseitigste Element darstellt. Von Arsen gibt es eine Vielzahl an stabilen anionischen, nicht-ionischen und kationischen Spezies. Andere Elemente wie Blei oder Quecksilber bilden nichtionische Spezies und werden daher bevorzugt durch Umkehrphasen- oder Ionenpaarchromatographie getrennt.

Tabelle D3: Beispiele für Applikationen der IC-ICP-AES und IC-ICP-MS im Bereich der Elementspeziesanalyse

Element	Trennmodus	Getrennte Spezies	Kommentar	Literatur
Al	Anion/Kation	Al(III) und Al-Komplexspezies	Chromatographische Trennung labiler Komplexspezies	[D25]
As	Anion/Kation	As(III), As(V), anionische oder kationische, organische As-Verbindungen	Häufigste Spezies-Applikation	[D26]
Cr	Anion/Kation/Ionenpaar	Cr(III), Cr(VI)	Langsame Kinetik der Cr(III)-Komplexbildung verursacht Probleme	[D27]
Hg	Ionenpaar	kationische Hg-Verbindungen	Kritisches Element in ICP-Applikationen	[D28]

Pt	Anion	Anionische Pt-Komplexe	Stark adsorbierte Anionen, Katalysatorabrieb	[D29]
S	Anion	S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SCN^-	Detektion als $^{32}S^{16}O^+$	[D30]
Sb	Anion	Sb(III), Sb(V), organische Sb-Anionen	nicht zugeordnete Signale	[D31]
Se	Anion	Se(IV), Se(VI), organische Se-Anionen	Hydridbildung möglich	[D27]
Sn	Kation	Zinnorganyle	zumeist Sedimente	[D32]

Die Elementspeziesanalyse ist neben der Entfernung von Interferenzen (Kapitel 3.3) das wichtigste Anwendungsgebiet der IC-ICP-AES und IC-ICP-MS, weil hier eine gute Nutzung der Vorteile der IC möglich ist. Oftmals gibt es gar keine Alternative zur ionenchromatographischen Speziierung. Ein gewichtiger Nachteil der IC ist die limitierte chromatographische Effizienz, die eine Trennung von mehr als 10 Komponenten in einem einzelnen System in der Regel nicht zulässt.

3.2 Voranreicherung für Multielement-Ultraspurenanalyse

Die Voranreicherung ist eine etablierte Methode in der Analytischen Chemie, die immer dann eingesetzt wird, wenn die benötigten Nachweisgrenzen nicht erreicht werden. Die Literatur über solche Problemlösungen für ältere instrumentelle Techniken wie Photometrie, Röntgenfluoreszenz, AAS und nicht zuletzt auch ICP-AES liefert viele Applikationen auf Basis des Ionenaustausches [D18, D19]. Die meisten dieser Techniken können auch auf IC-ICP-AES- und IC-ICP-MS-Systeme übertragen werden. Die Tabelle D4 fasst die Aktivitäten von IC-ICP-AES und IC-ICP-MS im Bereich Voranreicherung und Ultraspurenanalyse zusammen. Die wichtigsten Applikationsfelder liegen in der Entwicklung von Ultraspurenmethoden für Umweltfragestellungen und für Hightech-Chemikalien im Halbleiterbereich.

Die Voranreicherung als Extremfall der chromatographischen Trennung bietet gleich zwei Möglichkeiten zur Empfindlichkeitssteigerung. Zwar führt jeder chromatographische Trennschritt zu einer Verdünnung der Analyten, da das Peakvolumen in aller Regel weit grösser als das aufgegebene Probenvolumen ist. Im Vergleich zu einer Offline-Fraktionssammlung erlaubt die Online-Kopplung aber immerhin die zeitaufgelöste Bestimmung des Analyten und erlaubt so die Ausnutzung der höheren Analyt-Konzentration im Maximum des Elutionssignals. Zum anderen wird durch die gleichzeitige Matrixabtrennung deren negativer Einfluss in Form von Interferenzen und Signalsuppressionen verringert.

Die Implementierung eines Voranreichungsschrittes in ein chromatographisches System bietet folgende Vorteile:

- das geschlossene System einer Chromatographie reduziert die Gefahr einer Kontamination durch Umwelteinflüsse
- insbesondere für die Metallspurenanalyse sind die komplett metallfreien IC-Systeme ideal geeignet

- moderne IC-Systeme erlauben die Verwendung von hocheffizienten Packungsmaterialien mit schnellem Massentransfer und damit schneller Gleichgewichtseinstellung, die auch den Elutionsprozess vereinfacht.
- die gut reproduzierbaren Flussraten moderner IC-Systeme ergänzen sich hervorragend mit den Anforderungen eines massenflussabhängigen Detektors

Tabelle D4: Beispiele für Applikationen der IC-ICP-AES und IC-ICP-MS im Bereich der Voranreicherung

Probe / Matrix	Trennmodus	abgetrennte Analyten	Anreicherungs-säule	Nachweisgrenzen	Literatur
As, Mo, W, P, Re	Kation Anion	Li, Be, Na, Mg, Al, Ca, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Ag, Cd, Ba, Seltenerden, Tl, Pb, Bi, Th, U	SCX (AG 50W) SAX (AG 1X-8)	0,1-80 ng/g bezogen auf den Feststoff	[D11, D20]
MoSix, WSix	Kation	analog As-Applikation	nach Verflüchtigung von SiF ₄ SCX (AG 50W)	0,2 – 200 ng/g im Feststoff	[D33]
Meerwasser, Abwasser	Komplexbildung	Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, V	Iminodiessigsäure	nicht angegeben	[D34]
Alkali- und Erdalkalimetalle, Anionen, Meerwasser	Komplexbildung	V, Cr, Ni, Co, Cu, Mo, Pt, Hg, Bi	Bis (carboxymethyl)-dithiocarbamat adsorbiert auf XAD-4	9 - 80 ng/L (0,5 mL Probenschleife, keine Verdünnung)	[D35]
Meerwasser, Flusswasser	Komplexbildung	Mn, Co, Cu, Cd, Pb, U Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb	Iminodiessigsäure, 8-Hydroxychinolin auf Kieselgel	6-200 ng/L 0,8 ng/L (mit IVA)	[D21, D36, D37]

IVA = Isotopenverdünnungsanalyse

Eine interessante Gruppe von Applikationen entstammt der Analyse von Halbleiterchemikalien. Die einfachste Applikation ist die Bestimmung von Spuren in Reinstwasser oder Wasserstoffperoxid als Arbeits- und Ätzmedien. Bei der Wasserstoffperoxid-Analytik entstehen Probleme wegen der mangelnden Beständigkeit der üblicherweise verwendeten Ionenaustauscher. Durch den Übergang zu hochquervernetzten Ionenaustauschern lässt sich deren Standzeit erheblich verbessern. Weiterhin bereitet das Ausgasen der H₂O₂-haltigen Lösungen Probleme, die durch chemische Zerstörung des H₂O₂ oder durch entsprechenden Überdruck im System vermieden werden können [D30].

Die Spurenbestimmung in Reinelementen stellt den nächsthöheren Schwierigkeitsgrad dar. Wie hoch dieser tatsächlich ist, wird von den Unterschieden in der Chemie des Matrixelementes und der interessierenden Spurenverunreinigungen bestimmt. Auch die Reinheit der für den Aufschluss und den Trennschritt erforderlichen Chemikalien ist ein wichtiger Aspekt [D20]. Die häufig verwendeten Matrizes Mo und W zeichnen sich durch eine enorme Vielfalt von Störungen in allen atomspektrometrischen Arbeitstechniken aus. Aus Sicht der Ionenchromatographie weichen Mo und W als Anionenbildner deutlich vom chemischen Verhalten der meisten interessierenden Spurenverunreinigungen ab. Durch eine geeignete Wahl von Aufschluss- und Separationsbedingungen können mehr als 30 Elemente als kationische Spezies aus Peroxomolybdänsäure und Peroxowolframsäure angereichert werden. Als weitere Matrizes mit idealer Eignung für die Online-Kopplung haben sich der Werkstoff Re und die klassischen n-Dotierungen Arsen und Phosphor erwiesen.

Die Basis für die hervorragenden Nachweisgrenzen der Online-Kopplung IC-ICP wird bereits durch den Trennschritt gelegt. Massgebend dabei ist die Kombination von exzellenter Abtrennung mit Restmengen von wenigen μg des Matrixelementes und Anreicherungs-volumina an Analyt, welche mehr als 2 g des Matrixelementes entsprechen können. Ein entsprechender Versuchsaufbau ist in Abbildung D6 gezeigt. Die Verwendung von drei Ventilen im Flussweg erlaubt die automatische Probenaufgabe und Nachspülung, die abwechselnde Anreicherung auf zwei Anreicherungs-säulen und auch die Inline-Kalibrierung mittels einer Probenschleife. Auf Grund der Elementselektivität der ICP-Techniken ist es unproblematisch, wenn sich chromatographische Peaks von Spezies verschiedener Elemente überlagern. Die Kombination von Elementselektivität der Detektion und zeit-aufgelöster Datenerfassung erlaubt eine maximale Empfindlichkeit der Online-Kopplung. Zahlreiche Optimierungen wie die Zerteilung der Trennsäule in der «DualColumn»-Technik oder die konsequente Ausnutzung der Steuerungsmöglichkeiten moderner IC-Geräte tragen zu den tiefen Nachweisgrenzen bei. Diese liegen bei ca. 10 bis 100 pg/g für die IC-ICP-MS und 10 bis 100 ng/g für die IC-ICP-AES bei jeweils 30 bis 40 bestimmbar Elementen. Der Zeitbedarf ermöglicht die Analyse von 2 Proben pro Stunde und übertrifft damit alle Alternativen bei weitem. Als Beispiel ist in Abbildung D7 die Anreicherung und Elution von Uran aus einer Mo-Matrix gezeigt, wobei steigende Anreicherungs-volumina genutzt wurden. Die grossen Signale zu Beginn und nach 23 min stammen von der In-line-Kalibrierung mittels eines Uran-Standards. Abbildung D8 zeigt die hohe Richtigkeit der gekoppelten Verfahren IC-ICP-AES und IC-ICP-MS im Vergleich zur Isotopenverdünnungsanalyse mit Thermionen-Massenspektrometrie (IDMS).

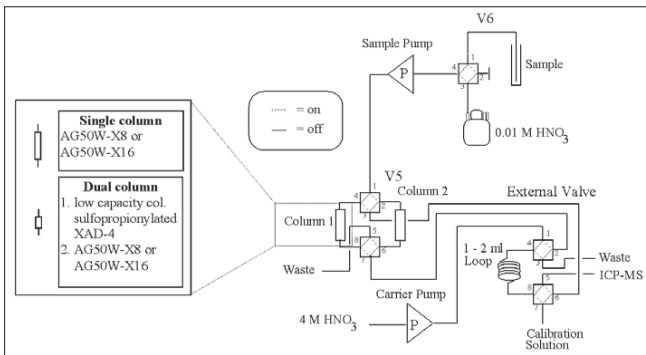
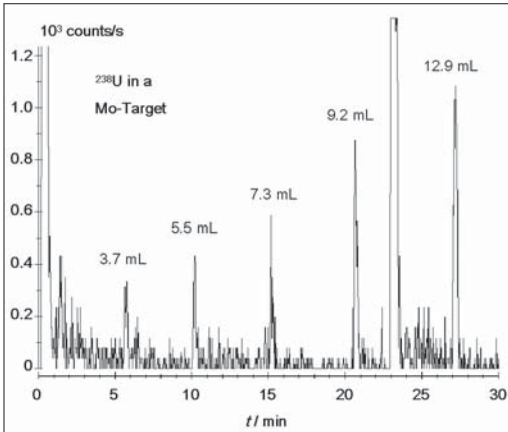
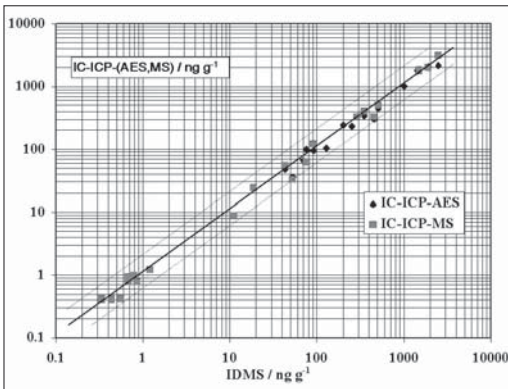


Abbildung D6:
Aufbau und Flussweg einer Applikation zur Anreicherung kationischer Spuren aus Peroxowolframat und Peroxomolybdäat-Lösungen.

**Abbildung D7:**

Chromatogramm einer fünfmal wiederholten Anreicherung von Uran-Spuren aus einer Aufschlusslösung eines hochreinen Mo-Targets. Die jeweils angereicherten Volumina sind über den Signalen eingetragen.

**Abbildung D8:**

Vergleich der Ergebnisse der IC-ICP-AES und IC-ICP-MS für die Spurenanreicherung aus Molybdän- und Wolframproben mit den Daten der Isotopenverdünnungsanalyse mit Thermionen-Massenspektrometrie als Endbestimmung (IDMS).

Für die Spurenanalyse in komplexen Matrices wie Meerwasser reicht die Selektivität einfacher Ionenaustauscher nicht mehr aus [D21]. Es müssen deshalb chelatisierende Ionenaustauscher eingesetzt werden. Die hohe Selektivität der Komplexbildung erlaubt die Analyse ausgewählter Analyt-Gruppen, wobei die Multielementfähigkeit gegenüber dem einfachen Ionenaustausch deutlich reduziert wird.

3.3 Eliminierung von Interferenzen

Die Entfernung von Interferenzen in der IC oder in der ICP-AES und ICP-MS kann mit Hilfe der jeweils anderen Technik erfolgen. Spektroskopische Interferenzen sind ein wohl bekanntes Problem in der ICP-AES und ICP-MS, für deren Beseitigung natürlich auch Lösungen ohne Einsatz der Chromatographie existieren.

Erste Ansätze in der ICP-MS haben die natürliche Häufigkeit der Isotope eines Elementes genutzt, um Interelementstörungen durch Molekülonen oder doppelt geladene Ionen auf mathematischem Wege zu beseitigen.

Leistungsfähigere, aber auch komplexere Wege gehen über spezielle instrumentelle Eigenschaften wie dem «Cool Plasma», den Kollisionszellen, Hochauflösung oder spezi-

fischer Probenzuführung wie den Hydridsystemen [D5, D8].

Bei Abwesenheit oder Versagen dieser Hilfsmittel wird die IC-ICP-Kopplung immer interessanter. Ein prominentes Beispiel ist die Auflösung von Interferenzen bei den Selten-erdmetallen (Tabelle D5). Diese relativ kleine Gruppe von Analyten mit sehr ähnlichem chemischem Verhalten kann – mit Hilfe der feinen Unterschiede in der Komplexbildung – mit einigen Reagenzien sehr gut auf ionenchromatographischem Wege separiert werden. Die Trennung mit einem α -Hydroxyisobuttersäure-Gradienten (HIBA) auf einem Sulfonsäureaustauscher erlaubt die Beseitigung der Interferenzen durch Isobare, durch isobare Oxid-Ionen und sogar durch isobare Hydride, die mit keiner der anderen Techniken abgetrennt oder zerstört werden können.

Tabelle D5:

Beispiele für Applikationen der IC-ICP-AES und IC-ICP-MS im Bereich der Entfernung von Interferenzen auf Seiten der Atomspektrometrie oder der IC

Probe / Matrix	Trennmodus	Interferenz ICP	Interferenz IC	Kommentar	Literatur
As-Spezies im Urin	Anion	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ auf ^{75}As	-	Prototyp dieser Art Applikation	[D39, D40]
Mo	Anion	MoO_2 auf Te	Andere Anionen	Ultraspuren-analyse	[D11]
Seltenerden und deren Oxide	Kation	Oxid- und Hydrid-Kationen der leichten Seltenerden besitzen dieselbe Massen wie die Schweren	Signalüberlagerung durch unzureichende Selektivität	HIBA und Buttersäuregradienten	[D38]
Übergangsmetalle in S und Cl Matrix	Anion	S und Cl basierte Interferenzen auf V, Cr, Cu, Zn, As und Se	keine IC Applikation	Offline Applikation mit Möglichkeit zur Online-Kopplung	[D41]
Se in Human-Urin und Serum	Anion	ArCl auf ^{75}As und ^{77}Se	andere Anionen	Sowohl online als auch offline	[D42]
BrO_3^- in Wasser	Anion	Ar_2H auf ^{81}Br	Cl^- , NO_2^-	wichtig in der Trinkwasseranalytik	[D24]
IO_3^- in Wasser	Anion	-	früh eluierende Anionen	auch Elementspeziesanalyse	[D43]
Spaltprodukte	Anion/Kation	$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}/^{137}\text{Cs}/^{137}\text{Ba}$ Seltenerden	andere Anionen/Kationen	Auflösung ungewöhnlicher isobarer Interferenzen	[D44]

Neuere Applikationen beschäftigen sich mit der Bestimmung von Oxohalogeniden in Wasserproben und nutzen dabei sowohl die hervorragende Empfindlichkeit der ICP-MS als auch ihre Elementselektivität zur Lösung von Problemen der Ionenchromatographie. Die wichtigste Applikation ist die Bestimmung von Bromat, die als Lehrbuchbeispiel für die Entwicklungsstufen einer Online-Kopplungsapplikation dienen kann. Die Abbildung D9 zeigt die typischen Konzentrationsbereiche und Retentionsfaktoren $k' = (t_R - t_M)/t_M$ (früher Kapazitätsfaktor k' genannt; t_R = Retentionszeit einer Verbindung, t_M = Totzeit) für Anionen in Wasserproben. Es ist gut zu erkennen, dass Bromat praktisch zeitgleich mit Chlorid eluiert, aber in viel niedrigeren Konzentrationen in der Probe vorliegt.

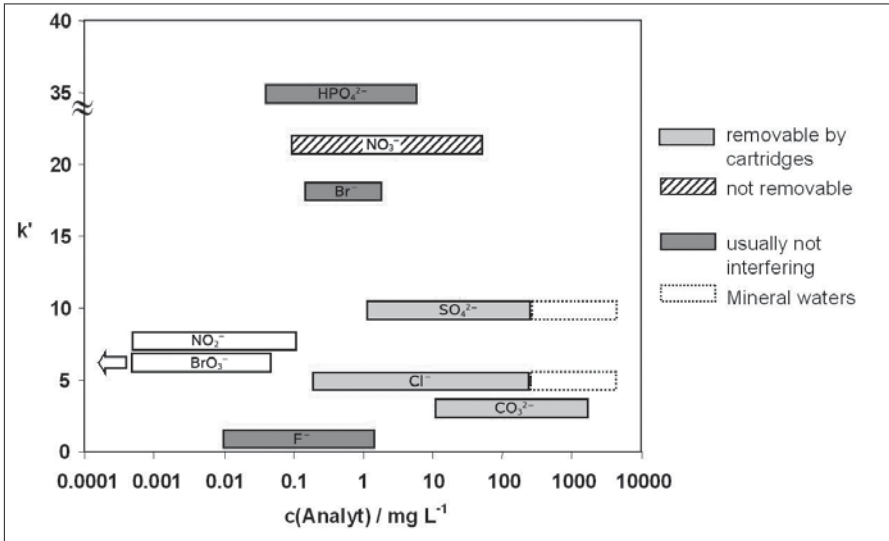


Abbildung D9:

Gegenüberstellung der typischen Konzentrationsbereiche einiger Anionen in Trinkwässern und deren Retentionsfaktoren k' in der Anionenchromatographie.

Die ersten IC-ICP-MS-Applikationen zur Bestimmung von Bromat verwendeten eine reine IC-Applikation und ersetzen lediglich den Leitfähigkeitsdetektor durch das ICP-MS. Es wurde sogar der Suppressor beibehalten [D22]. Durch Verbesserungen auf Seiten der IC und der ICP-MS erhöhten sich einerseits sowohl Geschwindigkeit als auch Richtigkeit und senkten sich andererseits die Nachweisgrenzen. Auf der IC-Seite wurden die niedrig kapazitiven Ionenaustauscher für Anwendungen mit Leitfähigkeitsdetektion durch hochkapazitive Typen mit vergleichbarer Leistungsfähigkeit ersetzt [D23, D24]. Das erlaubte wesentlich grössere Probenvolumina und senkte die Nachweisgrenzen. Als nächster Schritt wurden die gebräuchlichen Eluenten NaOH und Na_2CO_3 , die in Konzentrationen bis zu 180 mmol/L eingesetzt wurden und damit eine Suppression zwingend notwendig machten, durch NH_4NO_3 -Eluenten ersetzt. NH_4NO_3 ist ein nahezu perfekter Eluent für die ICP-MS, da alle Abbauprodukte bereits im Plasma vorliegen und somit keine zusätzlichen Störungen entstehen. Auch aus Sicht der IC ist Nitrat ein geeigneter Eluent, da er zwar hinreichend stark ist, aber noch nicht zur dynamischen Blockierung der Austauschfunktionen führt. Die durch diese Optimierungen erreichte Empfindlichkeit

der Kopplungstechnik ist in Abbildung D10 zu erkennen, in welcher die Analyse eines mit 0,1 µg/L Bromat versehenen Mineralwassers dargestellt ist.

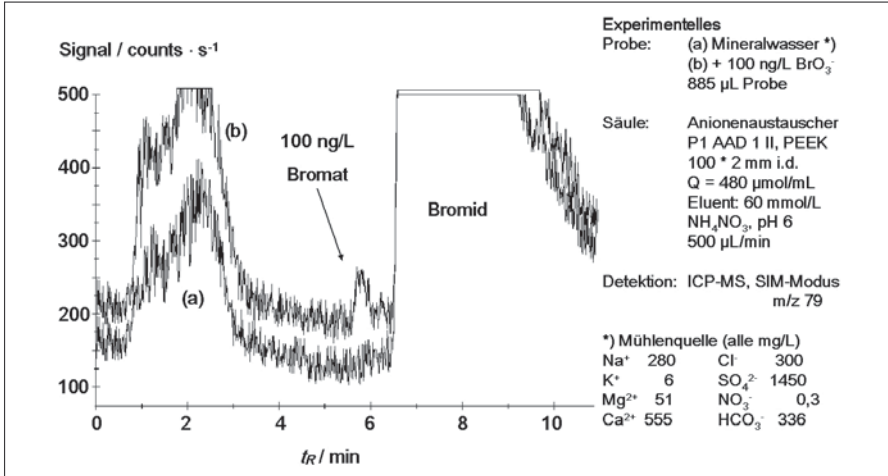


Abbildung D10:

Empfindlichkeit der IC-ICP-MS-Methode für die Bestimmung von Bromat in Mineralwässern mit hohem Salzgehalt. Die untere Kurve zeigt das reine, die obere Kurve das mit 0,1 µg/L Bromat versetzte Mineralwasser.

Die Optimierung auf Seiten des ICP-MS beginnt mit einem speziellen Setup für die Bestimmung von Brom. Dann können die Nachweisgrenzen durch den Einsatz hocheffizienter Zerstäuber verbessert, sowie die Möglichkeit zur Isotopenverdünnungsanalyse durch Einsatz der Kollisionszellentechnologie geschaffen werden. Für die Isotopenverdünnung ist es notwendig, störende Molekülonen (siehe Abbildung D11) zu beseitigen.

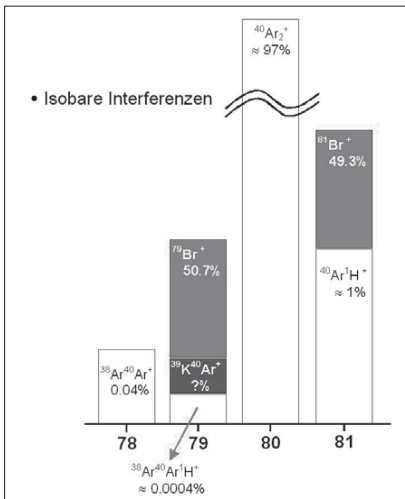


Abbildung D11:

Isobare Interferenzen im Massenbereich 78 – 81. Für den Einsatz der Isotopenverdünnungsanalyse müssen die auf Masse 81 störenden Molekülonen eliminiert werden.

Bei Verwendung der Isotopenverdünnungsanalyse als Kalibrierung [D24] resultiert eine IC-ICP-MS-Applikation, die mit hoher Richtigkeit und Präzision innerhalb von 10 min Bromat-Analysen im sub $\mu\text{g/L}$ -Bereich ermöglicht. Als Beispiel für die Richtigkeit sind in Abbildung D12 die mittels IC-ICP-MS im Rahmen eines Ringversuches erhaltenen Ergebnisse den Sollwerten gegenübergestellt.

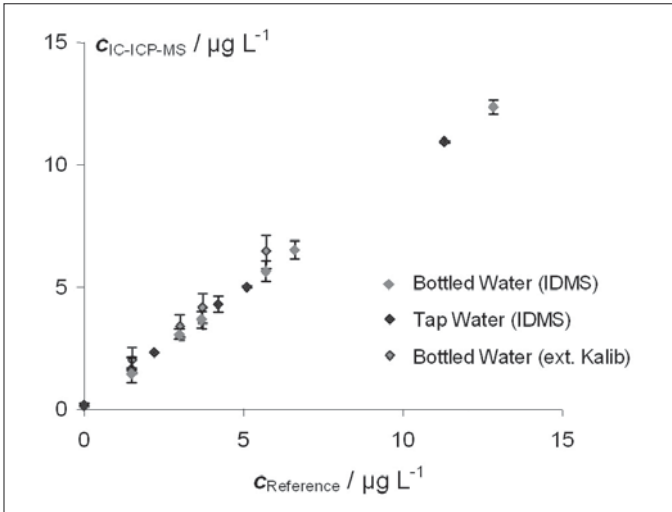


Abbildung D12:

Vergleich der Ergebnisse der IC-ICP-MS für Bromat mit den Referenzwerten eines Ringversuches.

4. Schlussfolgerungen

Die Online-Kopplungen IC-ICP-AES und IC-ICP-MS sind immer dann attraktiv, wenn Vorteile eines Partners für die Lösung der Probleme des anderen Partners eingesetzt werden können. So lassen sich Molekül- bzw. Ladungsinformation mit Hilfe der Ionenchromatographie in die Atomspektrometrie transportieren. Der umgekehrte Fall ist die Aufwertung der Ionenchromatographie zu einer elementspezifischen Separation einzelner Spezies. Für eine erfolgreiche Applikation müssen beide Partner auf die besonderen Anforderungen der Kopplung (Trennsäule, Eluentwahl, Zerstäubersystem, Betriebsmodi) angepasst werden. Die Empfindlichkeit der ICP-MS übertrifft für viele Analyten die der Leitfähigkeitsdetektion bei weitem, während die ICP-AES nur für einige Elemente Vorteile hinsichtlich der Empfindlichkeit bietet. Allerdings offeriert auch die ICP-AES eine elementspezifische Detektion, was im Falle komplexer Proben sehr wichtig werden kann. Die technologische Umsetzung der Kopplung ist auf der Hardware-Seite des ICP relativ einfach, auf der Seite der Ionenchromatographie fehlen oftmals an die Kopplung angepasste Trennsäulen. Die Software-Einbindung der Kopplung IC-ICP wird zumeist von der LC-MS oder von Dioden-Array-Detektoren adaptiert.

5. Literatur

- [D1] P.R. Haddad, P.E. Jackson «Ion Chromatography: Principles and Applications» 1. Aufl., J. Chromatogr. Library Vol. 46, Elsevier Verlag, Amsterdam, 1990
- [D2] J.S. Fritz, D.T. Gjerde «Ion Chromatography», 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2000
- [D3] C. Eith, M. Kolb, A. Seubert, K.H. Viehweger «Praktikum der Ionenchromatographie» Metrohm Monographie 8.792.5001, Herisau (2001)
- [D4] B. Paul and R. Haddad, Trends Anal. Chem. 18 (1999) 107
- [D5] A. Montaser, D. W. Golightly (Editors) «Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry» VCH, Weinheim, 1992
- [D6] K. Krengel-Rothensee, U. Richter, P. Heitland, J. Anal. At. Spectrom. 14 (1999) 699
- [D7] K.E. Jarvis, A.L. Gray and R.S. Houk «Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry» Blackie Academic, Glasgow, 1992
- [D8] A. Montaser (Editor) «Inductively coupled plasma mass spectrometry» Wiley-VCH, New York, 1998
- [D9] Zhiyang Du, R. S. Houk, J. Anal. At. Spectrom. 15 (2000) 383
- [D10] M. Guilhaus, Spectrochim. Acta B 55 (2000) 1511
- [D11] A. Seubert, Fresenius J. Anal. Chem. 350 (1994) 210
- [D12] A. Seubert, Trends Anal. Chem. 20 (2001) 274
- [D13] O.F.X. Donard, J.A. Caruso, Spectrochim. Acta B 53 (1998) 157
- [D14] P. Quevauviller, J. Chromatogr. A 750 (1996) 25
- [D15] L.A. Ellis, D.J. Roberts, J. Chromatogr. A 774 (1997) 3
- [D16] S.J. Hill, M.J. Bloxham, P.J. Worsfold, J. Anal. At. Spectrom. 7 (1993) 499
- [D17] L. Ebdon, S. Hill, R.W. Ward, Analyst 112 (1987) 1
- [D18] K. Dorfner «Ion Exchangers» de Gruyter, New York, 1991
- [D19] J. Korkisch «Handbook of Ion Exchange: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry», Vol. 1-6, CRC Press, Boca Raton, 1989
- [D20] A. Seubert, Fresenius J. Anal. Chem. 345 (1993) 547
- [D21] J.W. McLaren, J.W.H. Lam, S.S. Bermann, K. Akatsuka, M.A. Azeredo, J. Anal. At. Spectrom. 8 (1993) 279
- [D22] D.T. Heitkemper, L.A. Kaine, D.S. Jackson, K.A. Wolnik, J. Chromatogr. A 671 (1994) 101
- [D23] A. Seubert, G. Schminke, M. Nowak, W. Ahner and W. Buchberger, W., J. Chromatogr A 884 (2000) 191
- [D24] J. T. Creed, C. A. Brockhoff, Anal. Chem. 71 (1999) 722
- [D25] G. Borrmann, A. Seubert, Anal. Chim. Acta 386 (1999) 77
- [D26] J. Mattusch, R. Wennrich, Anal. Chem. 70 (1998) 3649

- [D27] J. Kotas, Z. Stasicka, Z. Environ. Poll. 107 (2000) 263
- [D28] S.C.K. Shum, H. Pang, R.S. Houk, Anal. Chem. 64 (1992) 2444
- [D29] D. Nachtigall, S. Artelt, G. Wünsch, J. Chromatogr. A 775 (1997) 197
- [D30] B. Divjak, W. Goessler, J. Chromatogr. A 844 (1999) 161
- [D31] N. Ulrich, Anal. Chim. Acta 359 (1998) 245
- [D32] M. Abalos, J.M. Bayona, R. Compañó, M. Granados, J. Chromatogr. A 788 (1997) 1
- [D33] A. Seubert, Fresenius J. Anal. Chem. 354 (1996) 788
- [D34] E.M. Heithmar, T.A. Hinners, J.T. Rowan, J.M. Riviello, Anal. Chem. 62 (1990) 857
- [D35] M.R. Plantz, J.S. Fritz, F.G. Smith, R.S. Houk, Anal. Chem. 61 (1989) 149
- [D36] D. Beauchemin, S.S. Berman, Anal. Chem. 61 (1989) 1857
- [D37] A. Miyazaki, R.A. Reimer, J. Anal. At. Spectrom. 8 (1993) 449
- [D38] K. Kawabata, Y. Kishi, O. Kamaguchi, Y. Watanabe, Y. Inoue, Anal. Chem. 63 (1991) 2137
- [D39] B.S. Sheppard, W.L. Shen, J.A. Caruso, D.T. Heitkemper, F.L. Fricke, J. Anal. At. Spectrom. 5 (1990) 431
- [D40] B.S. Sheppard, J.A. Caruso, D.T. Heitkemper, K.A. Wolnik, Analyst 117 (1992) 971
- [D41] J. Goossens, R. Dams, J. Anal. At. Spectrom. 7 (1992) 1167
- [D42] J. Goossens, L. Moens, R. Dams, J. Anal. At. Spectrom. 8 (1993) 921
- [D43] H.-J. Stärk, J. Mattusch, R. Wennrich, A. Mroczek, Fresenius J. Anal. Chem. 359 (1997) 371
- [D44] M. Betti, J. Chromatogr. A 789 (1997) 369

E) Nachsäulenderivatisierung in der Ionenchromatographie

Priv.-Doz. Dr. Wolfgang Frenzel

Technische Universität Berlin, Institut für Technischer Umweltschutz
Strasse des 17. Juni 135, DE-10623 Berlin

E-Mail: frenzel@itu101.ut.tu-berlin.de

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	80
2.	Nachsäulenderivatisierung	80
2.1	Konzept der Nachsäulenderivatisierung	80
2.2	Ziele der Nachsäulenderivatisierung	81
2.3	Grundkonfiguration	82
2.4	Instrumentierung	83
2.4.1	Förderung der Reagenzlösung	84
2.4.2	Auslegung von Misch- und Reaktionsstrecke	84
2.4.3	Detektorkonfiguration	87
2.4.4	Auswahl des Derivatisierungsreagenzes	87
3.	Anwendungsbeispiele	88
3.1	Bestimmung von Chromat	89
3.2	Bestimmung von Bromat	91
3.3	Bestimmung von Aluminium	94
3.4	Simultanbestimmung einiger Übergangsmetalle	95
3.5	Bestimmung von Ionen, welche Komplexe mit Fe(III) bilden	95
3.6	Nachsäulenderivatisierung für die Bestimmung von Aminosäuren	96
4.	Zusammenfassung	97
5.	Literatur	98

1. Einleitung

Unter Derivatisierung versteht man im Zusammenhang analytisch-chemischer Methoden die Umsetzung eines Analyten in eine andere Verbindung, die bezüglich ihrer Bestimmbarkeit bessere/günstigere Eigenschaften aufweist als der Ausgangsstoff. In der Spektralphotometrie zum Beispiel nutzt man dieses Konzept in sehr vielfältiger Weise, in dem der gesuchte, oft farblose Stoff, gezielt (und mit möglichst hoher Selektivität) in eine farbige Verbindung überführt wird. In der Chromatographie spielen Derivatisierungsreaktionen auch eine Rolle. Es wird dabei grundsätzlich zwischen Vorsäulen- und Nachsäulenderivatisierung unterschieden. Ziel einer Derivatisierung kann hier die bessere Trennbarkeit (bei der Vorsäulenderivatisierung) oder aber die bessere Detektierbarkeit der bereits getrennten Komponenten (bei der Nachsäulenderivatisierung) sein [E1].

Im Zusammenhang mit der Ionenchromatographie (IC) spielen Vorsäulenderivatisierungen so gut wie keine Rolle. Die überschaubare Anzahl von Ionen (im Vergleich zur Bestimmung organischer Stoffe mit HPLC-Methoden), die mittels IC getrennt werden und die relative grossen Unterschiede in ihren physiko-chemischen Eigenschaften bereiten bezüglich der Auftrennung meist nicht allzu grosse Schwierigkeiten. Lösungen für komplexe Trennprobleme werden durch verbesserte Säulenmaterialien, die Optimierung der mobilen Phase und/oder die Kombination mit verschiedenen (manchmal hochselektiven) Detektoren erzielt.

Auch die Nachsäulenderivatisierung ist eine in der IC nur relativ selten eingesetzte Technik, und es gibt so gut wie keine zusammenfassende Literatur zu diesem Thema [E2-E4]. Dies hängt unter anderem damit zusammen, dass mit der Leitfähigkeitsdetektion eine nahezu universelle Detektionsmethode zur Verfügung steht, die sich für die Bestimmung der meisten Ionen auch noch durch eine hohe Empfindlichkeit auszeichnet. Aber es gibt, wie bereits in den anderen Beiträgen dieser Monographie gezeigt, doch spezielle Fragestellungen oder besondere Gründe, andere Detektoren zu verwenden, oder diese in Ergänzung zur Leitfähigkeitsdetektion einzusetzen.

Aufgrund der Tatsache, dass die Nachsäulenderivatisierung eine Reihe interessanter und attraktiver Möglichkeiten der Detektion bietet, wird sie in diesem Beitrag eingehend behandelt. Im Folgenden werden die grundsätzlichen Konzepte, die instrumentellen Aspekte sowie diverse Anwendungen vorgestellt.

2. Nachsäulenderivatisierung

2.1 Konzept der Nachsäulenderivatisierung

Die Nachsäulenderivatisierung kann als eine spezielle Form der Detektion in der IC angesehen werden. Häufig wird daher auch synonym der Begriff des «Reaktionsdetektors» verwendet. Dies impliziert bereits die Kombination des Derivatisierungsschrittes mit der sich anschliessenden Detektion der gebildeten Reaktionsprodukte. Beide Schritte laufen getrennt voneinander ab, sind aber sinnvoller Weise immer im Verbund zu betrachten. So ist die Wahl des Derivatisierungsschrittes mit einer bestimmten Detektionsmethode verknüpft. In etwas allgemeinerer Betrachtungsweise kann jede gezielt durchgeführte Veränderung der mobilen Phase oder der in ihr enthaltenen Analyten, die auf dem Weg zwischen Elution von der Trennsäule und Zuführung zum Detektor erfolgt, als Nachsäulenderivatisierung aufgefasst werden. Somit könnte man (und tut es) auch die chemische und elektrochemische Leitfähigkeitsunterdrückung mit Säulen- oder Membransuppres-

soren als eine spezielle Form der Nachsäulenderivatisierung betrachten. Dehnt man das gedanklich noch weiter aus, so liesse sich auch die Vernebelung der mobilen Phase und die sich anschliessende Atomisierung und Bildung von Ionen in der Gasphase, die bei der Kopplung der IC mit atomspektrometrischen und massenspektrometrischen Detektionstechniken auftritt (siehe Kapitel B und D), der Nachsäulenderivatisierung zuordnen.

Was die Kombinationsmöglichkeiten von Derivatisierungsschritt und Detektionsmethode betrifft, sind zahlreiche Varianten denkbar und z.T. auch realisiert worden [E2, E3]. Ausser chemischen Reaktionen wurden elektrochemische Umsetzungen an Elektroden oder licht-induzierte (photolytische) Prozesse zur Umwandlung der Analyte in besser detektierbare Spezies beschrieben. Neben der Spektralphotometrie basieren Detektoren auch auf anderen molekülspektrometrischen Methoden (z.B. Lumineszenz), diversen elektrochemischen Detektionsmethoden (Potentiometrie, Amperometrie) sowie der Massenspektrometrie.

2.2 Ziele der Nachsäulenderivatisierung

Wie bereits eingangs gesagt, ist das ultimative Ziel einer Nachsäulenderivatisierung die Verbesserung der Detektionseigenschaften der auf der Säule getrennten Analyte. Dies beinhaltet im Wesentlichen zwei Aspekte, eine Erhöhung der Empfindlichkeit sowie eine Verbesserung bzw. eine Veränderung der Selektivität.

Eine Empfindlichkeitssteigerung ist häufig von Interesse, da zahlreiche Anwendungen der IC spurenanalytische Fragestellungen sind. Eine besondere Notwendigkeit der Erhöhung der Empfindlichkeit ergibt sich für solche Ionen, welche mit der überwiegend eingesetzten Leitfähigkeitsdetektion gar nicht oder nicht empfindlich genug detektiert werden können. Dies gilt bei der direkten Leitfähigkeitsdetektion (ohne Suppression) für Analyt-Ionen, deren Äquivalentleitfähigkeit ähnlich gross ist wie die der korrespondierenden Ionen der mobilen Phase. Bei der Suppressortechnik führen Ionen, die schwach dissoziieren (z.B. Sulfid, Cyanid) lediglich zu einer geringen Änderung der Leitfähigkeit und können daher nur sehr unempfindlich detektiert werden.

Der Aspekt der Selektivität der Detektion ist bei chromatographischen Methoden ganz allgemein ambivalent zu betrachten. Auf der einen Seite ist die Idee der Chromatographie ja gerade alle in der Probe enthaltenen Komponenten zu separieren, so dass eigentlich die Funktion des Detektors nur in der Lokalisierung der eluierenden Spezies (über die Retentionszeit) und der Quantifizierung zu sehen ist. Letztere erfolgt mittels Kalibrierung und der Messung der Peakhöhen oder -flächen. Die Leitfähigkeitsmessung als universelle Detektionsmethode für Ionen hat daher in der IC ihre besondere Bedeutung erlangt. Es gibt aber auch Gründe dafür, Detektoren mit einer höheren Selektivität (die nicht alles «sehen») zu verwenden. So kann bei einer gleichzeitigen Elution, oder nicht vollständigen Auftrennung nacheinander eluierender Analyte, ein selektiver Detektor, der nur eine der beiden Komponenten erkennt, eine Lösung des unzureichenden Trennproblems herbeiführen. Die Kombination von universellen und selektiven Detektoren (z.B. in serieller Anordnung) kann diesbezüglich von besonderem Interesse sein. Ein anderes Problem universeller/unspezifischer Detektoren ist die Tatsache, dass sie die Elution eines Analyten zwar anzeigen, aber keinerlei weitergehenden Hinweis auf dessen Identität liefern können. Die Zuordnung der Signale erfolgt lediglich über die Retentionszeit, die zuvor im Kalibrierschritt für die verschiedenen Analyten unter den jeweils gegebenen experimentellen Bedingungen ermittelt worden ist. Mit gleicher Retentionszeit eluierende Komponenten können daher nicht unterschieden werden und führen zu einer falschen Interpretation und/oder einer Verfälschung der quantitativen Bestimmung. Durch eine

selektive Detektion kann dieses Manko gegebenenfalls behoben werden. Der Preis dafür ist aber der Verlust an Information über all die Komponenten, die vom selektiven Detektor nicht registriert werden. Auch hier ist die Kombination von universellen und selektiven Detektoren eine interessante und in einigen Fällen auch realisierte Möglichkeit. Ein Detektor, der beide Eigenschaften vereint, also universell in dem Sinne ist, dass er alle Analyte detektiert, und gleichzeitig deren Identität sicherstellt, wäre die optimale Variante. Mit der Massenspektrometrie (siehe Kapitel A und B) als chromatographischem Detektor ist diese Idealvorstellung in gewisser Weise erfüllt.

Die Möglichkeiten der Verbesserung der Empfindlichkeit und der Erhöhung der Selektivität, welche sich durch eine Nachsäulenderivatisierung erreichen lassen, hängen in entscheidendem Masse von der Auswahl der Derivatisierungsreaktion, der Auslegung des Reaktors (in welchem die Derivatisierung stattfindet) sowie der verwendeten Detektionsmethode ab. Diese Aspekte werden in nachfolgenden Abschnitten noch eingehend diskutiert.

2.3 Grundkonfiguration

Die möglichen Grundkonfigurationen eines ionenchromatographischen Systems mit Nachsäulenderivatisierung sind in Abbildung E1 wiedergegeben. Dabei kann zwischen drei Varianten unterschieden werden. Erfolgt die Detektion nur mittels Nachsäulenderivatisierung, so werden die Analyt-Ionen nach Verlassen der Säule in einem Reaktor (post column reactor, PCR) derivatisiert und dem Detektor zugeführt. Es besteht aber auch die Möglichkeit, die Nachsäulenderivatisierung mit der üblichen Leitfähigkeitsdetektion zu kombinieren. Dazu kann der PCR entweder seriell nachgeschaltet oder aber parallel angeordnet werden. Welche dieser Grundkonfigurationen im Einzelfall gewählt wird, hängt von der Fragestellung ab. Der alleinige Einsatz eines PCR ist sinnvoll, wenn entweder nur ein einzelnes Ion selektiv bestimmt werden soll oder eine Reaktion verwendet wird, welche so unselektiv ist, dass alle interessierenden Ionen auf diese Weise bestimmt werden können.

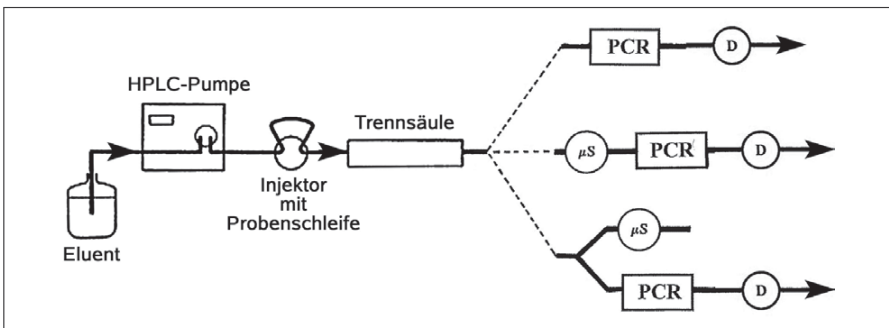


Abbildung E1:

Prinzipielle Konfigurationen der IC mit Nachsäulenderivatisierung

Das Schema zeigt die alleinige Verwendung eines PCR (post column reactor) sowie den seriellen bzw. parallelen Betrieb zusammen mit einem Leitfähigkeitsdetektor

Die Kopplung von Leitfähigkeitsdetektion und PCR wird dann eingesetzt, wenn die Bestimmung zahlreicher Ionen mittels Leitfähigkeitsmessung ausreichend empfindlich erfolgt, aber ein weiteres interessierendes Ion (oder auch einige wenige weitere) nur mit PCR detektiert werden kann. Auf diese Weise wird die Palette der simultan bestimm-

baren Ionen erweitert, aber es müssen häufig Kompromisse bezüglich der Auswahl der mobilen Phase und der PCR-Bedingungen eingegangen werden.

Zur Durchführung einer Nachsäulenderivatisierung muss die mobile Phase, die die Trennsäule verlässt, mit dem Derivatisierungsreagenz in geeigneter Weise vermischt werden, damit es zu einer Umsetzung kommt. Dies erfolgt in einem Reaktor, der unterschiedliche Geometrien aufweisen kann. Prinzipiell kann zwischen Festphasenreaktoren und solchen, die auf der Reaktion in homogener Phase beruhen, unterschieden werden.

Für die Reaktion in homogener Lösung kann im einfachsten (und am häufigsten eingesetzten) Fall das Derivatisierungsreagenz in einem T- oder Y-Stück mit der mobilen Phase zusammengeführt werden. Die Durchmischung und Reaktion erfolgen dann in einem mehr oder weniger langen Schlauch, welcher mit dem Durchflussdetektor verknüpft wird. Falls erforderlich können auch mehrere Reagenzien sukzessiv zugegeben und gemischt werden.

Diese Form der Nachsäulenderivatisierung ist sehr flexibel in der Anwendung, da die experimentellen Bedingungen sehr einfach variiert und den spezifischen Anforderungen an optimale Reaktionsbedingungen angepasst werden können. Im sich anschließenden Abschnitt werden die theoretischen Aspekte der Mischung und Zonenverbreiterung in Schlauchreaktoren sowie die sich daraus ergebenden Aspekte einer optimalen Auslegung der Instrumentierung wegen ihrer besonderen Bedeutung gesondert behandelt.

Eine andere Form der Zumischung des Reagenzes kann mittels Membranen erfolgen [E3, Seite 393]. Dazu wird das Reagenz in einem Reservoir hinter einer Membran in leichtem Überdruck gehalten und dadurch eine gleichmässige Permeation durch die Membran erreicht. Die mobile Phase wird in einem eigens dafür konstruierten Modul auf der Permeatseite der Membran geführt und die Reaktion findet dann in einer nachgeschalteten Mischschleife statt. Auf eine Pumpe zur Förderung des Reagenzes kann verzichtet werden. Die Verdünnung durch Reagenzzusatz ist gering und es tritt so gut wie keine Pulsation auf. Diese Form der Zumischung erfordert spezielle Membranmodule mit geeigneten Membranmaterialien und ist daher weniger flexibel als die Zumischung über ein T-Stück.

Eine Alternative zu Mischschleifen und der Membranzuführung bieten Festbettreaktoren in Form von gepackten Säulen oder Kartuschen, die der Trennsäule nachgeschaltet werden. Hier ist das Reagenz auf einem Feststoff immobilisiert (gegebenenfalls kann der Feststoff selber das Reagenz sein). Beim Passieren der mobilen Phase findet die Umsetzungsreaktion in Form einer Oberflächenreaktion statt. Diese Form der Nachsäulenderivatisierung wird allerdings nur selten angewendet, da eine Immobilisierung von Reagenzien nicht immer einfach zu realisieren und nur auf wenige Stoffe begrenzt ist. Weiterhin ist die Lebensdauer von Festbettreaktoren naturgemäss begrenzt. Ein Vorteil ist allerdings, dass keine zusätzliche Pumpe benötigt wird und die Verdünnung durch den Misch- und Reaktionsvorgang minimal ist. Beispiele von Festbettreaktoren für eine Nachsäulenderivatisierung sind Redoxreaktoren, Enzymkartuschen und so genannte Dualelektroden. Derartige Systeme sind allerdings meist nur in Originalpublikationen beschrieben und haben bislang so gut wie keinen Einzug in die analytische Praxis der IC gefunden.

2.4 Instrumentierung

In den vorangegangenen Abschnitten wurden einige allgemeine Aspekte der Nachsäulenderivatisierung vorgestellt. Bezüglich der Kombination von Reaktorkonfiguration und Detektor finden sich in der Originalliteratur nahezu alle denkbaren Möglichkeiten. Die bei weitem wichtigste Kombination in fast allen Anwendungen ist allerdings die chemische Derivatisierung in Schlauchreaktoren mit anschließender spektralphoto-

metrischer Detektion. Aus diesem Grunde wird im Folgenden auch nur noch diese Variante behandelt. Der prinzipielle Aufbau eines solchen Systems ist in Abbildung E2 dargestellt.

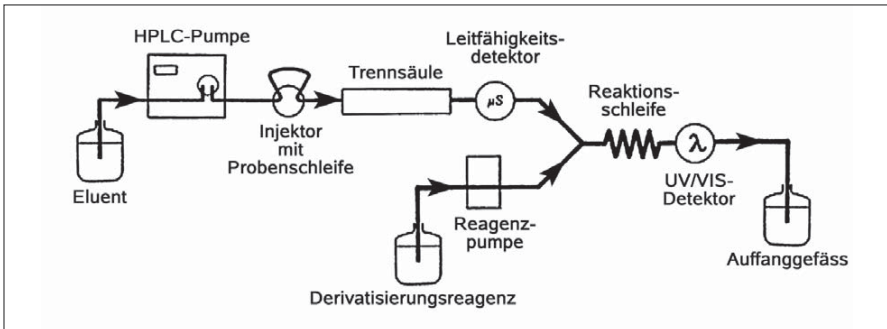


Abbildung E2:

Aufbau eines IC-Systems mit Nachsäulenderivatisierung in homogener Lösung und photometrischer Detektion

Die Auswahl der richtigen Komponenten und die Optimierung der operationellen Parameter sind von entscheidender Bedeutung für den erfolgreichen Einsatz einer Nachsäulenderivatisierung. Dies bezieht sich auf die Förderung des Derivatisierungsreagenzes, die Auslegung des Schlauchreaktors sowie die Konfiguration des photometrischen Durchflussdetektors. Diese werden nachfolgend im Einzelnen erörtert.

2.4.1 Förderung der Reagenzlösung

Für einen optimalen Betrieb ist es wünschenswert, dass die Förderung der Reagenzlösung mit konstanter Flussrate, pulsationsfrei und (möglichst über lange Zeiträume hinweg) kontinuierlich erfolgen kann. Die Möglichkeit einer Variation der Flussrate für unterschiedliche Anwendungen sollte ebenfalls gegeben sein. Weitere Anforderungen sind die Kompatibilität mit unterschiedlichen Reagenzien (Säuren, Laugen, organischen Lösemitteln) sowie ein möglichst wartungsarmer Betrieb. Für die Flüssigkeitsförderung können Kolbenpumpen, Spritzenpumpen, peristaltische Pumpen sowie Gasdrucksysteme verwendet werden. Keine dieser Möglichkeiten erfüllt alle Kriterien gleichermaßen gut. Pulsationsfreies Fördern ist mit Gasdrucksystemen und Spritzenpumpen möglich. Diese Erfordern aber eine Unterbrechung des Betriebes zum Nachfüllen der Reagenzien. Die Verwendung von Schlauch- und Kolbenpumpen erlaubt einen ununterbrochenen Betrieb, mit sehr langzeitstabilen und gut regelbaren Flussraten. Allerdings tritt hier prinzipbedingt eine Pulsation des Flusses auf, was sich negativ auf die Stabilität der Basislinie sowie auf die Reproduzierbarkeit der Messsignale auswirken kann. Die Verwendung von Pulsdämpfern kann hier Abhilfe schaffen. Diese können im einfachsten Fall ein sehr langes Stück eines mässig flexiblen Schlauches sein. Es gibt aber auch unterschiedliche Ausführungen mit Membranen oder kleinen luftgefüllten Säulen (äquivalent zur elektronischen Dämpfung mittels R/C-Glied).

2.4.2 Auslegung von Misch- und Reaktionsstrecke

Im Zusammenhang mit der Auslegung eines Reaktors für die Nachsäulenderivatisierung müssen verschiedene Aspekte berücksichtigt werden (siehe Abbildung E3). So muss

selbstverständlich eine gute Durchmischung von mobiler Phase und Reagenzlösung gewährleistet sein, die Reaktionszeit muss ausreichend sein um ein detektierbares Produkt zu erzeugen und letztlich soll sich die Auflösung der von der Trennsäule eluierenden Ionen nicht massgeblich verändern. Der letztgenannte Aspekt ist mit signalverbreitenden Prozessen verknüpft, welche unvermeidlich beim Transport der Analyt-Zonen von der Trennsäule zum Detektor erfolgen (siehe Box 1).

- **Gleichbleibendes Mischungsverhältnis von mobiler Phase und Reagenzlösung**
- **Reproduzierbare Mischbedingungen**
- **Intensive Durchmischung**
- **Möglichst geringe Verdünnung des Eluenten**
- **Ausreichende Reaktionszeit**
- **Geringer Beitrag zur Bandenverbreiterung der chromatographisch getrennten Komponenten**

Abbildung E3:

Kriterien für die Auslegung von Misch- und Reaktionsstrecken

Bezüglich der instrumentellen Konfiguration und der Festlegung der operativen Parameter ergeben sich Konsequenzen, die nachfolgend skizziert werden sollen.

Ein konstantes Mischverhältnis wird durch die konstanten Flussraten von IC- und Reagenzpumpe gewährleistet. Um die Verdünnung der mobilen Phase gering zu halten, sollte die Zumischung des Reagenzes mit möglichst niedriger Flussrate erfolgen. Es muss allerdings eine ausreichend hohe Reagenzkonzentration in der Mischschleife vorliegen, was gegebenenfalls die Verwendung höher konzentrierter Reagenzlösungen erforderlich macht. Die Reproduzierbarkeit der Mischung ist bei einmal festgelegter Geometrie des Schlauchreaktors (Länge und Innendurchmesser des Schlauches sowie Art der Anordnung) und gegebenen Flussraten i.d.R. gewährleistet. Das intensive Mischen kann auf unterschiedlichen Wegen realisiert werden. Schon beim Zusammenführen der Lösungen in einem T- oder Y-Stück findet eine Vermischung statt, die sich dann während des Transports im Schlauchreaktor fortsetzt. Die geometrische Anordnung des Schlauches ist in hohem Masse mitverantwortlich für die Intensität der Vermischung (siehe Box 1). Es werden aber auch spezielle Mischkammern (manchmal mit integriertem Magnetrührer) oder so genannte Jet-Mixer propagiert, welche eine spontane Vermischung erzeugen.

Die zur Verfügung stehende Reaktionszeit bei der Nachsäulenderivatisierung ist bei guter Vermischung gleich der Verweilzeit der Reaktanden im Reaktor. Diese wird durch die Gesamtflussrate und das Volumen des Schlauchreaktors bestimmt. Eine Verlängerung der Verweil- und Reaktionszeit geht allerdings mit einer Verbreiterung der Analyt-Zonen einher. Durch geeignete Auslegung der Geometrie des Schlauchreaktors kann auch bei höherer Verweilzeit die Bandenverbreiterung noch ausreichend gering gehalten werden (siehe Box 1). Es sei schon jetzt darauf hingewiesen, dass bei exakt festgelegten experimentellen Bedingungen eine vollständige Reaktion (im Sinne einer Gleichgewichtseinstellung) nicht erforderlich ist, so dass bezüglich Bandenverbreiterung, Reaktionszeit und Umsatz ein akzeptabler Kompromiss gefunden werden muss.

BOX 1:**Banden- oder Peakverbreiterung in der Chromatographie – Gründe für eine reduzierte Auflösung und Empfindlichkeit**

Ziel der Optimierung der Chromatographie ist es, eine gute Trennung (Auflösung) der eluierenden Komponenten mit möglichst schmalbandigen Peaks zu erzielen – und dies möglichst noch in kurzer Zeit. Eine Bandenverbreiterung tritt bei allen chromatographischen Methoden unvermeidbar aufgrund von Diffusions- und Phasentransfervorgängen innerhalb der Trennsäule auf. Die grundlegenden theoretischen Zusammenhänge werden zumeist anhand der von van Deemter eingeführten und später verfeinerten modellhaften Betrachtungen des chromatographischen Prozesses beschrieben.

Neben diesen auf der Trennsäule stattfindenden Vorgängen müssen für eine optimale Auslegung eines chromatographischen Systems aber auch die bandenverbreiternden Prozesse, welche auf dem Weg zwischen Injektion und Trennsäule aber insbesondere nach der Elution der Analyte auftreten können, berücksichtigt werden. Diese werden oft unter dem Begriff «extra column band broadening» zusammengefasst. So ist beispielsweise bei der Konfiguration eines Durchflussdetektors das Totvolumen von ausserordentlicher Bedeutung. Ist es zu gross, kann es zu einer überlappenden Detektion von eigentlich getrennten Analyten kommen. Bei Nachsäulenderivatisierungen treten bandenverbreiternde Prozesse durch den Transport- und Mischvorgang in der Reaktionsschleife und im Durchflussdetektor auf. Dem muss bei der Auslegung des Gesamtsystems gebührend Rechnung getragen werden.

Es hat in der Vergangenheit nicht daran gefehlt, die Bandenverbreiterung anhand von Modellen (die aus der allgemeinen Strömungslehre stammen) zu beschreiben und darauf fussend die Konfiguration von Durchflussreaktoren zu optimieren [E8]. Bei der Auslegung von Schlauchreaktoren sind als wichtigste Parameter die Länge und der Innendurchmesser des Schlauches, die Art und Weise, in der der Schlauch arrangiert wird sowie die Strömungsgeschwindigkeit zu betrachten. Grundsätzlich nimmt die Bandenverbreiterung mit sinkender Strömungsgeschwindigkeit und kleiner werdendem Innendurchmesser ab. Die minimale Strömungsgeschwindigkeit bei der Nachsäulenderivatisierung wird aber durch die chromatographischen Bedingungen diktiert und ist daher mehr oder weniger festgelegt.

Bezüglich des Arrangements von Schlauchreaktoren ist es günstig, diese entweder zu wickeln oder noch besser in geordneter Form zu verknoten. Dadurch wird dem primären axialen Fluss ein sekundärer radialer Fluss überlagert, der zu einer guten Vermischung bei gleichzeitig geringer Bandenverbreiterung führt [E8, 9].

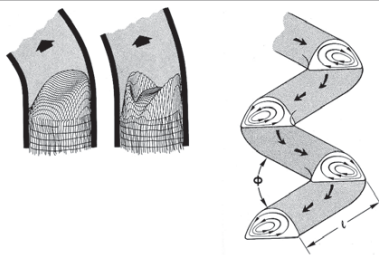


Abbildung E15: Schematische Darstellung der Strömungslinien bei Umlenkung der Strömungsrichtung in einem dünnen Schlauch [E10]



Abbildung E16: Geknoteter (a) bzw. gestrickter (b) Schlauchreaktor zur Minimierung der Dispersion bei gleichzeitig guter Durchmischung der Reaktionspartner. Die Ausschnittvergrößerung zeigt die Regelmässigkeit des Strickmusters.

Eine alternative Konfiguration zu gewundenen Schlauchreaktoren sind mit inertem Material gepackte Mikrosäulen. Hier wird durch die verzweigte Strömung im Interstitialvolumen (Zwischenräume) ebenfalls eine gute Durchmischung erzielt. Besonders geringe Dispersion zeigen so genannte Perlenketten-Reaktoren (single bead string reactors, SBR) [E11].

2.4.3 Detektorkonfiguration

An dieser Stelle sollen nur die Anforderungen an Detektoren für die spektralphotometrische Bestimmung formuliert und die unterschiedlichen Bauformen und Optionen vorgestellt werden. Die wichtigen Aspekte, die Berücksichtigung finden müssen sind: Geometrie/Form der Durchflusszelle, Länge des Lichtweges, Totvolumen, chemische Resistenz, erforderlicher Wellenlängenbereich und letztlich auch praktische Gesichtspunkte wie die Möglichkeit der Reinigung oder die Gefahr des Festsetzens von Luftblasen. In der Praxis werden fast ausschliesslich Durchflusszellen in U- oder Z- Konfiguration mit Glas- oder Quarzfenstern verwendet. Die Länge des Lichtweges beträgt typischerweise 1-10 mm und der Querschnitt des flüssigkeitsführenden Kanals ist 0,3-1 mm. Mit längerem Lichtweg lassen sich zwar prinzipiell höhere Empfindlichkeiten erzielen (Lambert-Beer'sches Gesetz) aber oft bedingt dies auch ein grösseres Totvolumen. Zudem wird meistens das Signal-zu-Rausch-Verhältnis auch nicht verbessert. Ausserdem sind bei geringem Durchmesser der Zelle dann höhere Anforderungen an die Fokussierung des Lichtstrahls zu stellen.

Bezüglich des optischen Systems eines Spektralphotometers sind jene, welche bei festgelegter Wellenlänge messen von denen, welche einen grossen Spektralbereich gleichzeitig erfassen können, zu unterscheiden. Bei konventionellen Spektralphotometern mit Filtern oder Gittermonochromatoren wird die Messwellenlänge vorgewählt und kann dann i.d.R. während des chromatographischen Laufes auch nicht mehr verändert werden. Dies ist ausreichend, wenn nur eine einzelne Komponente bestimmt werden soll, oder aber die Reaktionsprodukte der Derivatisierungsreaktion für verschiedene Ionen gleiche oder nah beieinander liegende Absorptionsmaxima aufweisen. Dioden-Array-Spektrometer können in wenigen Millisekunden die Absorption über einen weiten Spektralbereich gleichzeitig registrieren und dies im Abstand von ebenfalls wenigen Millisekunden wiederholen. Dies führt zu einer Art dreidimensionalem Chromatogramm mit Zeit-, Wellenlängen- und Absorptionsachse. Hieraus ergeben sich zwei Vorteile; erstens kann für jede Komponente unabhängig von der Lage des Absorptionsmaximums die maximale Empfindlichkeit erzielt werden und zweitens liefert das UV/VIS-Spektrum (durch Vergleichen mit einer Referenz) einen guten Hinweis auf die Identität des Analyten. Über die Peakreinheit kann gegebenenfalls eine Überlagerung von Signalen festgestellt werden.

2.4.4 Auswahl des Derivatisierungsreagenzes

Eine Zusammenstellung der wichtigen Eigenschaften von Derivatisierungsreagenzien und den damit zusammenhängenden Auswahlkriterien findet sich in Abbildung E4.

- **Selektivität bezüglich der Analyte**
 - ↳ **Bestimmung eines einzelnen Analyten**
 - ↳ **Multikomponentenbestimmung**
- **Empfindlichkeit der Detektion der Derivate (Absorptionskoeffizient)**
- **Wellenlänge maximaler Absorption (UV- oder Vis-Bereich)**
- **Beitrag des Reagenzes zum Detektorsignal (Leerwert)**
- **Erforderliche Reaktionszeit**
- **Mischbarkeit mit der mobilen Phase**
- **Löslichkeit des Reagenzes und des Reaktionsproduktes in der mobilen Phase**
- **Stabilität der Reagenzlösung**
- **Verfügbarkeit, Reinheit und Kosten der Reagenzien**

Abbildung E4: Auswahlkriterien für das Derivatisierungsreagenz

Die wichtigste Eigenschaft des Derivatisierungsreagenzes ist seine Selektivität bezüglich der zu bestimmenden Analyt-Ionen. Dabei kann erwünscht sein, dass es eine hohe Selektivität (was dann natürlich auch bedeutet, dass gegebenenfalls nur ein einziges Ion bestimmt werden kann) oder eine geringe Selektivität besitzt, so dass in Folge davon mehrere Ionen gleichzeitig bestimmt werden können. Beide Konzepte werden in der Praxis verfolgt und finden sich im nachfolgenden Kapitel über Anwendungsbeispiele wieder.

Die Empfindlichkeit der Detektion wird durch die Absorptionskoeffizienten der Derivate bestimmt. Allerdings spielt für die Empfindlichkeit der Methode auch die Küvettengeometrie sowie die Verdünnung aufgrund von Mischung und Dispersion in der Reaktionsschleife eine Rolle. Ein weiteres Kriterium ist die Lage des Absorptionsmaximums. Die photometrische Messung im sichtbaren Bereich ist instrumentell einfacher und kostengünstiger zu realisieren als im UV-Bereich. Bei der gleichzeitigen Bestimmung mehrerer Ionen ist aber auch die relative Lage der Absorptionsmaxima zueinander von Bedeutung. Findet die Absorption der Derivate bei gleicher oder annähernd gleicher Wellenlänge statt, kann bei festgelegter Wellenlänge gemessen werden. Ist dies nicht so, müssen Einbussen in der Empfindlichkeit der Detektion für einzelne Analyte in Kauf genommen werden oder es muss ein Dioden-Array-Spektrometer verwendet werden.

Die Eigenabsorption des Derivatisierungsreagenzes bei der Messwellenlänge sollte gering sein, da ansonsten ein erhebliches Basislinienrauschen aufgrund der nicht vollständigen (und nicht ganz regelmässigen) Vermischung von mobiler Phase und Reagenzlösung resultieren kann. Auch aus rein photometrischen/messtechnischen Erwägungen ist es günstig, wenn der Leerwert so gering wie möglich ist, da dann die maximale Strahlungsleistung der Lichtquelle den Detektor erreicht.

Die notwendige Reaktionszeit des Derivatisierungsschrittes ist von ausserordentlicher Bedeutung. Ist sie kurz, kann die Reaktionsstrecke zwischen Ausgang der Säule und Detektor klein gehalten werden, was dann zu einer geringen Dispersion der Analyt-Zonen und damit verbunden zu einer Aufrechterhaltung der chromatographisch erzielten Auflösung und einer hohen Empfindlichkeit führt. Bei Reaktionen mit langsamer Kinetik müssen dagegen auch lange Reaktionsstrecken gewählt werden (was zu einer unerwünschten Bandenverbreiterung führt; siehe Box 1), oder die Detektion findet zu einem Zeitpunkt statt, wo die Reaktion noch nicht abgeschlossen ist. Aufgrund der reproduzierbaren Bedingungen in einem Durchflusssystem ist dies zwar ohne Verlust an Reproduzierbarkeit möglich, aber die Empfindlichkeit der Messung wird natürlich gemindert. Durch eine Erhöhung der Temperatur im Durchflussreaktor kann die Reaktionszeit verkürzt werden. Hierbei ist allerdings auf eine sehr gute Thermostatisierung zu achten, da sich ansonsten die Reproduzierbarkeit erheblich verschlechtern kann. Ein Problem kann auch durch das Ausgasen der Reaktionslösung bei höheren Temperaturen und die daraus resultierende Störung der photometrischen Detektion durch kleine Luftbläschen sein.

Weitere Kriterien für die Auswahl des Derivatisierungsreagenzes sind seine Mischbarkeit mit der mobilen Phase sowie die Löslichkeit des Reagenzes und des Reaktionsproduktes in der mobilen Phase. Letztlich spielt die Stabilität der Reagenzlösung sowie Verfügbarkeit, Reinheit und Kosten der Reagenzien ebenfalls eine Rolle.

3. Anwendungsbeispiele

Wie eingangs angemerkt wurde, hat die Nachsäulenderivatisierung als Detektionsmöglichkeit in der IC keine sehr grosse Bedeutung erlangt und dient meistens nur als Ergänzung zur üblichen Leitfähigkeitsdetektion. Sie wird dann eingesetzt, wenn bei speziellen Fragestellungen (oder für bestimmte Ionen) die Empfindlichkeit der Leitfähigkeitsdetek-

tion nicht ausreicht oder durch die höhere Selektivität der Nachsäulenderivatisierung Probleme einer unzureichenden Trennung behoben werden können.

Es gibt aber auch Anwendungen, in welchen die Verbindung von IC mit Nachsäulenderivatisierung ganz gezielt für die Bestimmung eines einzelnen Ions oder weniger Ionen verwendet wird. Dies hat dann gegebenenfalls starke Auswirkungen auf die Optimierung der IC, die dann nicht mehr vorrangig eine hohe Trennleistung aufweisen muss, sondern eventuell nur noch der Analyt-Matrix-Separation dient. Ein anderes Applikationsfeld ist die Metall-Speziation, in welcher es darum geht, unterschiedliche chemische Bindungsformen oder Oxidationszustände eines Metalls zu bestimmen.

Im Folgenden werden die wichtigsten Beispiele der Nachsäulenderivatisierung in der IC und die damit verbundenen analytischen Spezifikationen vorgestellt.

3.1 Bestimmung von Chromat

Der Bestimmung von Chromat (CrO_4^{2-}) ist wegen seines hohen toxischen Potentials in den vergangenen Jahren vermehrt Aufmerksamkeit gewidmet worden. Dies hat unter anderem dazu geführt, dass Grenzwerte für Chromat in Trink- und Abwasser sowie auch für andere Umweltproben festgelegt wurden, welche eine Quantifizierung im unteren $\mu\text{g/L}$ -Bereich (und teilweise noch darunter) erforderlich machen. Eine geeignete Methode für diese Aufgabe ist die IC mit Nachsäulenderivatisierung. Diese Variante ist daher auch in einigen amerikanischen Standardvorschriften und Normen vorgesehen, bzw. in einzelnen Fällen sogar als einzige Methode vorgeschrieben (siehe Abbildung E5). In den deutschen und europäischen Normen (DIN/ISO, VDI) findet sich diese Methode allerdings bislang noch nicht.

- **Trinkwasser, Grundwasser und industrielle Abwässer**
 - ↳ **US-EPA 218.6, herausgegeben 1991 (1996 überarbeitet; EPA 7199)**
 - ↳ **ASTM D5257-97**
- **Charakterisierung von Abfällen und Böden (nach alkalischem Nassaufschluss)**
 - ↳ **CEN TC 292 (WI 292037 2004-06)**
 - ↳ **US-EPA 3060A und 7199**
- **Arbeitsplatzüberwachung (NIOSH Luftfilter-Analyse; OSHA 215)**

Abbildung E5: Offizielle IC-Methoden der Chromatbestimmung mit DPC als Derivatisierungsreagenz

Die für die Nachsäulenderivatisierung verwendete Reaktion ist jene, welche auch für die direkte photometrische Bestimmung von Chromat (z.B. DIN/ISO 53314) beschrieben ist. Die Reaktion beruht auf der Oxidation von Diphenylcarbazid (DPC) zu Carbazon mit Cr(VI) als Oxidationsmittel, welches zu Cr(III) reduziert wird. Letzteres bildet mit dem Carbazon einen orangeroten Komplex mit einem Absorptionsmaximum im Bereich von 520-540 nm. Die Reaktion erfordert ein schwefelsaures Milieu; die Reagenzkonzentration ist relativ unkritisch. Die Kinetik der Reaktion ist schnell (ca. 15-30 s für die vollständige Farbentwicklung), so dass eine kurze Reaktionschleife ausreicht.

Unter den typischen Bedingungen der Anionentrennung mit Carbonat/Hydrogencarbonat werden Chromat-Ionen erst relativ spät eluiert, was neben einer langen Analysenzeit auch eine geringe Empfindlichkeit nach sich zieht. Daher wird die simultane Bestimmung von Chromat mit anderen Anionen durch eine der Leitfähigkeitsdetektion nachgeschaltete Derivatisierung meist nicht praktiziert.

Wenn Chromat alleine bestimmt werden soll, können die chromatographischen Bedingungen so optimiert werden, dass eine kurze Retentionszeit resultiert. In Abbildung E6a ist ein typisches Chromatogramm gezeigt. Durch einen starken Eluenten, eine kurze Trennsäule und eine relativ hohe Flussrate der mobilen Phase kann die Retentionszeit noch weiter verkürzt werden. In der Literatur finden sich Beispiele, in welchen die Gesamtanalysenzeit unterhalb von 1 min liegt.

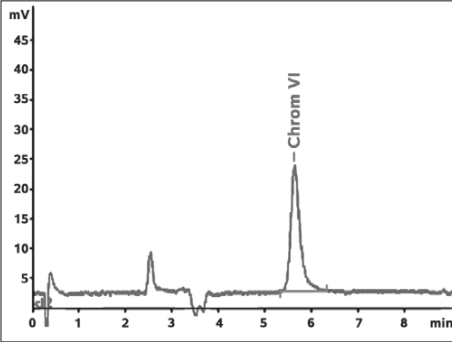


Abbildung E6a:

1 µg/L Chromat; 1000 µL Injektionsvolumen

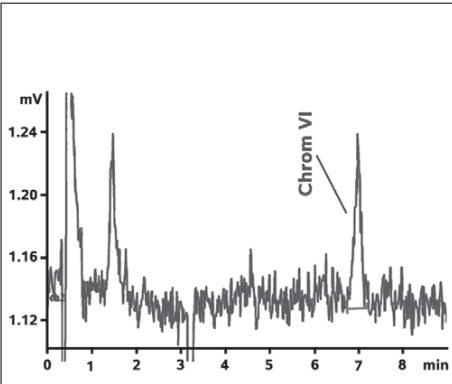


Abbildung E6b:

0,05 µg/L Chromat; 1000 µL Injektionsvolumen

Abbildung E6: Chromatbestimmung mit Diphenylcarbazid als Derivatisierungsreagenz

Trennung: Metrosep A Supp 1
 Eluent: 16 mM $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / 6,5 mM NH_4OH
 Flussrate: 0,7 mL/min
 Derivatisierung/Detektion: 0,5 g/L DPC, 0,5 M H_2SO_4 / 10% Methanol
 Flussrate: 0,5 mL/min; $\lambda = 530$ nm

Ein interessanter Aspekt der IC ist die Möglichkeit durch «large-volume injection» die Empfindlichkeit der Methode signifikant zu erhöhen [E3, Seite 442]. Bei ausreichend geringer Ionenstärke der Probenlösung findet am Kopf der Trennsäule eine Aufkonzentrierung des Chromats (und natürlich auch aller anderen später eluierenden Ionen) statt, wodurch die Konzentration im Peakmaximum vielfach höher als jene in der Ausgangsprobe ist. Dadurch kann eine Empfindlichkeit erzielt werden, welche deutlich höher als die der direkten photometrischen Bestimmung ist. Ein typisches Chromatogramm für die Bestimmung von

Chromat im Spurenbereich ist in Abbildung E6b dargestellt. Unter den angegebenen experimentellen Bedingungen liegt die Bestimmungsgrenze bei etwa 20 ng/L Cr(VI).

Die Bestimmung von Chromat in Lederextrakten ist eine spezielle, aber sehr brisante und analytisch herausfordernde Aufgabe. Die hierbei anfallenden Probenlösungen sind stark gefärbt und können mittels direkter Photometrie nur nach sehr aufwendiger Probenvorbereitung analysiert werden. Atomspektrometrische Methoden können (wenn sie nicht mit einem vorgeschalteten Separationsschritt verbunden werden) nicht zwischen Cr(III) und Chromat unterscheiden.

Eine elegante IC-Methode zur Lösung dieser Fragestellung ist kürzlich erarbeitet und vorgestellt worden [E5]. Dabei werden eine Inline-Probenvorbereitung mit Dialyse und eine Nachsäulenderivatisierung mit DPC angewendet. Das Flussschema ist in Abbildung E7 dargestellt. Mit dieser vollständig automatisierten IC-Methode können Störungen durch gefärbte und trübe Lösungen vollständig eliminiert und Bestimmungsgrenzen erhalten werden, welche besser als beim bislang verwendeten manuellen photometrischen Verfahren sind. Im praktischen Einsatz hat sie sich als sehr zuverlässig erwiesen.

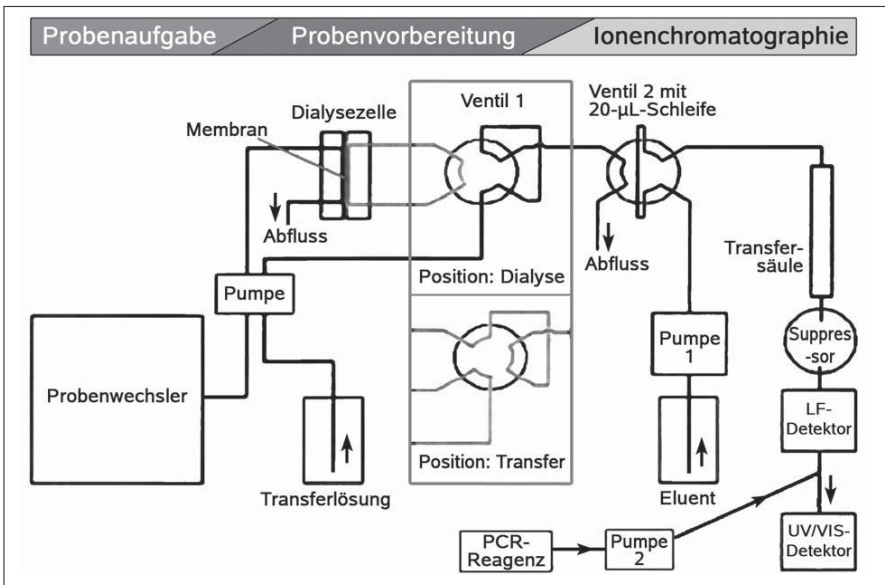


Abbildung E7:

Systemkonfiguration für die Bestimmung von Chromat in Lederextrakten
Kopplung von Inline-Dialyse zur Probenvorbereitung mit DPC-Nachsäulenderivatisierung

3.2 Bestimmung von Bromat

Bromat hat in den vergangenen Jahren unrühmliche Schlagzeilen als unerwünschtes Nebenprodukt der Ozonisierung bei der Trinkwasseraufbereitung gemacht. Die nachgewiesene Toxizität und vermutete Mutagenität von Bromat haben sehr schnell zur Festlegung von Grenzwerten in entsprechenden Verordnungen (EPA-Richtlinien, EU Direktive, Trinkwasserverordnung) geführt. Der augenblickliche Grenzwert für Bromat in der Trinkwasserverordnung beträgt 10 µg/L. Bestimmungsgrenzen unterhalb von 1 µg/L werden als wünschenswert erachtet.

Methodisch gibt es für die empfindliche und selektive Bestimmung von Bromat kaum Alternativen zur IC. Allerdings ist die typische Bestimmungsgrenze der Leitfähigkeitsdetektion (mit etwa 5-20 µg/L) nicht ausreichend, um die Einhaltung von Grenzwerten sicherzustellen. Die Kopplung der IC mit massenspektroskopischer Detektion (IC-ESI-MS und IC-ICP-MS, siehe Kapitel B und D) bietet herausragende analytische Spezifikationen – mit sehr guten Nachweisgrenzen für Bromat – ist aber augenblicklich noch sehr teuer und daher nicht breit verfügbar.

Aus diesem Grunde wurden verschiedene Methoden der Nachsäulenderivatisierung für die Bestimmung von Bromat entwickelt und z.T. bereits in Normen und Standardvorschriften festgeschrieben (siehe Abbildung E8). Eine Methode beruht auf der Umsetzung von Bromat mit o-Dianisidin (z.B. EPA 317.0). Die Reaktionsbedingungen lassen sich relativ leicht adaptieren und es können Bestimmungsgrenzen unterhalb von 1 µg/L Bromat erzielt werden. Allerdings steht o-Dianisidin im Verdacht karzinogen zu sein, ist kommerziell nicht so einfach verfügbar und weist auch nicht immer eine gleichbleibende und ausreichende Reinheit auf.

- **Reaktion mit o-Dianisidin (EPA 317.0)**
(Verdacht auf Karzinogenität; Reinheit problematisch)
- **Reaktion mit Chlorpromazin**
(in 12 Mol HCl Medium; zweistufige Reaktion)
- **Umsetzung mit Bromid und Bildung von Brom**
- **Umsetzung mit Iodid und Bildung von Triiodid (EPA 326.0)**

Abbildung E8: Übersicht der Varianten zur Bestimmung von Bromat mit Nachsäulenderivatisierung

Ein anderes Reagenz mit einer sehr hohen Empfindlichkeit für Bromat ist Chlorpromazin. Die Reaktion erfordert ein extrem saures Milieu (12 mol/L HCl) und verläuft zweistufig. Beides sind keine günstigen Merkmale für die praktische Umsetzung in der Nachsäulenderivatisierung.

Die wohl beste Variante für die Bestimmung von Bromat ist die Triiodid-Methode. Sie ist eine Adaption der klassischen iodometrischen Titration und basiert auf folgenden Reaktionen, welche in schwefelsaurem Medium ablaufen:



Für eine ausreichend schnelle Kinetik ist die Zugabe katalytischer Mengen an Molybdat-Ionen erforderlich. Das gut wasserlösliche Triiodid wird bei 352 nm detektiert. Die Reagenzlösung sollte gut mit Stickstoff entlüftet werden, damit die Bildung von Iod durch Sauerstoffoxidation vermieden wird.

Die Wahl der chromatographischen Bedingungen hängt davon ab, ob lediglich Bromat oder auch andere Ionen simultan bestimmt werden sollen. Für die alleinige Bromatbestimmung wird beispielsweise ein schwefelsaurer Eluent vorgeschlagen, in welchem das Molybdat bereits enthalten ist. Als Derivatisierungsreagenz muss lediglich noch eine Kaliumiodidlösung zugesetzt werden. Eine serielle Anordnung von Leitfähigkeitsdetektion

mit Suppression und Nachsäulenderivatisierung ist auch möglich. Hier findet dann der übliche Carbonat/Hydrogencarbonat Eluent Anwendung, wobei als Derivatisierungsreagenz eine saure Lösung, welche Ammoniummolybdat und Kaliumiodid enthält, eingesetzt wird. Typische Chromatogramme für die Bestimmung von Bromat im Bereich sehr kleiner Konzentrationen sind in Abbildung E9a/b dargestellt.

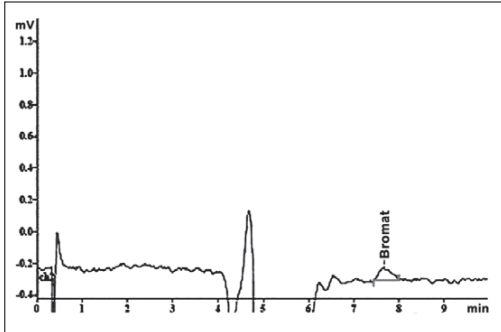


Abbildung E9a:

0,05 µg/L Bromat; 1000 µL Injektionsvolumen

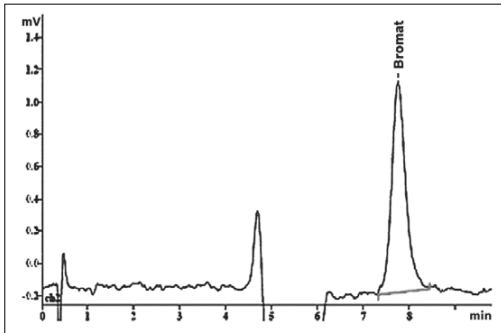


Abbildung E9b:

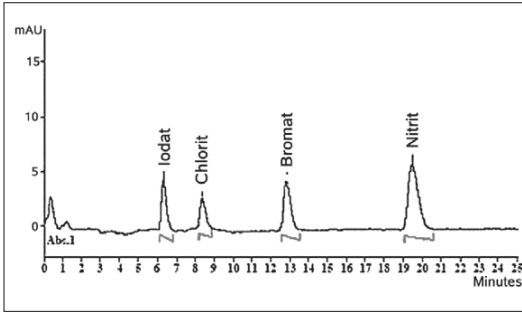
1 µg/L Bromat; 1000 µL Injektionsvolumen

Abbildung E9: Beispielchromatogramme der Bestimmung von Bromat mit der Triiodid-Methode

Trennung: Phenomenex Star Ion A300 HC
 Eluent: 100 mM H₂SO₄ / 45 µM Ammoniummolybdat
 Flussrate: 1 mL/min

Derivatisierung/Detektion: 260 mM KI
 Flussrate: 0,5 mL/min; λ = 352 nm

Eine Erweiterung der Anwendung der Triiodid-Methode beinhaltet die simultane Bestimmung mehrerer stark oxidierender Anionen. Ein entsprechendes Chromatogramm zeigt Abbildung E10. Es sei darauf hingewiesen, dass Nitrat, Chlorat und auch Perchlorat trotz ihrer starken Oxidationswirkung nicht miterfasst werden, da diese Reaktionen offensichtlich kinetisch stark gehemmt sind.

**Abbildung E10:**

Simultanbestimmung stark oxidierender Anionen mit der Triiodid-Methode

Trennung:

Metrosep A Supp 10

Eluent: 20 mM Natriumhydrogencarbonat

Flussrate: 1 mL/min

Derivatisierung/Detektion:

0,2 mM Ammoniummolybdat / 260 mM KI

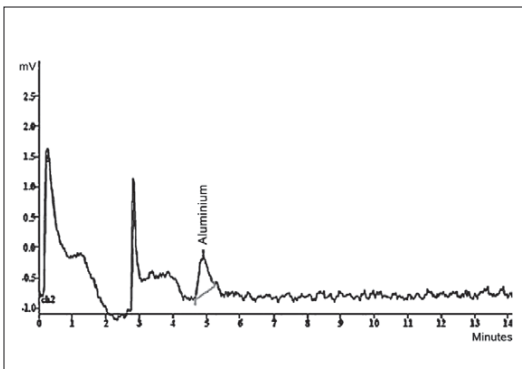
Flussrate: 0,5 mL/min; $\lambda = 352 \text{ nm}$

Analyt-Konzentrationen:

je 10 $\mu\text{g/L}$

3.3 Bestimmung von Aluminium

Die Bestimmung von Aluminium und insbesondere die Speziation der reaktiven Aluminium-Ionen ist im medizinischen Bereich und in der Limnologie (Süßgewässerkunde, Senekunde), für die Beurteilung der Bioverfügbarkeit und der möglichen Mobilisierung aus Böden und Sedimenten, eine wichtige Fragestellung. Neben diversen photometrischen Methoden hat die IC sich als eine der möglichen Varianten mit attraktiven Eigenschaften erwiesen [E6]. Auf Grund von Einschränkungen der direkten Leitfähigkeitsdetektion (bezüglich Empfindlichkeit und eindeutiger Zuordnung der Elutionspeaks in teilweise komplexen Kationenchromatogrammen) wird manchmal auch eine Nachsäulenderivatisierung angewandt. Eine empfindliche Variante ist die (auch in manuellen Vorschriften zur Photometrie eingesetzte) Umsetzung von Aluminium mit Brenzkatechinviolett (engl.: pyrocatechol violet, PCV). Diese Reaktion erfordert eine sehr strikte Einhaltung der Reaktionsbedingungen; insbesondere muss der pH-Wert in einem sehr engen Fenster ($6,1 \pm 0,1 \text{ pH}$) konstant gehalten werden. Standardlösungen werden daher bevorzugt in der mobilen Phase angesetzt und die Proben müssen gegebenenfalls auch bezüglich ihres Säuregehaltes angepasst werden. Ein Beispielchromatogramm wird in Abbildung E11 gezeigt.

**Abbildung E11:**

Bestimmung von Aluminium mit Brenzkatechinviolett (PCV) als Derivatisierungsreagenz

Trennung:

Metrosep C2 - 250

Eluent: 5,6 mM H_2SO_4 / 30 mM $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Injektionsvolumen: 900 μL

Flussrate: 1 mL/min

Derivatisierung/Detektion:

0,2 mM PCV; 500 mM NaAc/HAc

pH 6,1 (exakt!) der Mischung aus Eluent/ Reagenz

Flussrate: 1 mL/min, $\lambda = 570 \text{ nm}$

Analyt-Konzentrationen:

10 $\mu\text{g/L Al}$

Die mit dieser Methode erzielbaren Nachweisgrenzen sind nicht besser als die der photometrischen Methode, aber Probleme durch Interferenzen mit anderen Kationen (insbesondere Eisen) sind hier wegen der chromatographischen Trennung nicht vorhanden.

Eine alternative Methode für die Aluminiumbestimmung mit Nachsäulenderivatisierung ist die Umsetzung mit Morin, welche ebenfalls photometrisch (besonders empfindlich aber fluorimetrisch) detektiert werden kann [E6].

3.4 Simultanbestimmung einiger Übergangsmetalle

Für die photometrische Bestimmung von Übergangsmetallen existiert eine enorm grosse Anzahl von Reagenzien, die zumeist auf der Bildung von Chelatkomplexen beruhen. Einige dieser Reagenzien weisen eine hohe Selektivität auf (z.B. o-Phenanthrolin für Fe(II) oder Dimethylglyoxim für Ni(II)) andere hingegen sind wenig selektiv und bilden mit vielen Metallkationen gefärbte Komplexverbindungen. Vertreter der letztgenannten Kategorie sind 8-Hydroxychinolin, 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) und 4-(2-Pyridylazo)-resorcinol (PAR). Für die simultane Bestimmung mehrerer Metallkationen sind diese Reagenzien in Verbindung mit einer chromatographischen Trennung daher prinzipiell geeignet. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass bei Verwendung von Metallionen-komplexierenden Eluenten (z.B. Weinsäure oder Oxalsäure) die Komplexstabilität des Farbkomplexbildners ausreichend hoch sein muss, um die Metallionen aus ihrer Bindung zu befreien (siehe Kapitel A). Der richtigen Wahl des pH-Wertes (welcher die Komplexstabilität bestimmt) und der Reagenzkonzentration kommt daher grosse Bedeutung zu.

An dieser Stelle wird (stellvertretend für zahlreiche andere Möglichkeiten) die Umsetzung mit PAR etwas näher beschrieben. Die Metall-PAR-Komplexe bilden sich in schwach alkalischem Medium mit etwa gleicher Ausbeute. Die maximale Wellenlänge der Absorption ist für die meisten PAR-Komplexe ähnlich und auch die Extinktionskoeffizienten sind in der gleichen Grössenordnung. Daher können alle komplexbildenden Metallkationen bei festgelegter Wellenlänge (500-520 nm) mit nahezu gleicher Empfindlichkeit detektiert werden. Die Bestimmungsgrenzen liegen im unteren $\mu\text{g/L}$ -Bereich (und mit «large-volume injection» oder Inline-Vorkonzentrierung sogar noch darunter). Ein repräsentatives Chromatogramm ist in Abbildung E12 dargestellt.

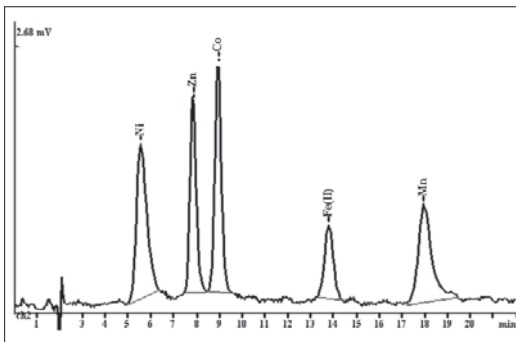


Abbildung E12:

Simultanbestimmung diverser Übergangsmetalle mit PAR als Derivatisierungsreagenz

Trennung:

Metrosep C2 – 150 + Metrosep C2 Guard
Eluent: 1,75 mM Oxalsäure / 2 mM Ascorbinsäure

Derivatisierung/Detektion:

PAR (4-(2-Pyridylazo)-resorcinol), $\lambda = 520 \text{ nm}$

Analyt-Konzentrationen:

je 50 $\mu\text{g/L}$ Ni, Zn, Co, Fe(II), Mn

3.5 Bestimmung von Ionen, welche Komplexe mit Fe(III) bilden

Eisen(III)-Ionen sind in der Lage mit zahlreichen Anionen Komplexe zu bilden. Diese zeigen nahezu alle eine Gelbfärbung und absorbieren im Wellenlängenbereich $\lambda = 300\text{-}330 \text{ nm}$. Diese Tatsache kann man für die simultane Bestimmung diverser Anionen mittels Nachsäulenderivatisierung ausnutzen. Als Reagenzlösung wird meist Fe(III)-Perchlorat/

Perchlorsäure verwendet. Die Empfindlichkeit der Detektion ist wegen der nicht allzu hohen Extinktionskoeffizienten der Eisenkomplexe nicht sehr hoch. Dies kann, muss aber nicht unbedingt eine Einschränkung in der Anwendbarkeit der Methode sein. Eine interessante Anwendung dieser Reaktion ist die simultane Bestimmung phosphorhaltiger Anionen (neben ortho-Phosphat) sowie organischer Komplexbildnern und Detergentien, die u.a. Bestandteil von Wasch- und Reinigungsmitteln sind. Ein Beispielchromatogramm dazu findet sich in Abbildung E13.

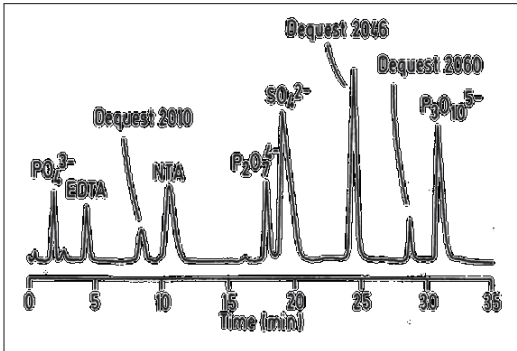


Abbildung E13:

Eisen(III) als Reagenz für die Nachsäulenderivatisierung
Bestimmung von phosphorhaltigen Anionen,
Komplexbildnern und Tensiden

Trennung:

Waters IC Pak A
Eluent: Salpetersäure (Stufengradient)

Derivatisierung/Detektion:

0,05 M Fe³⁺-Perchlorat/ 0,8 M Perchlorsäure, $\lambda = 570$ nm

Analyt-Konzentrationen:

alle Komponenten im unteren mg/L-Bereich

3.6 Nachsäulenderivatisierung für die Bestimmung von Aminosäuren

Die Nachsäulenderivatisierung für die Bestimmung von Aminosäuren ist vermutlich die Anwendung mit der grössten Bedeutung und Verbreitung [E1-E3, E7]. Aminosäuren lassen sich mit der Ionenaustauschchromatographie (als Anionen oder Kationen) zwar gut separieren, aber mit den üblichen Detektionsmethoden gar nicht oder nur schlecht detektieren. So zeigen die meisten Aminosäuren fast keine UV-Absorption, können amperometrisch nicht oxidiert werden und auch mittels Leitfähigkeitsdetektion ist die Empfindlichkeit nur sehr gering.

Die photometrischen Varianten für die Bestimmung von Aminosäuren zeigen eine gute bis hervorragende Empfindlichkeit, sind aber nicht sehr selektiv. Gerade die geringe Selektivität ist aber in Verbindung mit einer chromatographischen Trennung sehr vorteilhaft, da somit viele (wenn nicht alle) Aminosäuren einer Probe simultan bestimmt werden können. Die beiden wichtigsten Reaktionen für die Nachsäulenderivatisierung von Aminosäuren sind die Umsetzung mit Ninhydrin bzw. o-Phthaldialdehyd/Mercaptoethanol.

Die Ninhydrin-Methode kann für die Bestimmung primärer und sekundärer Amine eingesetzt werden. Die optimalen Detektionswellenlängen für die entsprechenden Reaktionsprodukte sind allerdings sehr unterschiedlich. Bei primären Aminen entstehen intensiv blau gefärbte Produkte, mit einem Absorptionsmaximum von 570 nm. Die sekundären Amine führen zu gelben Derivaten, welche bevorzugt bei 440 nm detektiert werden, damit eine gute Diskriminierung gegenüber der Eigenabsorption des Reagenzes erfolgt. Nachteilig bei der Ninhydrin-Reaktion ist die notwendige hohe Reaktionstemperatur von ca. 60 °Celsius.

Primäre Amine können bevorzugt mit o-Phthaldialdehyd (üblicherweise mit OPA abgekürzt) in Gegenwart von Thiolen (z.B. 2-Mercaptoethanol oder das stabilere 2-Mercaptoethanol-Derivat Thiofluor™) umgesetzt werden. Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur schnell und die blauen Derivate können photometrisch, bevorzugt aber

fluorimetrisch detektiert werden. Die Empfindlichkeit der fluorimetrischen Variante ist etwa um den Faktor 100 höher als jene der photometrischen Detektion. Sekundäre Amine können nach Inline-Oxidation (z.B. mit Hypochlorit) auch erfasst werden.

Das in Abbildung E14 gezeigte Beispielchromatogramm illustriert die hervorragende Trennleistung der Ionenaustauschchromatographie für Amine sowie die hohe Empfindlichkeit der photometrischen Detektion nach Derivatisierung.

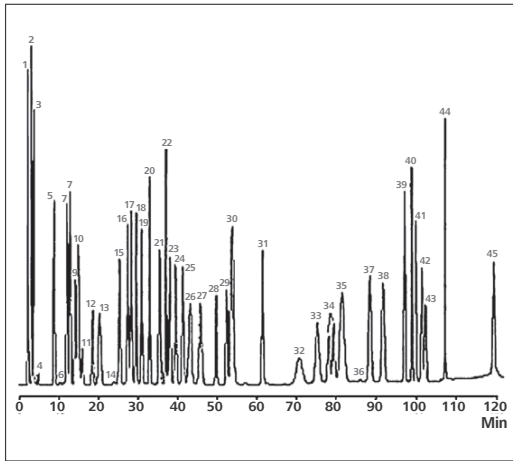


Abbildung E14:

Nachsäulenderivatisierung für die Bestimmung von Aminosäuren – Kationenaustauschchromatographie in Verbindung mit *o*-Phthalaldehyd (OPA)/Thiofluor™ als Derivatisierungsreagenz

Trennung:

Pickering dedicated amino acid column
(total sulfonierter Kationenaustauscher)
Eluent: Li⁺-Gradient, 0,35 mL/min

Derivatisierung:

300 mg/L OPA / 2 g/L Thiofluor™,
Reaktortemperatur = 130 °C,
Flussrate: 0,3 mL/min

Detektion:

primäre Aminosäuren $\lambda = 570$ nm;
sekundäre Aminosäuren $\lambda = 440$ nm

Analyt-Konzentrationen:

0,25 μ mol/mL (10 μ L Injektion)

4. Zusammenfassung

Die Nachsäulenderivatisierung in Verbindung mit spektralphotometrischer Detektion ist eine interessante Ergänzung zu bestehenden Detektionstechniken für die IC. Sie kann alleine oder in Kombination mit anderen Detektoren eingesetzt werden und dient zur Bestimmung einzelner Ionen oder zur Erweiterung der Palette der mit der IC simultan bestimmbaren Ionen.

Für einzelne Analyte (z.B. Chromat, Bromat) ist sie besonders attraktiv, da hier eine ausserordentlich hohe Empfindlichkeit erzielt werden kann, die mit anderen Detektoren kaum oder gar nicht erreicht wird. Durch die Wahl des Derivatisierungsreagenzes kann die Selektivität der Detektion gezielt beeinflusst werden. Die hohe Selektivität einiger Derivatisierungsreaktionen kann von Vorteil sein, wenn zum Beispiel durch Matrixeinflüsse so genannte Systempeaks bei der Leitfähigkeitsdetektion auftreten oder eine vollständige Separation benachbarter Signale durch die chromatographische Trennung nicht erreicht wurde. Allerdings geht die Information bezüglich anderer separierter Ionen verloren.

Ein Nachteil der Nachsäulenderivatisierung ist die erhöhte Komplexität der Instrumentierung und die Notwendigkeit einer Optimierung des Trenn- und Reaktionsteils des Gesamtsystems. Dabei müssen unter Umständen Kompromisse bei der Wahl der Flussraten und der Zusammensetzung der mobilen Phase bzw. der Reagenzlösungen getroffen werden. Die erhöhte Komplexität ist nicht nur ein Kostenfaktor sondern erhöht auch die Störanfälligkeit des Verfahrens. Die Herstellung von Reagenzlösungen für die jeweilige Derivatisierungsreaktion ist zeitraubend, und die erfolgreiche Durchführung einer Nachsäulenderivatisierung erfordert ein Mindestmass an chemischem Verständnis.

5. Literatur:

- [E1] J. Begerow, L. Dunemann, Analytikertaschenbuch, Band 18, Springer, Heidelberg, 1998, S. 67-111
- [E2] J. Weiss, Ionenchromatographie, 2. Auflage, VCH, Weinheim, 1991
- [E3] P. R. Haddad, P. E. Jackson, Ion Chromatography - Principles and Applications, Chapter 13, Elsevier, Amsterdam, 1990, S.387 ff.
- [E4] J.S. Fritz, D.T. Gjerde, Ion Chromatography
3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2000
- [E5] Claudia List, Rainer Sebald
Cr(IV)-Bestimmung in Leder
Neues Verfahren durch Kopplung von Inline-Dialyse mit Ionenchromatographie
Leder & Häute Markt 7 (2004) 25-29
- [E6] G. Borrmann, A. Seubert, Analytica Chimica Acta 332 (1996) 233
- [E7] Amino Acid Analysis, Pickering Laboratories, <http://www.pickeringlabs.com>
- [E8] A. D. Kaufman, P. T. Kissinger, Current Separations 17:1 (1998) 9-16
- [E9] Knitted open tubular (KOT) reactors, <http://sequant.com>
- [E10] J. Ruzicka, E.H. Hansen, Flow Injection Analysis
Chapter 3, 2nd ed., Wiley, Chichester, 1988
- [E11] J.M. Reijn, W.E. van der Linden, H. Poppe,
Analytica Chimica Acta 123 (1981) 229

F) Praktikumsversuche

German Bogenschütz

Deutsche Metrohm GmbH & Co. KG,, Abteilung
Ionenchromatographie, In den Birken 3, 70794 Filderstadt

Email: g.bogenschuetz@metrohm.de

Inhaltsverzeichnis

1.	Bestimmung von Perchlorat in Trinkwasser mittels IC-MS-Kopplung	100
2.a	Bestimmung von Bromat in verschiedenen Wässern mit Leitfähigkeitsdetektion nach CO ₂ -Suppression	106
2.b	Bestimmung von Bromat in Mineralwasser und Trinkwasser mittels Nachsäulenderivatisierung und UV/VIS-Detektion (Triiodid-Methode)	110
3.	Simultane Bestimmung von Borat, Chlorid und Sulfat in einem Nickelbad.....	114
4.	Bestimmung von Saccharose, Glucose und Sucralose in Softdrinks mittels Ionenausschlusschromatographie und gepulst-amperometrischer Detektion (PAD).....	119

1. Bestimmung von Perchlorat in Trinkwasser mittels IC-MS-Kopplung

Branche: Qualitätskontrolle Wasseranalytik, Umwelt

Von Andrea Wille (14.6.2005)

Suchbegriffe

IC / MIC / MS / ASUPP5 / Perchlorat / Bromat / Komplexbildner / Trinkwasser

Weitere Anwendungen

Bromatbestimmung mittels IC-MS-Kopplung in Trinkwasser
Komplexbildner (EDTA, DTPA) in Oberflächenwässer mit IC-MS

Methodenbeschreibung

Durch Kopplung des IC-Systems mit einem massenspezifischen Detektor können eine hervorragende Selektivität und eine beachtlich tiefe Nachweisgrenze erhalten werden. Dadurch erweitert sich das Applikationsspektrum der IC, was sich in der Wasseranalytik und anderen Sparten positiv bemerkbar macht.

Durch Ausnutzen der Vorteile der IC-MS-Kopplung kann Perchlorat im $\mu\text{g/L}$ -Bereich bestimmt werden. Die chromatographische Trennung wurde mittels einer kurzen Polyvinylalkohol-Säule und einem konzentrierten Hydroxid-Eluenten durchgeführt. Die zu untersuchenden Wässer wurden direkt injiziert.

Es existieren zwei natürlich vorkommende Perchlorationen der Zusammensetzung $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_4^-$ (m/z 99) und $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}_4^-$ (m/z 101), welche im Verhältnis 3.086:1 zueinander stehen. Beide Massenspuren werden zur Quantifizierung erfasst. Als interner Standard wird das isotonenangereicherte Perchloration der Zusammensetzung $^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}_4^-$ (m/z 107) verwendet. Es dient zur Quantifizierung und hilft dabei die Genauigkeit und Robustheit der Methode gegenüber Störungen zu verbessern. Der käuflich erwerbbarer interne Standard enthält bereits Perchlorationen, welche weniger als vier ^{18}O -Isotope enthalten (z.B. m/z 103, 105). Zudem können solche Verbindungen durch Isotopenaustausch in der Messlösung gebildet werden. Daher dient das Verhältnis der Spuren m/z 107 und 105 der Prüfung der Qualität und Stabilität des internen Standards.

Die Leistungsfähigkeit der IC-MS-Kopplung lässt sich durch einen Vergleich der Chromatogramme, welche mittels Suppression/Leitfähigkeitsdetektion oder massenspezifischer Detektion erhalten wurden, eindrucksvoll demonstrieren. Kann mit der Leitfähigkeitsdetektion noch ein Signal für die Perchlorat-Standardlösung in Reinstwasser erhalten werden, ist dies bereits bei Anwesenheit einer Matrix (je 1 g/L Chlorid, Carbonat und Sulfat) nicht mehr möglich. Mit dem MS-Detektor hingegen lassen sich kleinste Mengen an Perchlorat, sowohl in der Standardlösung (mit oder ohne Matrix) als auch in der Probenlösung, problemlos detektieren und quantifizieren.

Probenmatrix

Trinkwasser

Eluent

30 mmol/L NaOH
30 Vol% Methanol

Standard

Die jeweiligen Standardlösungen werden in Reinstwasser hergestellt:

Standard	Konz. Perchlorat [$\mu\text{g/L}$]
1	1
2	5
3	10
4	20

Geräte / Trennsäule

Advanced IC Interface 830	2.830.0020
Advanced IC-Detektor 819	2.819.0110
Advanced IC Separation Center 820	2.820.0230
Advanced IC-Pumpe 818	2.818.0110
Advanced IC Liquid Handling Pump Unit 833	2.833.0010
Pulsationsdämpfer	6.2620.150
Metrosep A Supp 5 – 100	6.1006.510
Agilent Massenspektrometer 1100 MSD	

Chromatographie-Parameter

Flussrate	0,8 mL/min	Druck	7,5 MPa
Probenschleife	100 μL	Technik	chem. Suppression
Hintergrundleitfähigkeit	5 $\mu\text{S/cm}$	Full Scale-Bereich	10 $\mu\text{S/cm}$
Messbereich	100 $\mu\text{S/cm}$		

Massenspektrometer Agilent 1100 MSD

Tune Mode:	negative Mode auto-tune
V cap.:	1400 V
Drying gas flow and temperature:	9 L/min, 320 °C
Nebulizer pressure:	20 psi (0,138 MPa)
Fragmentor:	140 V

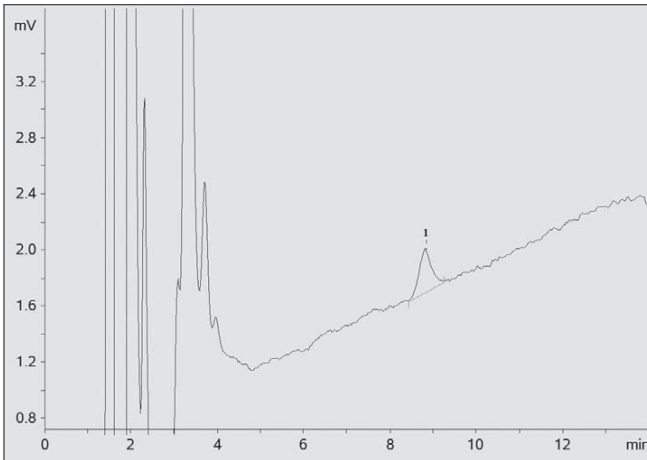
Chromatographie-Systembild



Durchführung

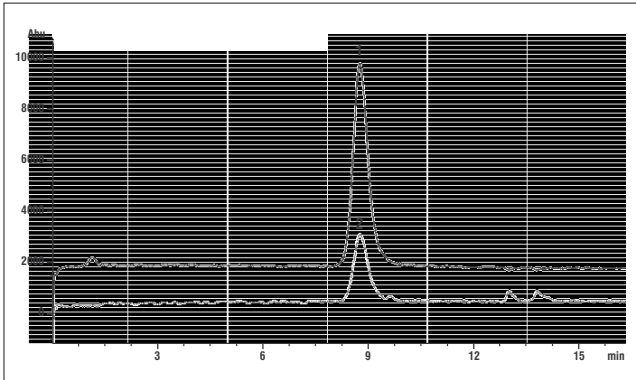
Die Proben werden direkt injiziert.

Chromatogramme



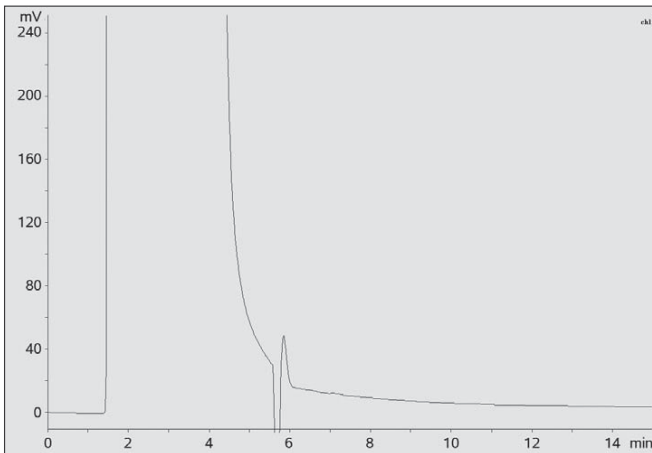
Leitfähigkeitsdetektion mit Suppression: 5 µg/L Perchlorat-Standard in Reinstwasser

Nr.	Retentionszeit min	Höhe mV	Fläche mV*sec	Konz. µg/L	Name
1	8,82	0,31	6,049	5,027	Perchlorat



MS-Detektion: 5 µg/L Perchlorat-Standard in Reinstwasser

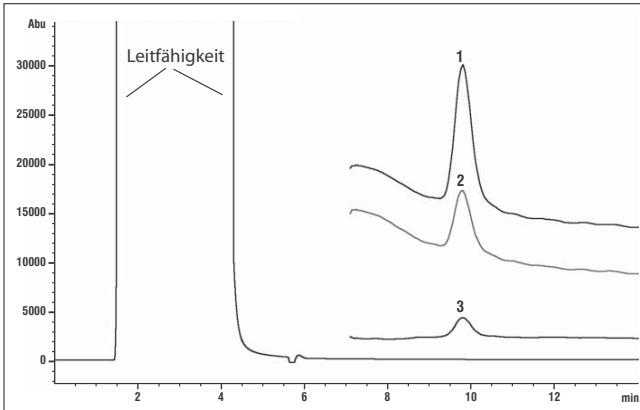
Nr.	Retentionszeit min	Höhe	Fläche	Konz. µg/L	Name
1	8,89	7909	164994	5,02	Perchlorat m/z 99
2	8,89	2598	52213	5,01	Perchlorat m/z 101



Leitfähigkeitsdetektion mit Suppression: 5 µg/L Perchlorat-Standard in Matrix*

► kein Perchlorat-Signal erkennbar

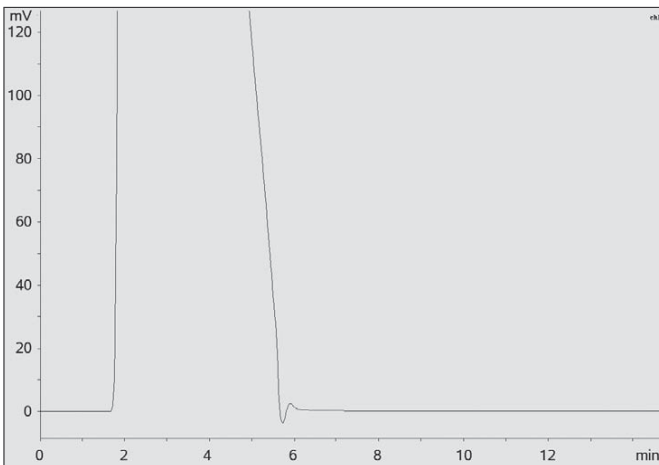
Matrix*: je 1 g/L Chlorid, Carbonat, Sulfat



MS-Detektion: 5 µg/L Perchlorat-Standard in Matrix (je 1 g/L Chlorid, Carbonat, Sulfat);
 zusätzlich dargestellt: Leitfähigkeitssignal (zu wenig empfindlich für die Detektion von Perchlorat in Matrix)

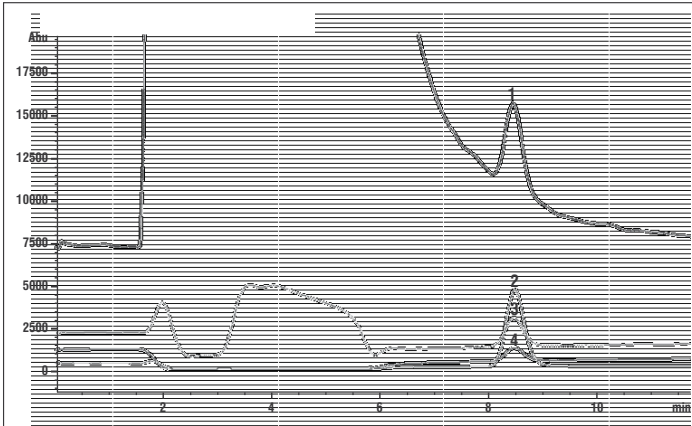
Nr.	Retentionszeit min	Höhe	Fläche	Konz. µg/L	Name
1	9,77	13960	406414	5,01	TIC von Perchlorat m/z 99 + 101
2	9,75	6079	179228	5,01	Perchlorat m/z 99
3	9,77	1968	57232	5,01	Perchlorat m/z 101

TIC-Chromatogramm (total ion current) = Total Ionenstrom-Chromatogramm



Leitfähigkeitsdetektion mit Suppression: Probenlösung mit 5 µg/L internem Standard

► kein Perchlorat-Signal erkennbar



MS-Detektion: Probenlösung mit 5 µg/L internem Standard

Nr.	Retentionszeit min	Höhe	Fläche	Konz. µg/L	Name
1	8,44	4877	104118	5,01	Perchlorat m/z 99
2	8,47	4511	106728	5,00	Perchlorat m/z 107
3	8,46	1673	39207	5,01	Perchlorat m/z 101
4	8,46	793	20444	5,00	Perchlorat m/z 105

2.a Bestimmung von Bromat in verschiedenen Wässern mit Leitfähigkeitsdetektion nach CO₂-Suppression

Branche: Qualitätskontrolle Wasseranalytik, Umwelt

Von Michael Wahl (14.6.2005)

Suchbegriffe

IC / MIC / Metrosep A Supp 5 – 250 / Bromat / Umwelt / Trinkwasser

Weitere Anwendungen

Carbonat-Gradienten Applikationen
Eliminierung des Systempeaks,
Entfernung von CO₂-Störungen durch die Probe

Methodenbeschreibung

In verschiedenen Wasserproben wurde Bromat nach direkter Injektion bestimmt. Für die chromatographische Trennung wurde eine hochkapazitive Polyvinylalkohol-Säule verwendet. Als Eluent diente ein Puffergemisch aus NaHCO₃/Na₂CO₃. Um die Grundleitfähigkeit zu erniedrigen und somit die Empfindlichkeit für Bromat zu steigern, wurde der chemische Suppressor (Metrohm-Suppressor-Modul II «MSM II») mit dem Metrohm-CO₂-Suppressor «MCS» kombiniert. Durch den Einsatz der CO₂-Suppression wird der lineare Messbereich erhöht.

Probenmatrix

Wasserproben

Eluent

3,2 mmol/L Na₂CO₃ / 1,0 mmol/L NaHCO₃

Standard

Die Standards werden in Reinstwasser angesetzt.

Standard	Konz. BrO ₃ ⁻ [µg/L]
1	2
2	4
3	6
4	8
5	10

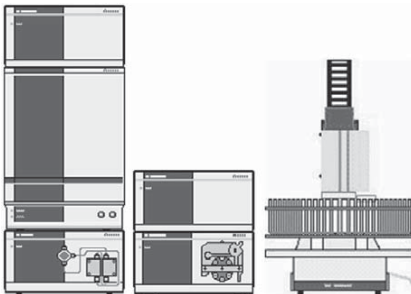
Geräte / Trennsäule

Advanced IC Interface 830	2.830.0020
Advanced IC-Detektor 819	2.819.0110
Advanced IC Separation Center 820	2.820.0230
Advanced IC-Pumpe 818	2.818.0110
Metrohm-CO ₂ -Suppressor «MCS» 853	2.853.0010
Advanced IC Liquid Handling Pump Unit 833	2.833.0010
Advanced IC Injection Sample Processor 838	2.838.0020
Dosino 800	2.800.0010
Dosiereinheit 2 mL	6.3032.120
Pulsationsdämpfer	6.2620.150
Metrosep A Supp 5 – 250	6.1006.530

Chromatographie-Parameter

Flussrate	0,7 mL/min	Druck	10,9 MPa
Probenschleife	100 µL	Technik	chem. Suppression
Hintergrundleitfähigkeit	0,80 µS/cm	Full Scale-Bereich	2,0 µS/cm

Chromatographie-Systembild



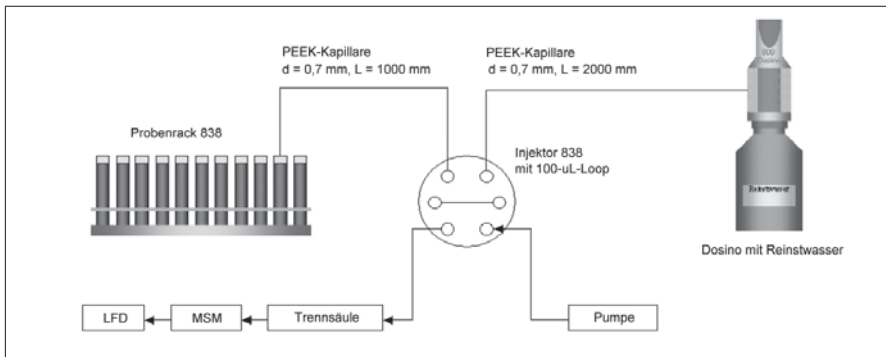
Durchführung

Alle Proben werden mittels Advanced IC Injection Sample Processor 838 direkt injiziert.

Besonderheit

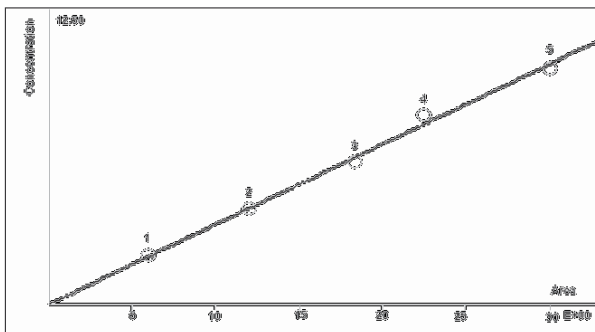
Bei dieser Applikation wurde das Prinzip des Partialloops angewendet. In Abhängigkeit der zu bestimmenden Spezies können dabei mit Hilfe eines Dosino 800 variable Volumina an Probe injiziert werden. So wird zur Bromatbestimmung ein Volumen von 50 µL und zur Bestimmung der anderen Anionen ein Volumen von 20 µL injiziert. Dadurch können mit einem System neben Bromat auch andere Anionen bestimmt werden, ohne dass ein Umbau beziehungsweise ein weiterer manueller Verdünnungsschritt notwendig ist. Der Dosino dient zum Befüllen der 100 µL Probenschleife mit dem gewünschten Volumen an Probe, welche einem Probengefäß auf dem Probenrack des Advanced IC Injec-

tion Sample Processors 838 entnommen wird. Das Restvolumen in der Probenschleife wird mit Reinstwasser aufgefüllt. Das Reinstwasser dient auch zum Spülen der PEEK-Kapillaren, wobei sich das Abfall-Gefäß auf dem Probenrack selbst oder in einer externen Position des Sample Processors befindet.



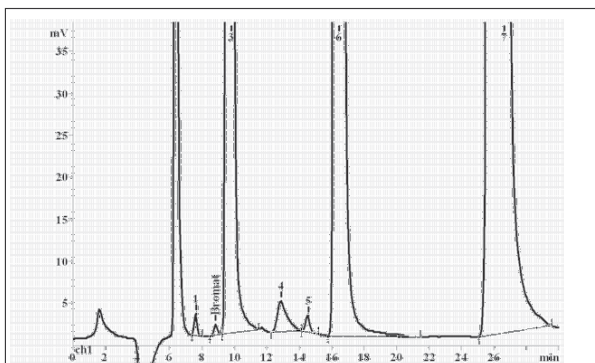
Skizze zur Partialloop-Injektion

Kalibriergerade

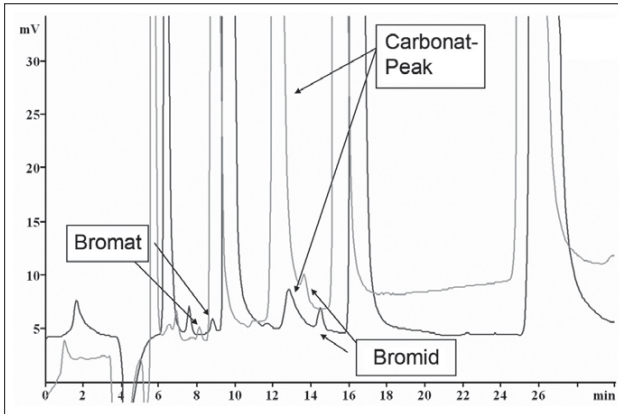


Durch Aufzeichnen der Konzentrationen der fünf Standards gegen die gemessenen Peakflächen wurde die obenstehende Kalibriergerade erhalten.

Chromatogramme



Trinkwasser versetzt mit 5 µg/L BrO_3^- mit CO_2 -Suppression



Probenchromatogramme von Trinkwasser versetzt mit 5 µg/L BrO_3^- , aufgenommen ohne CO_2 -Suppressor (hellgrau) und mit CO_2 -Suppressor (dunkelgrau)

2.b Bestimmung von Bromat in Mineralwasser und Trinkwasser mittels Nachsäulenderivatisierung und UV/VIS-Detektion (Triiodid-Methode)

Branche: Getränke, Umwelt

Von Michael Wahl (14.6.2005)

Suchbegriffe

IC / MIC / UV/VIS Compact IC / 6.1005.110 / Phenomenex Star Ion A300 HC / PCR / Bromat / Triiodid / Mineralwasser / Trinkwasser / Umwelt

Weitere Anwendungen

Chromatbestimmung
NTA-, EDTA-, DTPA-Bestimmung
Schwermetallbestimmung

Methodenbeschreibung

Dieses Verfahren eignet sich zur selektiven Bestimmung von Bromat. Das bei der Nachsäulenderivatisierung zugegebene Kaliumiodid reduziert das enthaltene Bromat unter dem katalytischen Einfluss von Ammoniumheptamolybdat zu Bromid. Das bei dieser Reaktion entstandene Triiodid wird mittels UV/VIS-Spektroskopie bei 354 nm detektiert. Als Eluent wird 100 mmol/L Schwefelsäure mit 45 µmol/L Ammoniumheptamolybdat verwendet. Die Konzentration der KI-Lösung, welche als Reagenz über eine Mischwendel zugegeben wird, beträgt 0,75 mol/L.

Als Trennsäule dient die hochkapazitive Polystyrol/Divinylbenzol-Säule «Phenomenex Star Ion A300 HC»

Probenmatrix

Mineralwasser, Trinkwasser

Eluent

100 mmol/L Schwefelsäure + 45 µmol/L Ammoniumheptamolybdat

Reagenz

0,75 mol/L KI-Lösung

Standardlösungen

Die Standardlösungen werden in Reinstwasser hergestellt.

Standard	Konz. BrO_3^- [$\mu\text{g/L}$]
1	0,5
2	1,0
3	2,0
4	4,0
5	6,0
6	8,0
7	10,0

Geräte / Trennsäule

UV/VIS Compact IC 844 mit PCR	2.844.0020
Advanced IC Sample Degasser 837	2.837.0020
Pulsationsdämpfer	6.2620.150
Phenomenex Star Ion A300 HC	6.1005.110

Chromatographie-Parameter

Flussrate Eluent	1,0 mL/min	Druck	1,0 MPa
Flussrate PCR-Reagenz	0,2 mL/min	Technik	PCR mit UV/VIS-Detektion
Probenschleife	1000 μL	Wellenlänge	354 nm

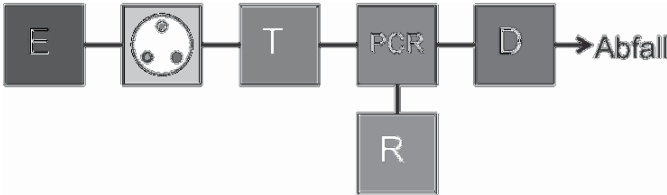
Chromatographie-Systembild



Durchführung

Die Proben werden im Advanced IC Sample Degasser 837 inline entgast und anschließend direkt injiziert.

Flussschema

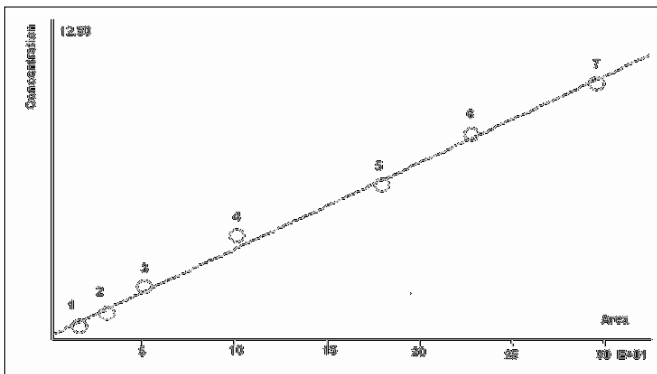


- E: Eluent; 0,1 mol/L H₂SO₄ + 45 µmol/L Ammoniumheptamolybdat
 T: Trennsäule
 PCR: IC Nachsäulenreaktor «Post Column Reactor»
 D: UV-Detektor
 R: Reagenz; 0,75 mol/L KI

Reaktionsschema

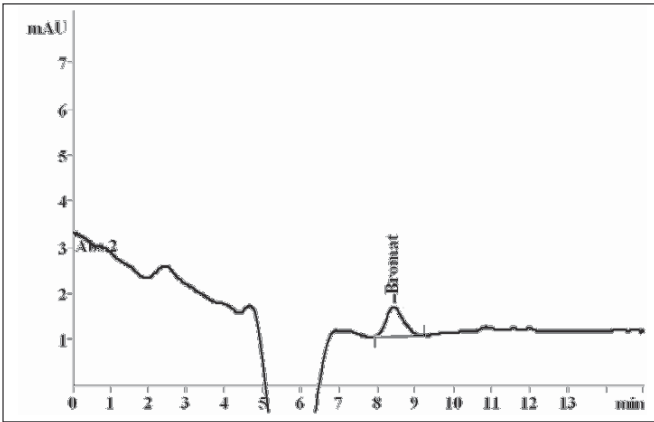


Kalibriergerade

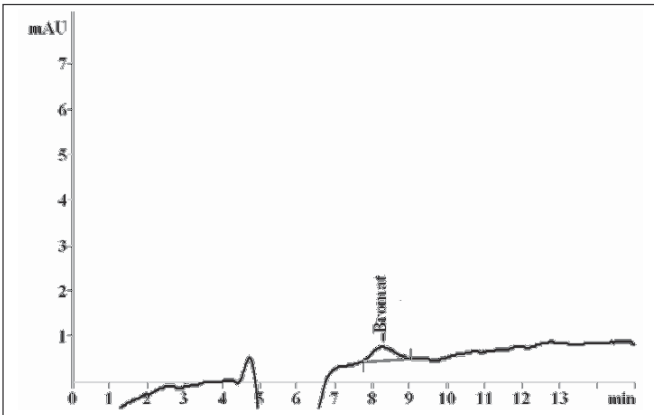


Durch Aufzeichnen der Konzentrationen der sieben Standards gegen die gemessenen Peakflächen wurde die obenstehende Kalibriergerade erhalten.

Chromatogramme



Standard 1: 0,5 $\mu\text{g/L BrO}_3^-$



Probe: Mineralwasser + 0,5 $\mu\text{g/L BrO}_3^-$

3. Simultane Bestimmung von Borat, Chlorid und Sulfat in einem Nickelbad

Branche: Galvanik

Von **Andreas Walter (15.6.2005)**

Suchbegriffe

IC / MIC / 828 / Phenomenex Star Ion A 300 / Borat / Chlorid / Sulfat / Step-Gradient / Galvanik

Weitere Anwendungen

Simultane Bestimmung von Anionen schwacher und starker Säuren wie z. B. Borat, Silikat, Cyanid, Sulfid, Selenit, Selenat, Arsenit, Arsenat etc.

Methodenbeschreibung

Die Ionenchromatographie in Kombination mit einem Detektionssystem, bestehend aus zwei Leitfähigkeitsdetektoren, stellt eine unkomplizierte und problemlose Analysenmethode für die Bestimmung von Borat, Chlorid und Sulfat in einem galvanischen Nickelbad dar.

Die Kombination zweier Leitfähigkeitsdetektoren für die direkte Leitfähigkeitsmessung und die Leitfähigkeitsmessung nach chemischer Suppression wird auch «High/Low»-Detektion genannt. Die nach der Suppression schwach dissoziierten Säuren, welche nicht mit dem zweiten Leitfähigkeitsdetektor gemessen werden können, werden vorab mit dem ersten Leitfähigkeitsdetektor mittels direkter Leitfähigkeitsmessung bestimmt. Danach ist der Suppressor in den Eluentstrom geschaltet und die Anionen der stark dissoziierten Säuren werden mit dem zweiten Leitfähigkeitsdetektor detektiert.

Die Elution wird mittels eines Step-Gradienten realisiert. Als Trennsäule dient eine Polystyrol/Divinylbenzol-Säule.

Probenmatrix

Chemisches Nickelbad

Eluent

Eluent 1 (für direkte Leitfähigkeit)

5,0 mmol/L KOH

Eluent 2 (für chemische Suppressortechnik)

2,0 mmol/L Na_2CO_3 / 5,0 mmol/L KOH

Eluentwechsel (Step) nach 4 Minuten

Standards

Die Standards werden in Reinstwasser angesetzt und direkt injiziert.

Standard	Konzentrationen [mg/L]		
	Borsäure	Chlorid	Sulfat
1	25	10	75
2	40	20	100

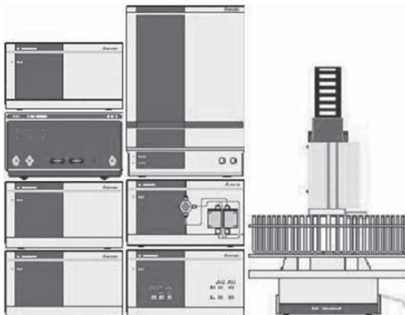
Geräte / Trennsäule

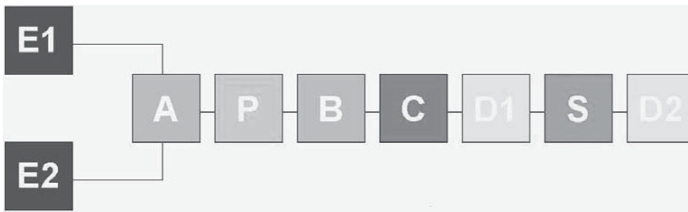
Advanced IC Interface 830	2.830.0020
Advanced IC-Detektor 819 (2 Stück)	2.819.0110
Advanced IC Separation Center 820	2.820.0220
Advanced IC-Pumpe 818	2.818.0110
IC Dual Suppressor 828	2.828.0010
Advanced IC Sample Processor 838	2.838.0010
Advanced IC Eluent Degasser 837	2.837.0010
Pulsationsdämpfer	6.2620.150
Phenomenex Star Ion A 300	6.1005.100
Metrosep A Trap 1	6.1014.000
IC-Probenvorbereitungskartuschen IC-H	6.1012.010

Chromatographie-Parameter

direkte Leitfähigkeitsdetektion		Leitfähigkeitsdetektion nachchemischer Suppression	
Hintergrund-leitfähigkeit	968 $\mu\text{S}/\text{cm}$	Hintergrund-leitfähigkeit	0,52 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Full Scale-Bereich	20,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$	Full Scale-Bereich	10 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Flussrate	1,5 mL/min	Druck	4,1 MPa
Probenschleife	20 μL		

Chromatographie-Systembild





Skizze zur Step-Gradienten-Methode

E1: Eluent 1

E2: Eluent 2

A: Ventil zur Auswahl des Eluenten

P: Hochdruckpumpe zur Förderung des jeweiligen Eluenten

B: Injektionsventil zur Probenaufgabe von 20 μL

C: Trennsäule

D1: Detektor 1 für die direkte Leitfähigkeitsdetektion (hohe Hintergrundleitfähigkeit)

S: Elektrochemischer Suppressor

D2: Detektor 2 für die Leitfähigkeitsdetektion nach chemischer Suppression (niedrige Hintergrundleitfähigkeit)

Durchführung

Die Proben werden mit Reinstwasser verdünnt und über eine IC-H Kartusche injiziert. Die IC-Probenvorbereitungskartusche IC-H enthält einen Kationenaustauscher in Säureform, welcher störende Kationen (hier Nickel-Kationen) aus der Probe entfernt. Dadurch werden Störungen der Trennung, durch unerwünschte Wechselwirkungen der Kationen mit der stationären Phase der Trennsäule, verhindert.

Für die simultane Bestimmung von Borat, Chlorid und Sulfat wird ein Step-Gradient benötigt, welcher mit zwei verschiedenen Eluenten – gemäss folgender Beschreibung – realisiert werden kann.

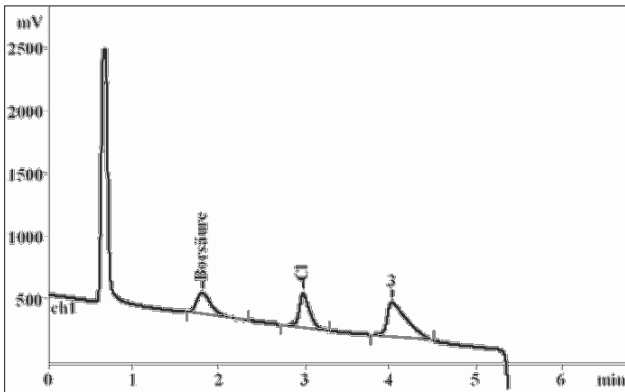
Die Eluenten können automatisch durch das Schalten des Ventils A ausgewählt werden. Die Förderung erfolgt mit einer Hochdruckpumpe. Zunächst wird der Eluent 1 mit geringer Elutionsstärke verwendet. Die Probe wird über die Probenschleife im Ventil B injiziert. Nach 4 Minuten wird das Ventil A in die andere Position geschaltet und somit der Eluent 2 gefördert. Mit Hilfe des stärkeren Eluenten 2 werden die später eluierenden Ionen schneller von der Trennsäule eluiert, wodurch sich die Chromatographiezeit verkürzt.

Die Detektion erfolgt mit zwei Leitfähigkeitsdetektoren. Die nach der Suppression schwach dissoziierten Säuren, zum Beispiel Borsäure, werden direkt – ohne Suppression – bei hoher Hintergrundleitfähigkeit gemessen. Nach dem Detektor 1 sind der elektrochemische Suppressor und der Detektor 2 in Reihe geschaltet. Im Detektor 2 werden die Anionen der starken Säuren auf niedriger Hintergrundleitfähigkeit detektiert.

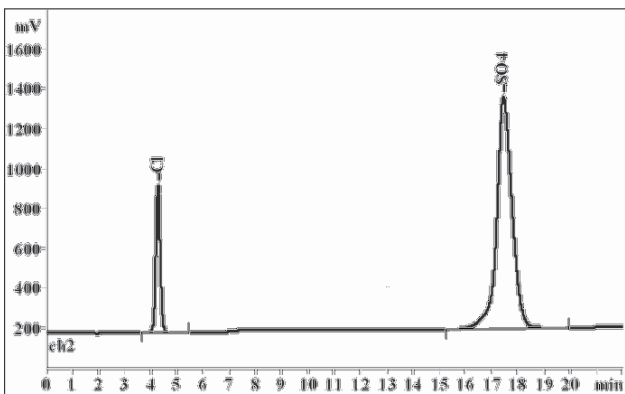
Ergebnisse

Detektionsart	Konzentrationen [g/L]		
	Borsäure	Chlorid	Sulfat
direkte Leitfähigkeit	44,4	19,0	---
Leitfähigkeit nach chemischer Suppression	---	19,2	108

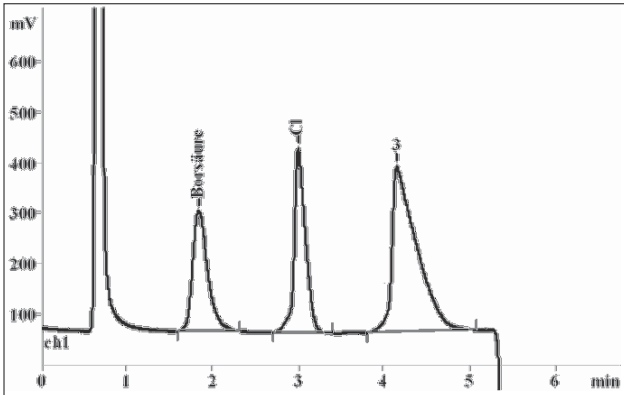
Chromatogramme



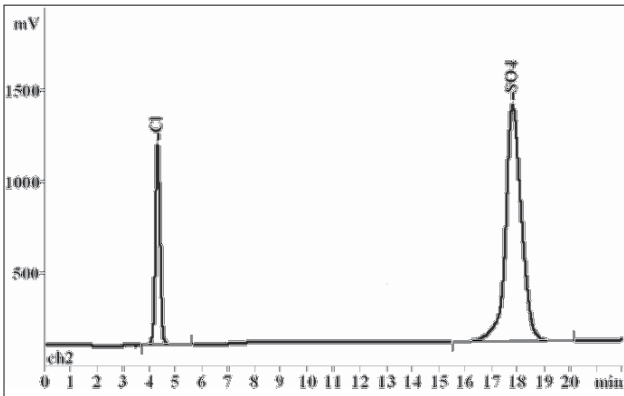
Standard 1 (direkte Leitfähigkeitsdetektion, Detektor 1)



Standard 1 (Leitfähigkeitsdetektion nach chemischer Suppression, Detektor 2)



Nickelbad (1:1250 verdünnt, direkte Leitfähigkeitsdetektion, Detektor 1)



Nickelbad (1:1250 verdünnt, Leitfähigkeitsdetektion nach chemischer Suppression, Detektor 2)

4. Bestimmung von Saccharose, Glucose und Sucralose in Softdrinks mittels Ionenausschlusschromatographie und gepulst-amprometrischer Detektion (PAD)

Branche: Lebensmittelanalytik

Von Thomas Kolb (25.5.2005)

Suchbegriffe

IC / CIC / Bioscan / 817 / PAD / PCR / Organic Acids / Saccharose / Glucose / Sucralose / Softdrinks

Weitere Anwendungen

Detektion von Hydroxylamin nach Kationenaustauschchromatographie

Methodenbeschreibung

Saccharose, Glucose und Sucralose werden mittels Ionenausschlusschromatographie getrennt. Die gepulst-amprometrische Detektion (PAD) erfolgt im Anschluss an die Nachsäulenderivatisierung (PCR).

Der saure Schwefelsäure-Eluent wird nach der Trennsäule durch Zumischung von Natronlauge stark alkalisch gestellt. Bei diesem hohen pH-Wert werden die Kohlenhydrate deprotoniert und können an einer Goldelektrode bei einem Potential von 50 mV oxidiert werden. Um eine reproduzierbare Empfindlichkeit zu erreichen, werden positive und negative Reinigungspulse angelegt, welche die Elektrodenoberfläche vor jeder Messung neu konditionieren und aktivieren. Die dabei an der Goldelektrode angelegten Potentiale (E_1 , E_2 und E_3) und die dazugehörigen Zeitspannen (t_1 , t_2 , t_3 sowie t_r) sind in der Tabelle «Chromatographie-Parameter» aufgeführt.

Als Trennsäule dient eine Kationenaustauschersäule (mit Sulfonsäuregruppen) auf Styrol-Divinylbenzol-Basis.

Probenmatrix

Softdrinks

Eluent

20 mmol/L H_2SO_4

PCR Reagenz

300 mmol/L NaOH

Standard

Die jeweiligen Standardlösungen werden in Reinstwasser hergestellt:

Standard	Konzentrationen [mg/L]		
	Saccharose	Glucose	Sucralose
1	0,5	5	0,5
2	1	10	1
3	2	20	2
4	5	30	5

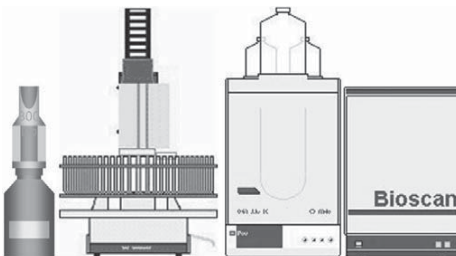
Geräte / Trennsäule

Advanced Compact IC 861	2.861.0010
Bioscan 817	2.817.0010
Advanced IC Dilution Sample Processor 838	2.838.0120
Dosino 800	2.800.0010
Magnetrührer 801	2.801.0010
IC-Nachsäulenreaktor	6.2836.000
Dosiereinheit 10 mL	6.3032.210
Metrosep Organic Acids	6.1005.200

Chromatographie-Parameter

Gepulst-amprometrische Detektion (PAD)			
angelegte Potentiale		Zeitspannen	
E_1	+50 mV	t_1	400 ms
E_2	+750 mV	t_2	200 ms
E_3	-150 mV	t_3	400 ms
Strom	195 nA	Messzeit t_s	100 ms
Arbeitselektrode	Au	Probenschleife	20 μ L
Druck	3,4 MPa	Temperatur	34 °C
Flussrate Eluent	0,6 mL/min	Flussrate PCR-Reagenz	0,5 mL/min

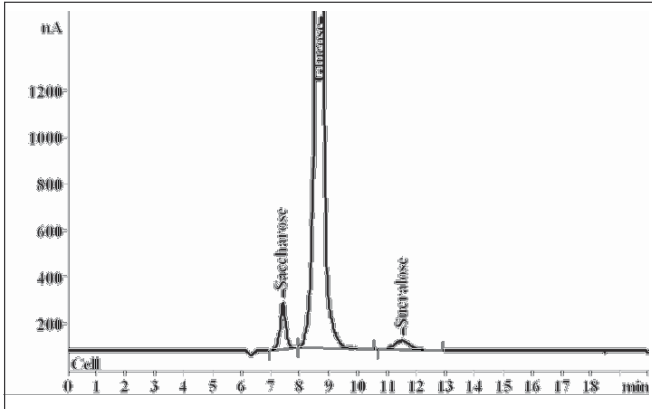
Chromatographie-Systembild



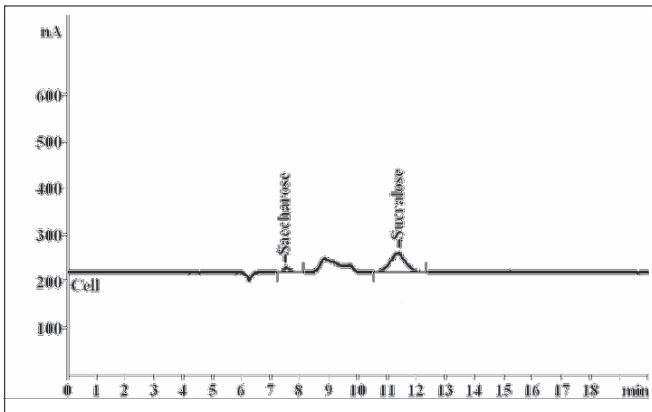
Durchführung

Die Proben werden vom Advanced Dilution Sample Processor 838 automatisch 1:50 mit Reinstwasser verdünnt und injiziert.

Chromatogramme



Standard 20 mg/L Glucose, 2 mg/L Saccharose, 2 mg/L Sucralose



Probe: Diät-Zitronenlimonade, dotiert mit 100 mg/L Sucralose, 1:50 verdünnt

www.metrohm.com



Alle Rechte vorbehalten, auch die der Übersetzung.
Gedruckt bei Metrohm AG, CH-9101 Herisau, Schweiz.
8.1.08.5001DE – 2016-06