



ThermoFisher
S C I E N T I F I C

Workshop – Ionenchromatographie: isokratisch oder Gradient?

IC/LC Support Team
Thermo Fisher Scientific, Dreieich

The world leader in serving science

Thermo Scientific™ Dionex™ Ionenchromatographie-Systeme

RFIC

HPIC



Dionex Aquion



Dionex Integrion



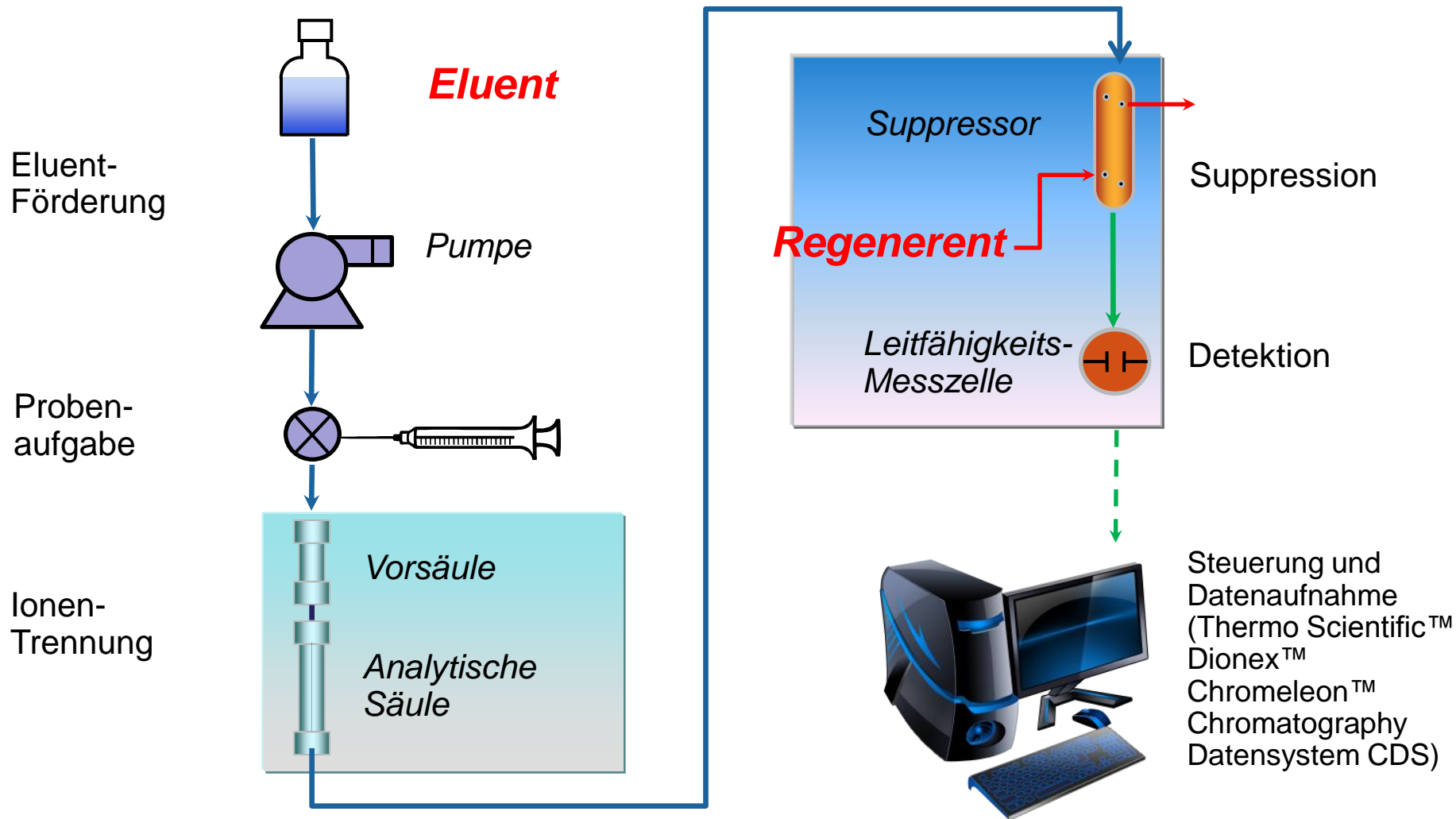
Dionex ICS-4000



Dionex ICS-5000+



IC-relevante Medien



Definition RFIC

- RFIC™ - **Reagenzfreie Ionenchromatographie** – IC ohne manuelles Ansetzen der Eluenten
Begriff für alle Systeme, bei denen die IC-relevanten Reagenzien durch Elektrolyse erzeugt werden
 - Elektrolytische Genierung des Elutionsmittel
 - Elektrolytische Genierung des Regeneriermittels
- **Schlüsselmerkmale der RFIC:**
 - Leichte Bedienbarkeit
 - Hohe Verfügbarkeit
 - Hohe Reproduzierbarkeit und konsistente Ergebnisse
- **Typische Elutionsmodi in der Ionenchromatographie bzw. RFIC**
 - Isokratische Elution, Carbonat-Laufmittel
 - Elution im Gradienten, Hydroxid-Laufmittel

Vorteile der elektrolytischen Eluent-Erzeugung

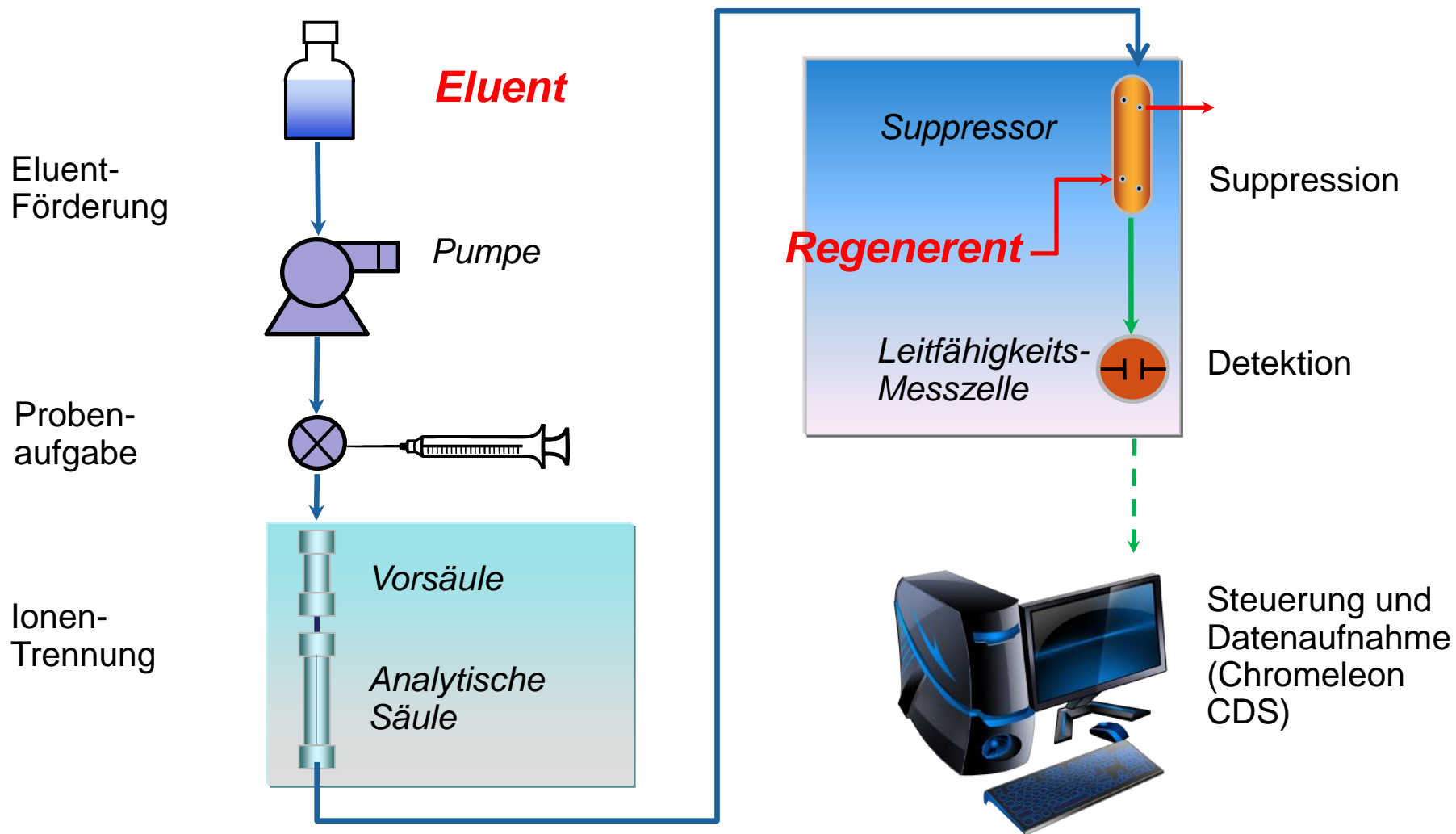
- Dem System zugeführt wird lediglich entionisiertes Wasser zugeführt
- Online-Erzeugung hochreiner, kontaminationsfreier Säuren und Basen
- Elektrische Einstellung der Eluent-Konzentration
 - das manuelle Ansetzen von Säuren und Basen entfällt
- Steuerung über das Chromatographie-Datensystem (Chromeleon CDS)
- Sicher und einfach in der Anwendung

- RFIC-EG ist kompatibel mit allen gängigen IC Säulenformaten (Standardbore- bis Kapillar-Säulen)

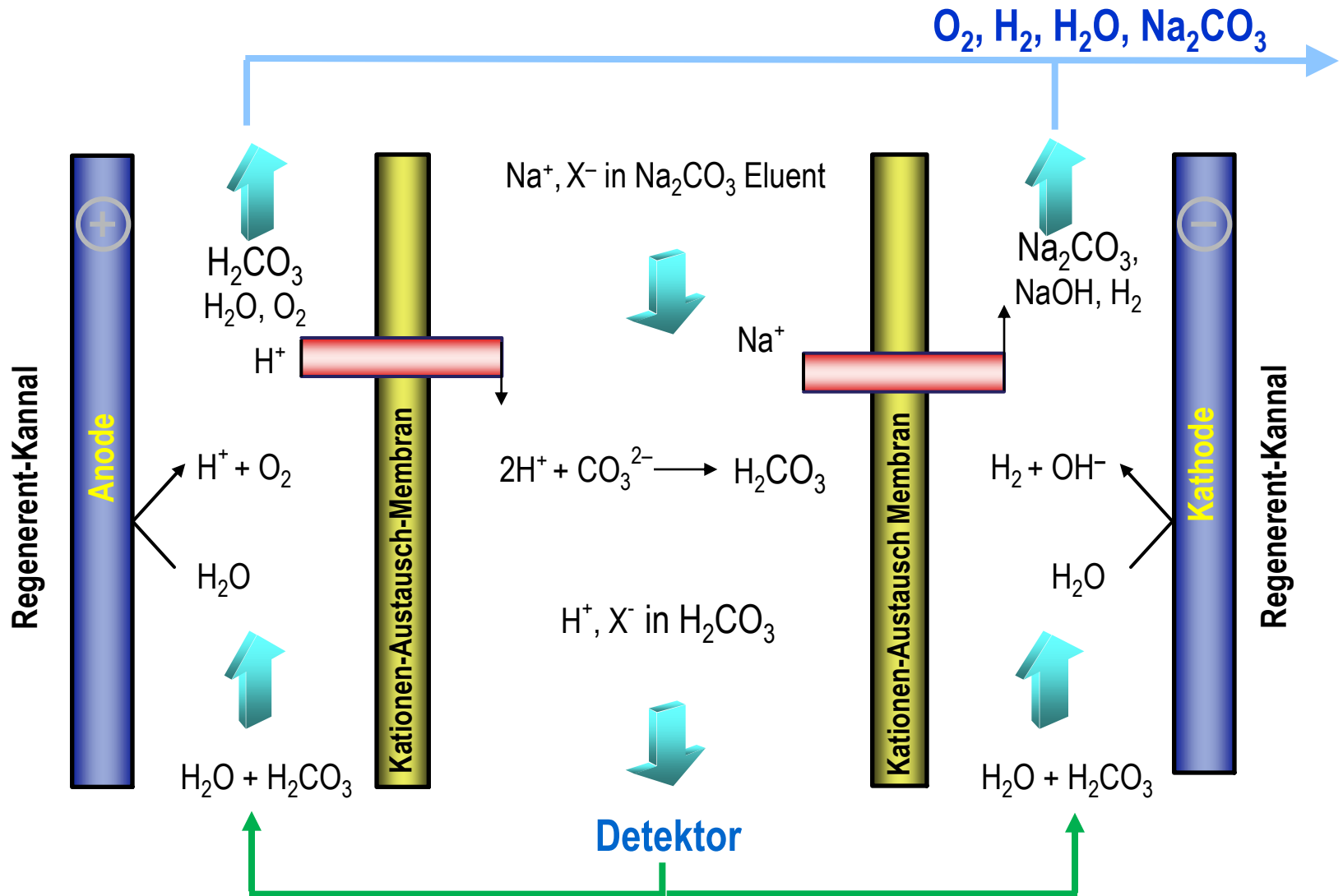


RFIC Regenerent-Generierung

IC-relevante Medien



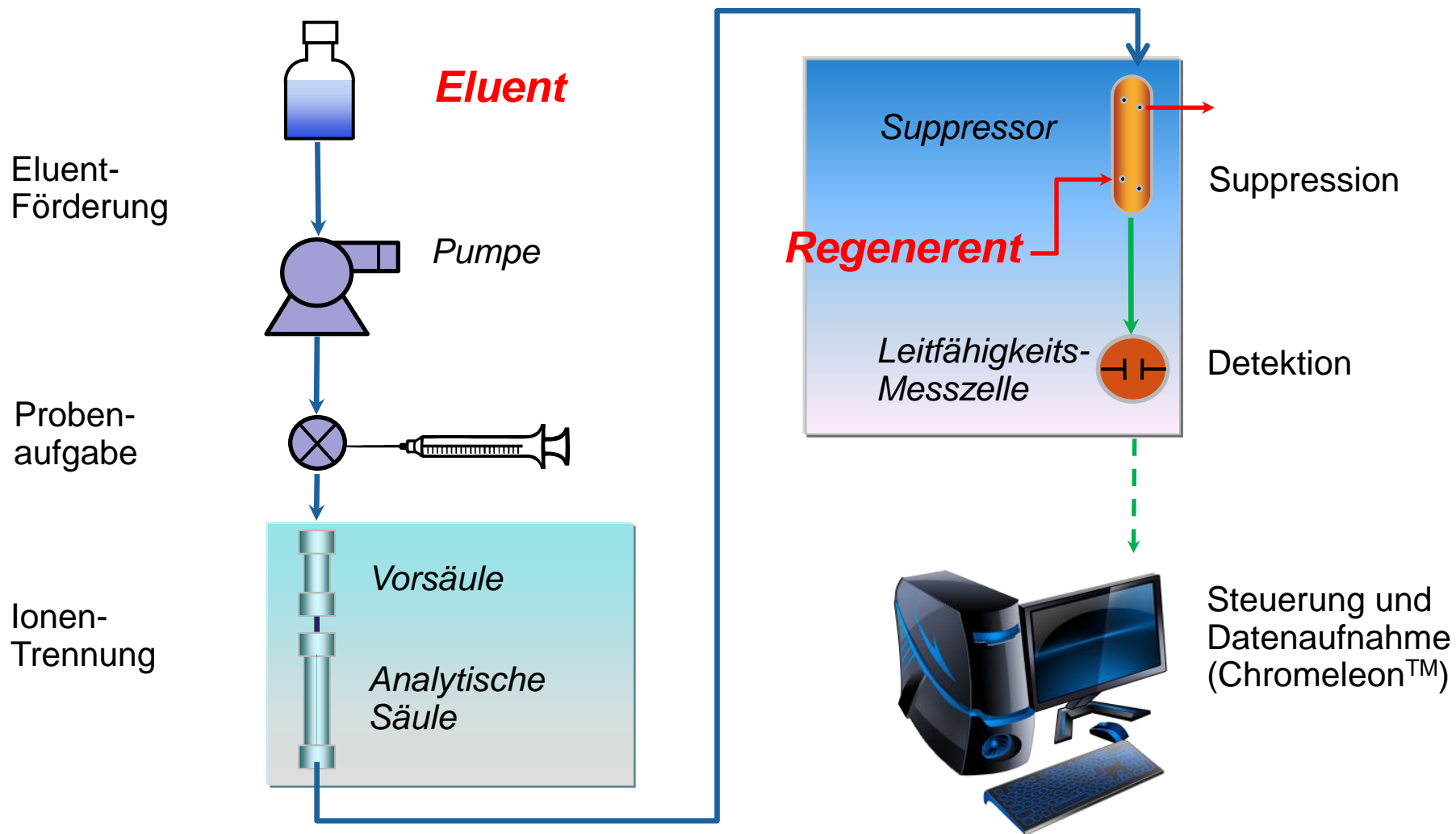
Elektrochemische Suppression zur Bestimmung von Anionen



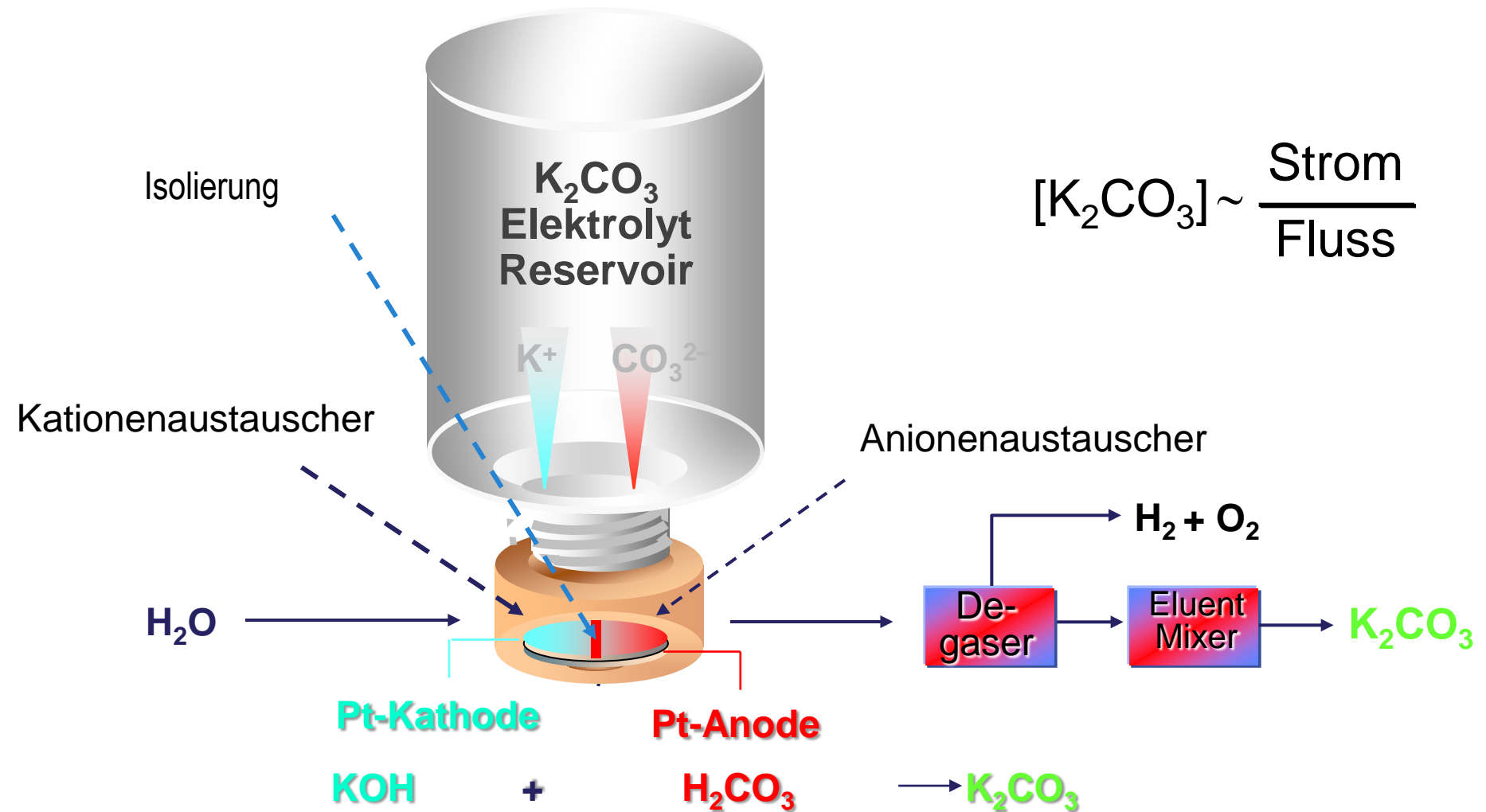
RFIC Eluent-Generierung



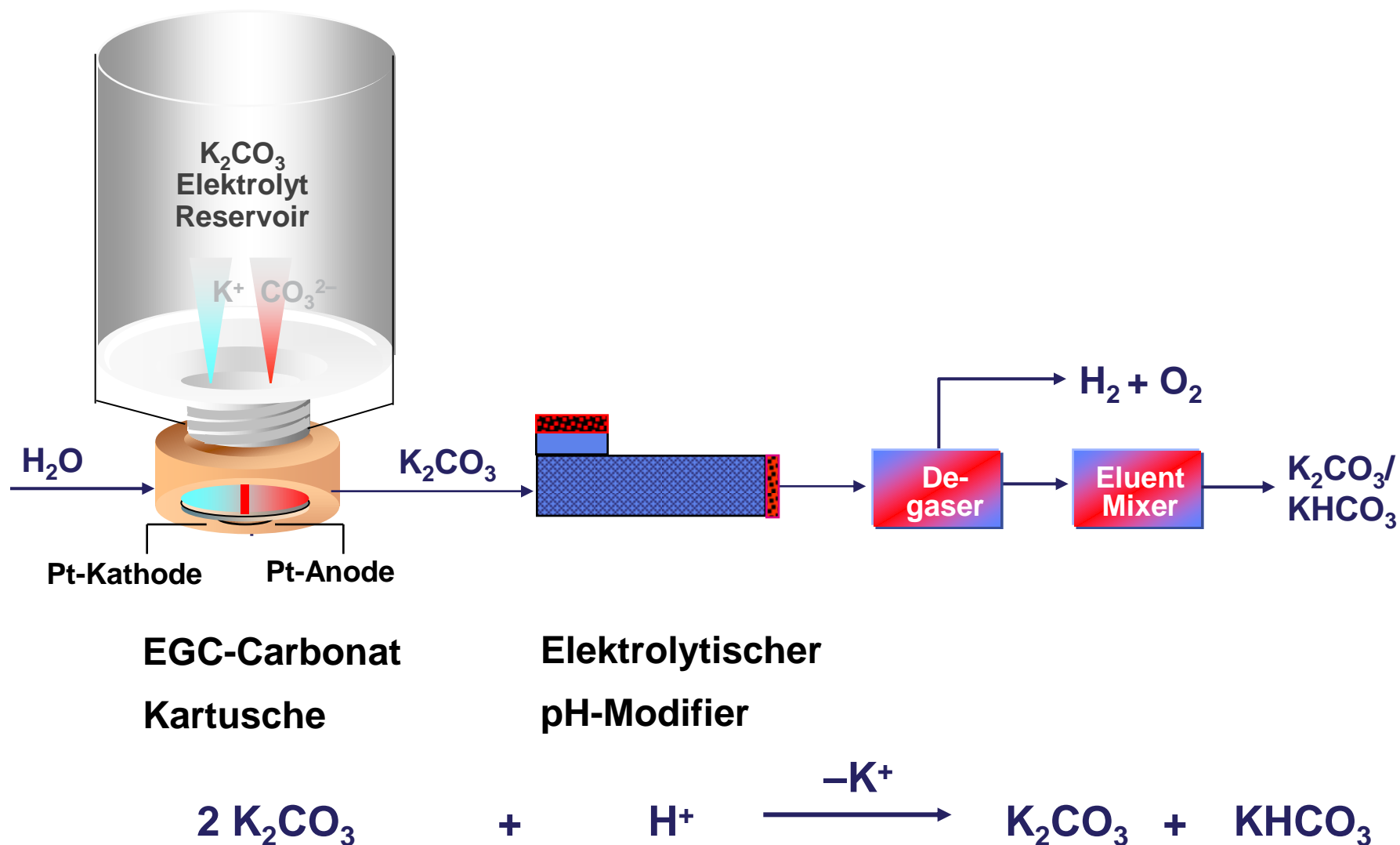
IC-relevante Medien



RFIC Eluent-Generator: Carbonat (Anionen-IC)

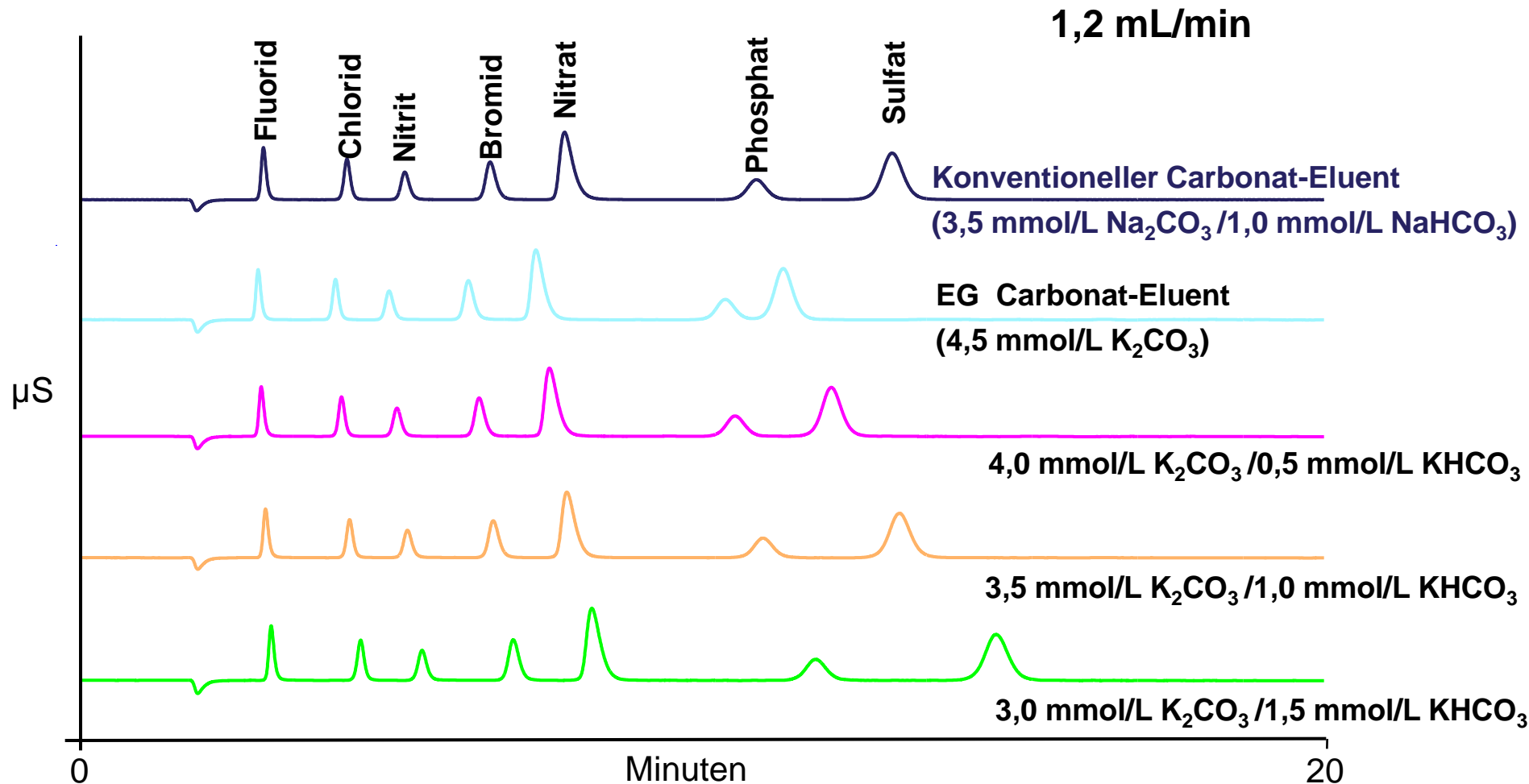


RFIC für K_2CO_3 / $KHCO_3$ Eluenten mit pH-Modifizier



Trennung der Standard-Anionen

an einer 4-mm Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AS14 Säule
mit RFIC-Carbonat-Eluenten



Isokratische Trennung umweltrelevanter Anionen

Säule: Dionex IonPacAS22, 4 mm

Temperatur: 30 °C

Eluent: 4,8 mM Natriumcarbonat/
1,0 mM Natriumhydrogen-
carbonat

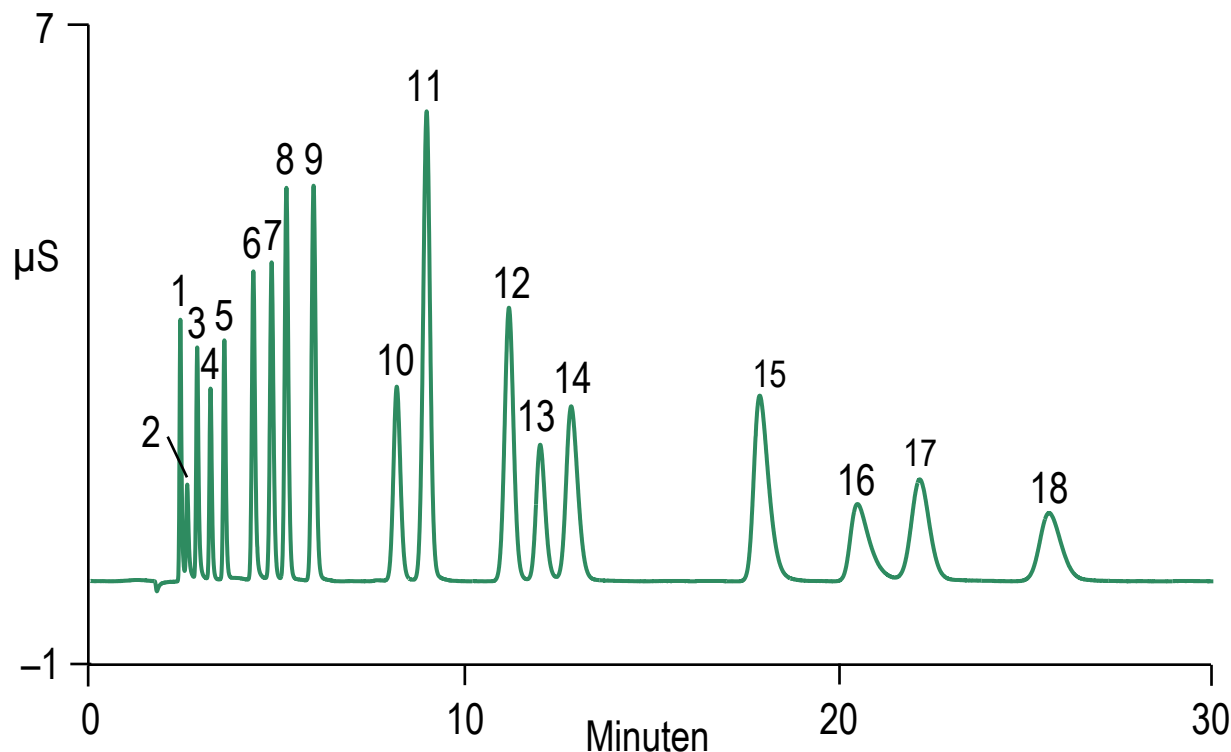
Inj. Volumen: 10 µL

Detektion: Leitfähigkeit n. Suppression,
AutoSuppression ,
Recycle Modus

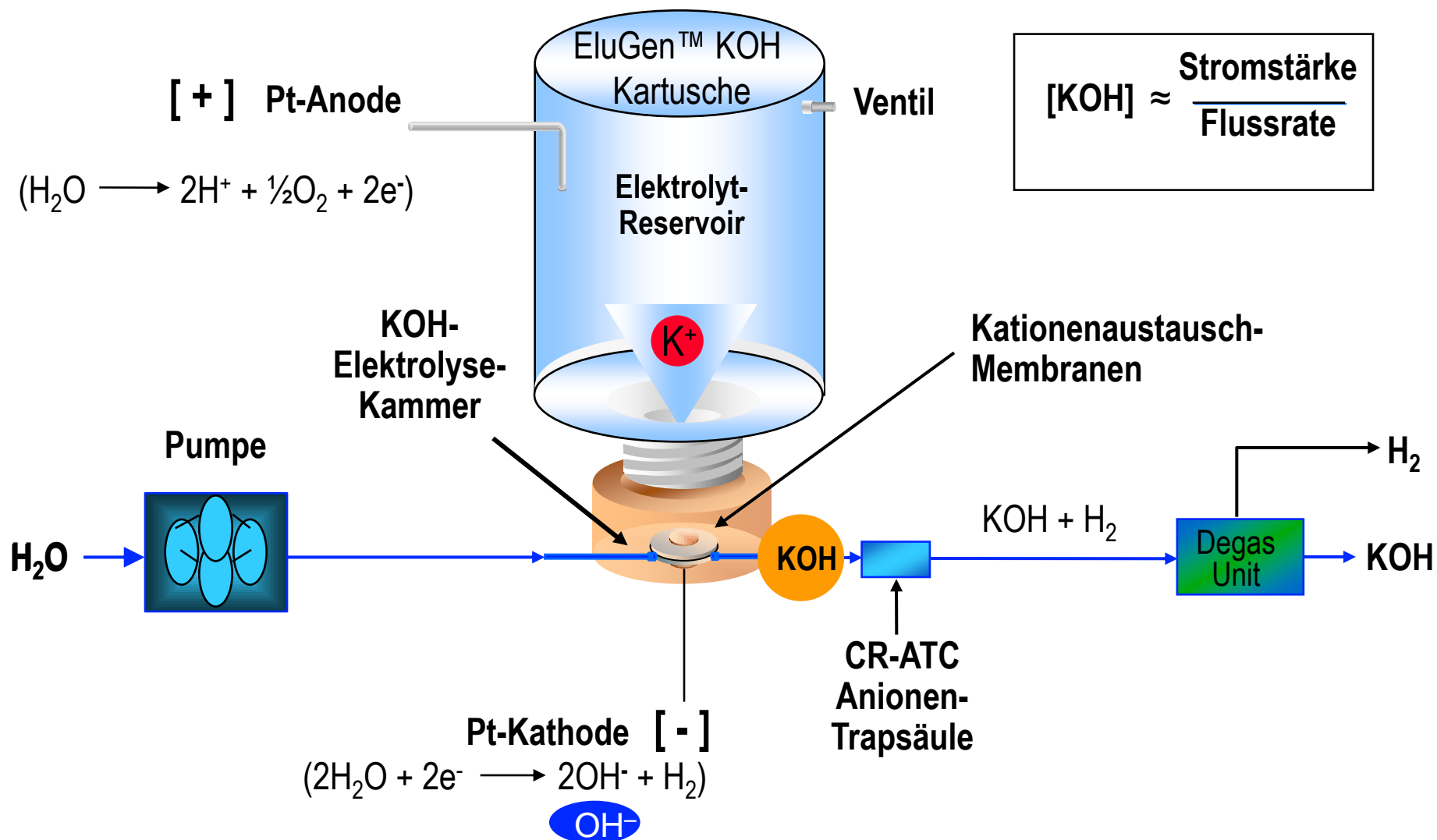
Fluss: 1,5 mL/min

Peaks:

1. Fluorid	3	mg/L
2. Acetat	20	
3. Formiat	10	
4. Bromat	20	
5. Chlorid	5	
6. Nitrit	15	
7. Chlorat	25	
8. Bromid	25	
9. Nitrat	25	
10. Phosphat	40	
11. Sulfat	30	
12. Selenat	30	
13. Iodid	40	
14. Arsenat	30	
15. Thiocyanat	40	
16. Perchlorat	40	
17. Thiosulfat	40	
18. Chromat	40	



RFIC Eluent-Generator: Hydroxid (Anionen-IC)



Gradiententrennung von umweltrelevanten Anionen

Inkl. polarisierbarer Anionen mit der Dionex IonPac AS20

Peaks: 1. Fluoride 2 mg/L (ppm)

Column: Dionex IonPac AG20, AS20
4 mm

Eluent: Potassium hydroxide:
5 mM from 0 to 5 min,
5–30 mM from 5 to 15 min,
30–55 mM from 15 to 30 min

Eluent Source: EGC II KOH with CR-ATC

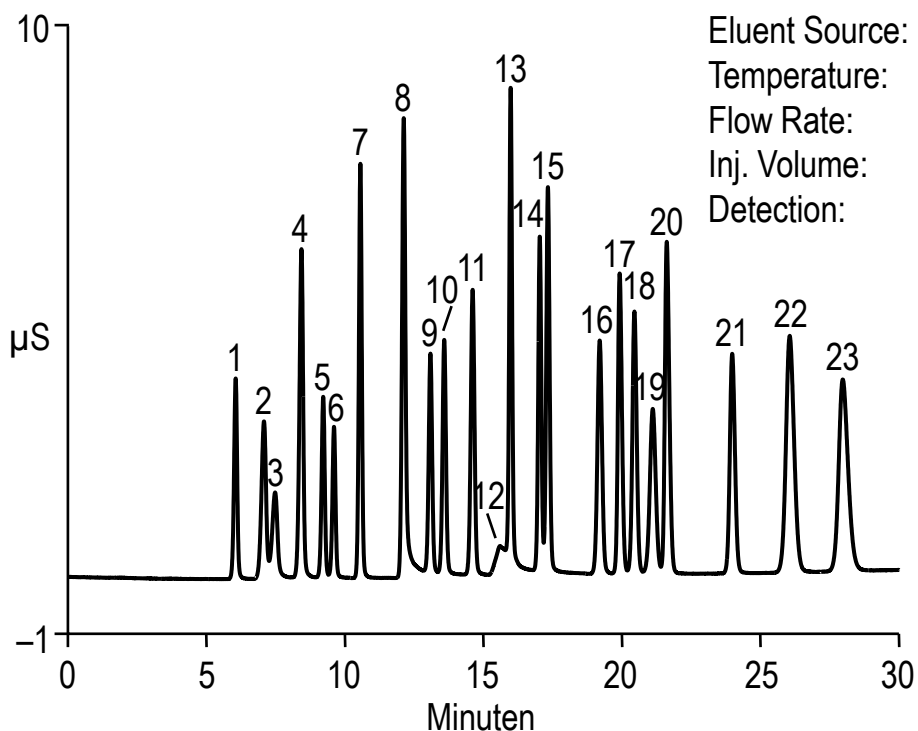
Temperature: 30 °C

Flow Rate: 1.0 mL/min

Inj. Volume: 10 µL

Detection: Suppressed conductivity,
Thermo Scientific™ Dionex™
ASRS™ UltraI Anion Self
Regenerating suppressor, 4 mm,
AutoSuppression recycle mode

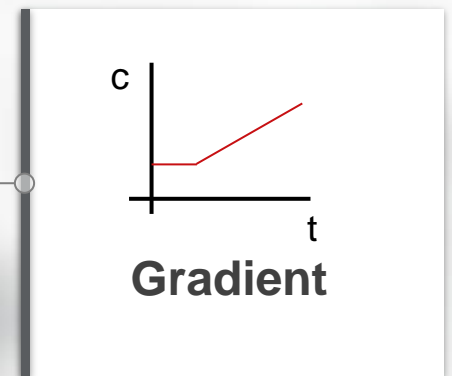
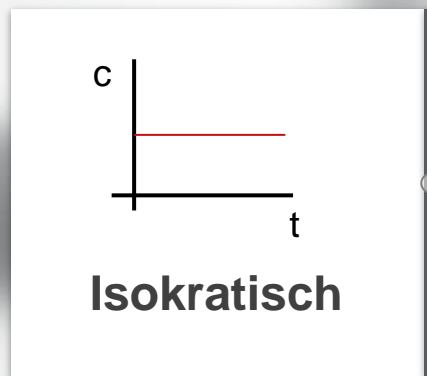
2. Acetate	10
3. Butyrate	10
4. Formate	10
5. Chlorite	10
6. Bromate	10
7. Chloride	5
8. Nitrite	10
9. Chlorate	10
10. Bromide	10
11. Nitrate	10
12. Carbonate	20
13. Sulfate	10
14. Selenate	10
15. Oxalate	10
16. Phthalate	20
17. Phosphate	20
18. Chromate	20
19. Iodide	20
20. Arsenate	20
21. Citrate	20
22. Thiocyanate	20
23. Perchlorate	30





Elutionsmodus

Elutionsmodus



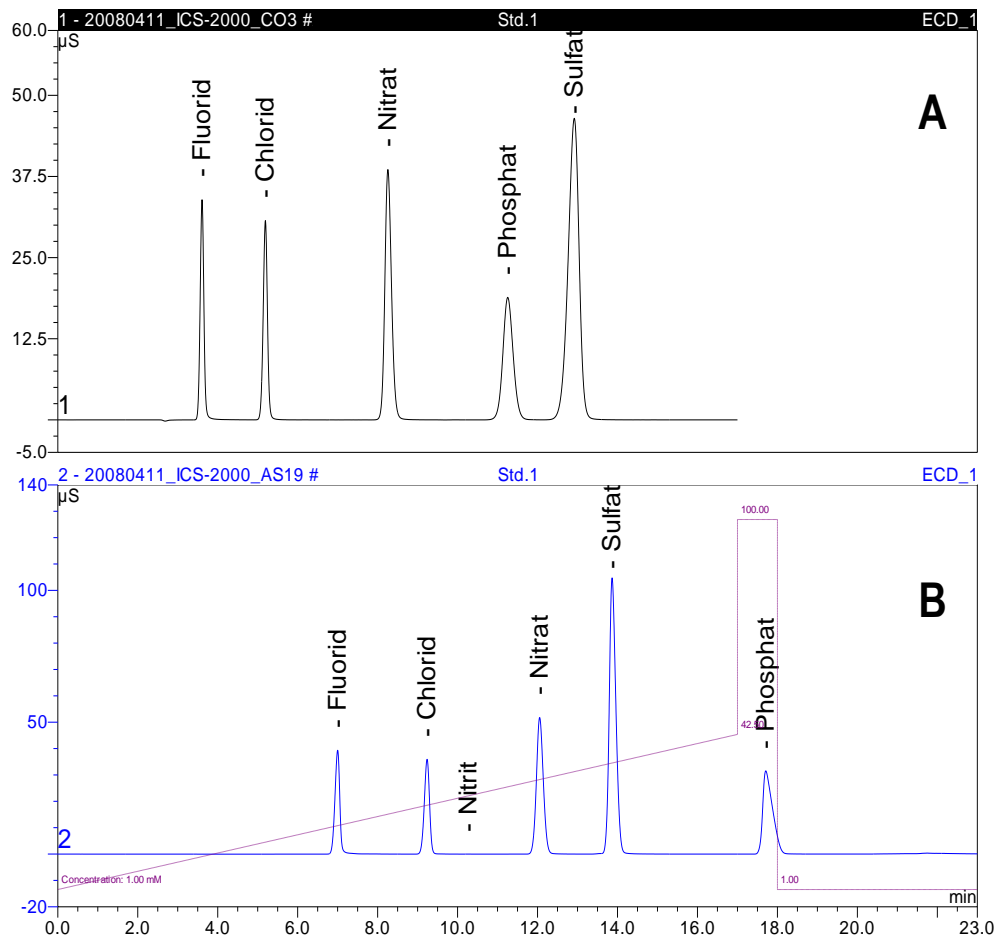
Modell-Versuch zum Retentionsverhalten

- Verwendete Konfigurationen
 - System 1: **Isokratische** Elution mit **Carbonat**
 - System 2: **Gradienten**-Elution mit **Hydroxid**
- Untersuchung der Retentionsverhalten:
 - Injektion anorganischer Anionen
 - Injektion eines Gemisches anorganischer Anionen und organischer Säuren
 - Vergleich des Trennverhaltens: Gemeinsamkeiten, Unterschiede

Retentionsverhalten – Standardgemisch 1

- In beide Systeme wird eine Lösung anorganischer Anionen injiziert
- Analyte:
 - 2 mg/L Fluorid
 - 10 mg/L Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat, Sulfat,
 - 20 mg/L Phosphat

Retentionsverhalten - Isokratische Elution und Gradientelution



A. Isokratische Elution mit Carbonat

Trennsäule: Dionex IonPac AG22, AS22
(2 mm)

Eluent: 4,5 mmol/L Na_2CO_3
1,4 mmol/L NaHCO_3

B. Gradient-Elution mit Hydroxid

Trennsäule: Dionex IonPac AG19, AS19
(2 mm)

Eluent: KOH (EG)
Gradient: 1-42 mmol/L in 17 min

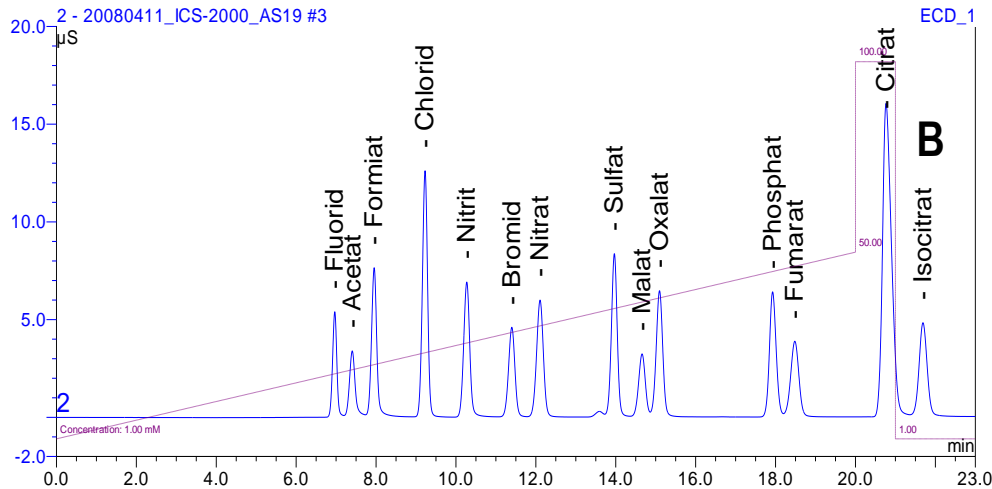
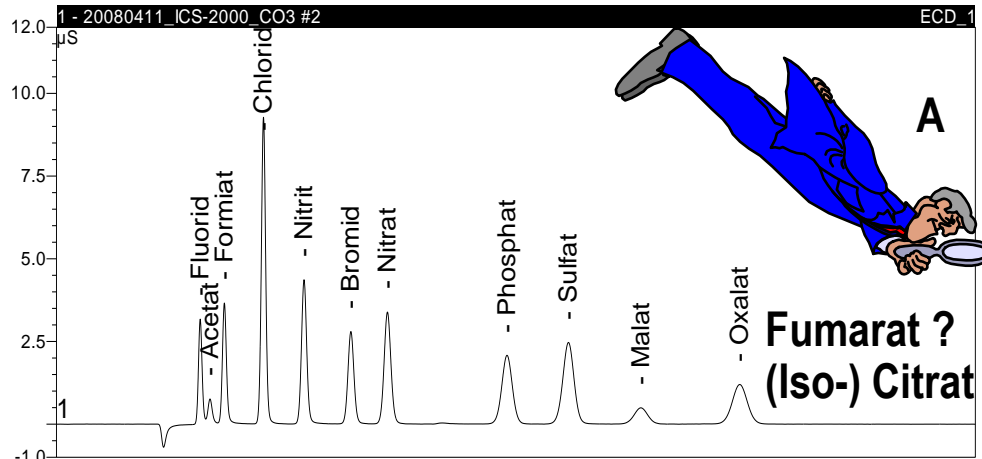
Flussrate: 0,3 mL/min
Inj.-Volumen: 5 μL
Detektion: Leitfähigkeit mit Suppressor
AutoSuppression,
Recycle-Modus

Probe: Standard Anionen
(PN 037157)

Retentionsverhalten – Standardgemisch 2

- In beide Systeme wird eine Lösung anorganischer Anionen und organischer Säuren injiziert
- Analyte:
 - 2 mg/L Fluorid
 - 10 mg/L Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat, Sulfat,
Acetat, Formiat, Malat, Oxalat, Fumarat
 - 20 mg/L Phosphat
 - 100 mg/L **Citrat**
 - 25 mg/L **Isocitrat**

Retentionsverhalten – Isokratische Elution und Gradientelution



A. Isokratische Elution mit Carbonat

Trennsäule: Dionex IonPac AG22, AS22
(2 mm)

Eluent: 4,5 mmol/L Na_2CO_3
1,4 mmol/L NaHCO_3

B. Gradient-Elution mit Hydroxid

Trennsäule: Dionex IonPac AG19, AS19
(2 mm)

Eluent: KOH (EG)

Gradient: 1-42 mmol/L in 17 min

Flussrate: 0,3 mL/min

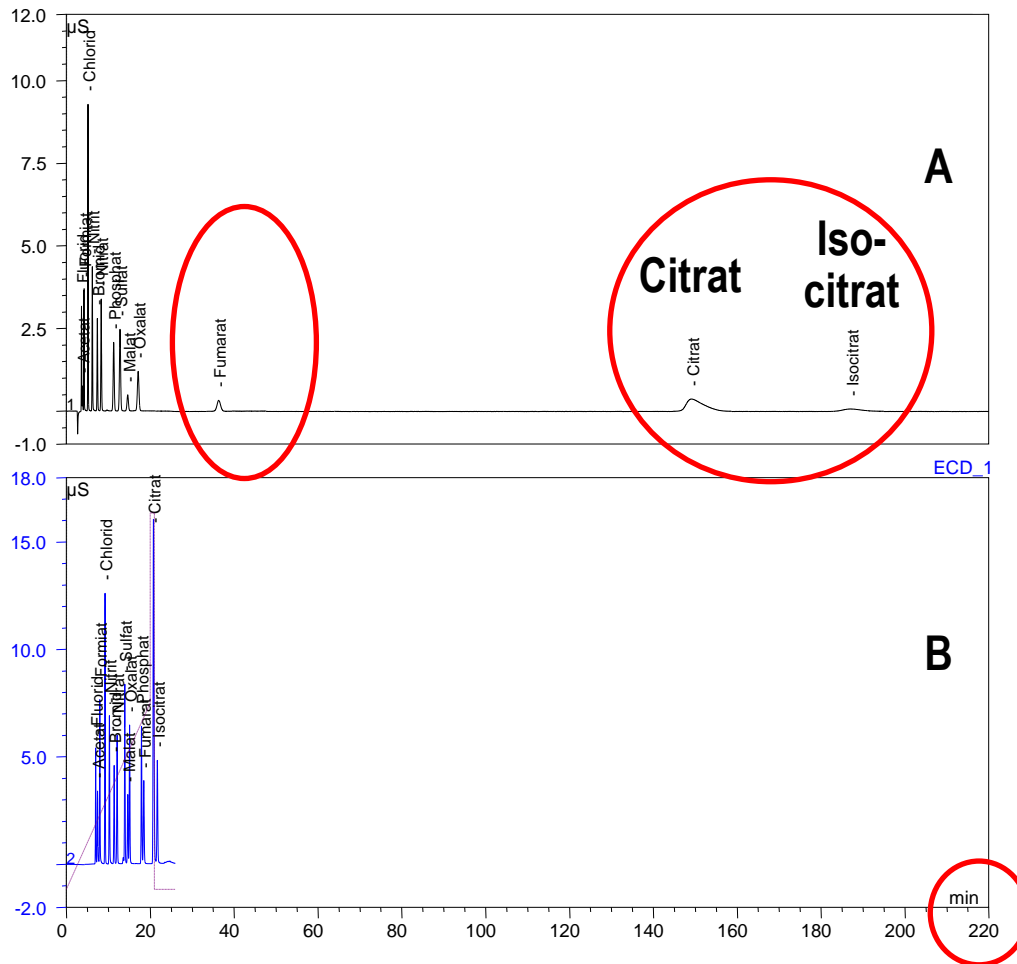
Inj.-Volumen: 5 μL

Detektion: Leitfähigkeit mit Suppressor
AutoSuppression,
Recycle-Modus

Probe: Standard Anionen

mit organischen Säuren

Retentionsverhalten – Isokratische Elution und Gradientelution



A. Isokratische Elution mit Carbonat

Trennsäule: Dionex IonPac AG22, AS22
(2 mm)

Eluent: 4,5 mmol/L Na_2CO_3
1,4 mmol/L NaHCO_3

B. Gradient-Elution mit Hydroxid

Trennsäule: Dionex IonPac AG19, AS19
(2 mm)

Eluent: KOH (EG)

Gradient: 1-42 mmol/L in 17 min

Flussrate: 0,3 mL/min

Inj.-Volumen: 5 μL

Detektion: Leitfähigkeit mit Suppressor
AutoSuppression,
Recycle-Modus

Probe: Standard Anionen

mit organischen Säuren



Kalibriermodus

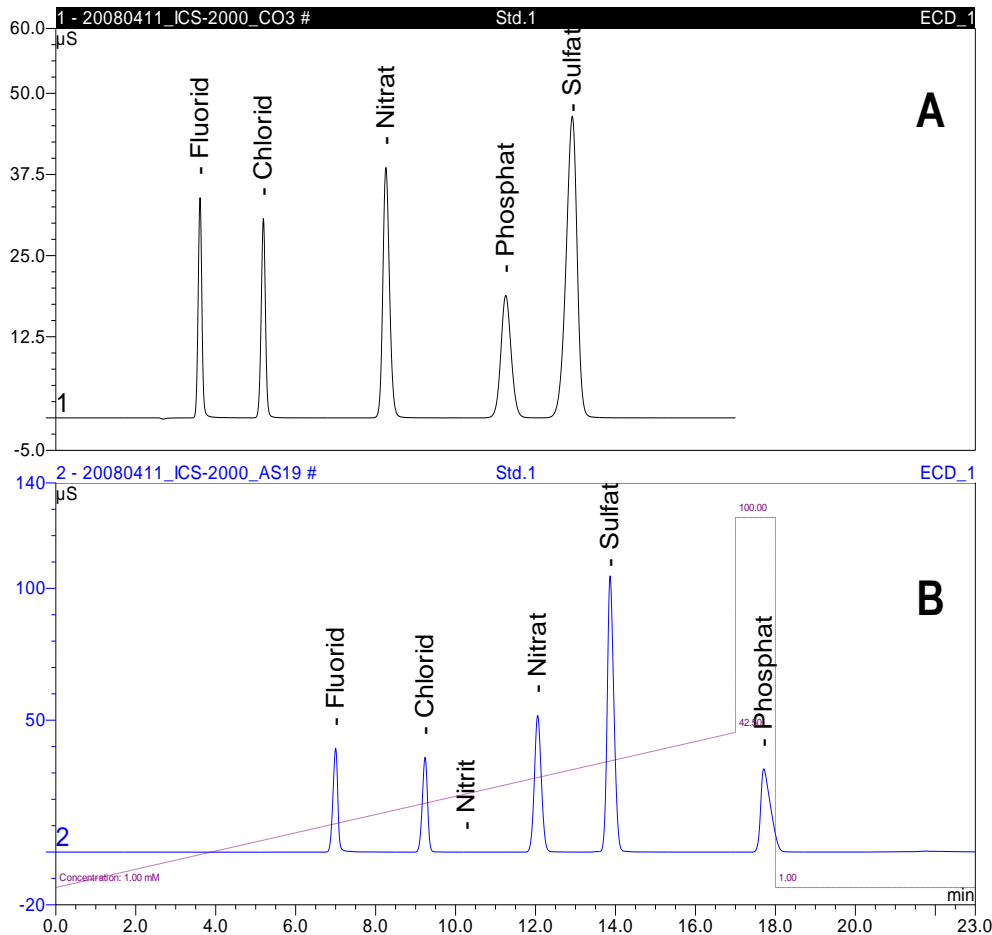
Kalibriermodus



Modell-Versuch zum Ansprech- und Kalibrierverhalten

- Verwendete Konfigurationen
 - System 1: **Isokratische** Elution mit **Carbonat**
 - System 2: **Gradienten**-Elution mit **Hydroxid**
- Untersuchung des Ansprech- und Kalibrierhaltens
 - Injektion von Kalibrierlösungen
(Konzentrationsbereich über bis zu zwei Dekaden)
 - Vergleich von Ansprechverhalten und Kalibrierfunktionen

Ansprech- und Kalibrierverhalten – Carbonat und Hydroxid



A. Isokratische Elution mit Carbonat

Trennsäule: Dionex IonPac AG22, AS22
(2 mm)

Eluent: 4,5 mmol/L Na_2CO_3
1,4 mmol/L NaHCO_3

B. Gradient-Elution mit Hydroxid

Trennsäule: Dionex IonPac AG19, AS19
(2 mm)

Eluent: KOH (EG)
Gradient: 1-42 mmol/L in 17 min

Flussrate: 0,3 mL/min
Inj.-Volumen: 5 μL
Detektion: Leitfähigkeit mit Suppressor
AutoSuppression,
Recycle-Modus

Probe: Standard Anionen
(PN 037157)

Kalibrierung

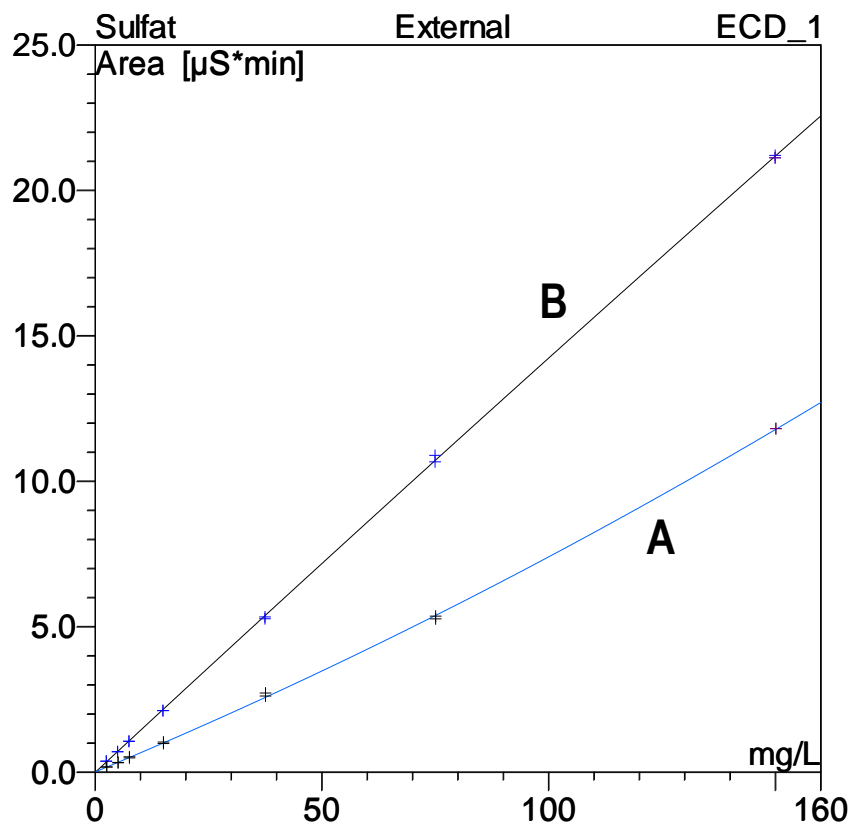
Kalibrier-Experiment mit Carbonat- und Hydroxid-Elution

- Injektion von Kalibrierlösungen (Konzentrationsbereich über bis zu zwei Dekaden)
- Vergleich von Ansprechverhalten und Kalibrierfunktionen

Kalibrierlösungen:

Kalibrierniveau ↓	Analyt →	Fluorid [mg/L]	Acetat [mg/L]	Chlorid [mg/L]	Nitrat [mg/L]	Phosphat [mg/L]	Sulfat [mg/L]
Std.1		20,0	100,0	30,0	100,0	150,0	150,0
Std.2		10,0	50,0	15,0	50,0	75,0	75,0
Std.3		5,0	25,0	7,50	25,0	37,5	37,5
Std.4		2,0	10,0	3,0	10,0	15,0	15,0
Std.5		1,0	5,0	1,5	5,0	7,5	7,5
Std.6		0,667	2,0	1,0	3,33	5,0	5,0
Std.7		0,333	1,0	0,5	1,67	2,5	2,5

Carbonat – vs. Hydroxid-Elution



A. Isokratische Elution mit Carbonat

Trennsäule: Dionex IonPac AG22, AS22
(2 mm)
Eluent: 4,5 mmol/L Na_2CO_3
1,4 mmol/L NaHCO_3

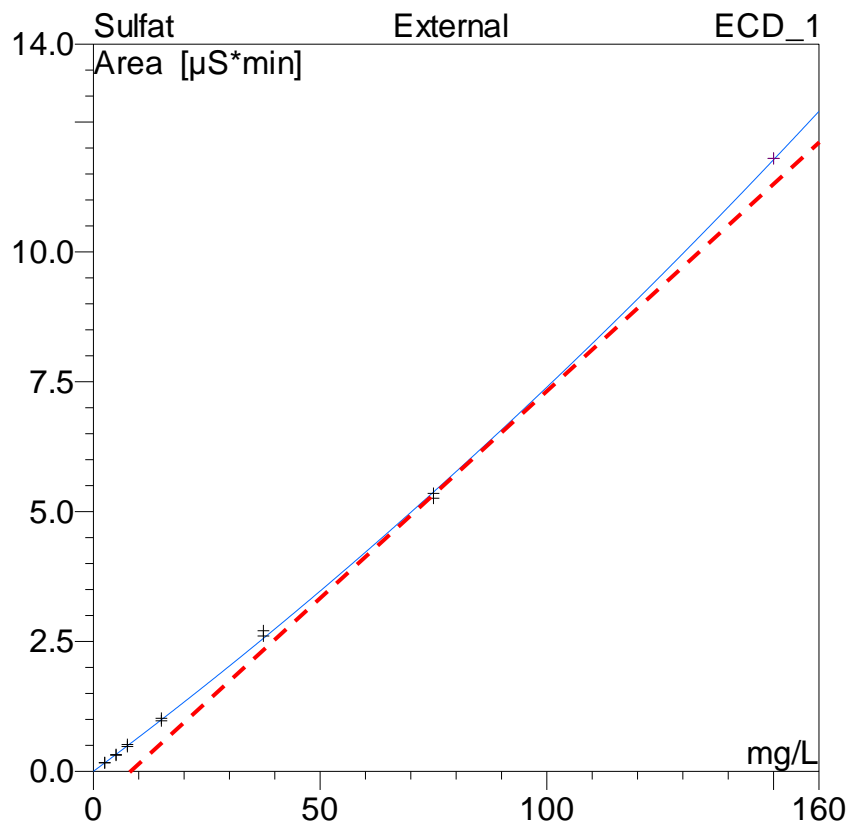
B. Gradienten-Elution mit Hydroxid

Trennsäule: Dionex IonPac AG19, AS19
(2 mm)
Eluent: KOH (EG)
Gradient: 1-42 mmol/L in 17 min
Flussrate: 0,3 mL/min
Inj.-Volumen: 5,0 μL

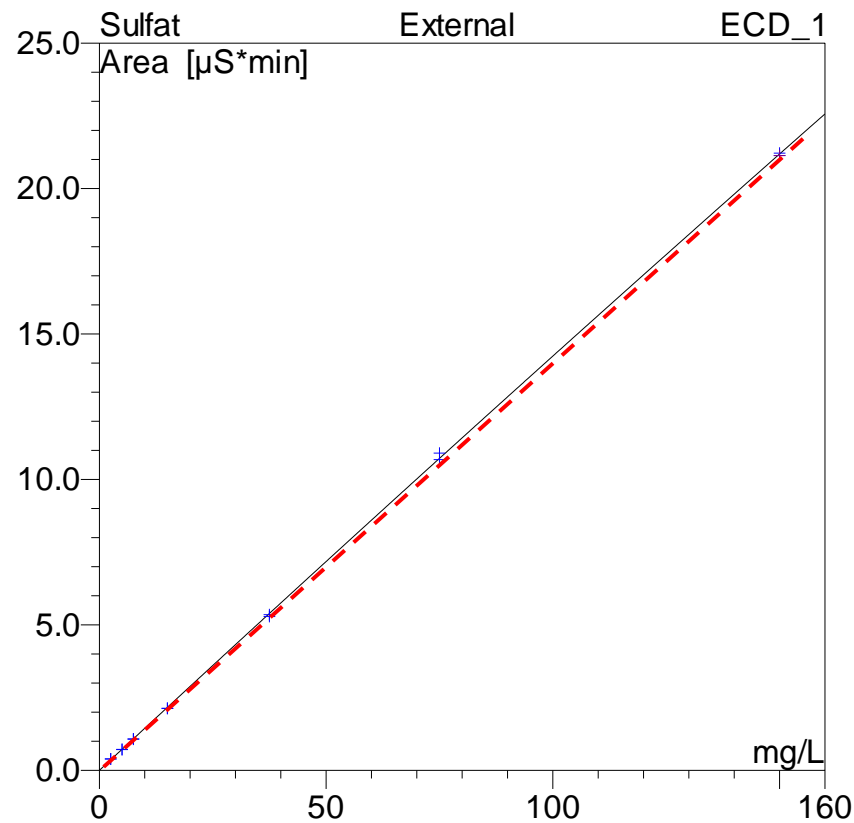
Detektion: Leitfähigkeit mit Suppressor,
AutoSuppression,
Recycle-Modus

Probe: Kalibrierstandardlösungen
(Dionex-PN 037157)

Carbonat – vs. Hydroxid-Elution

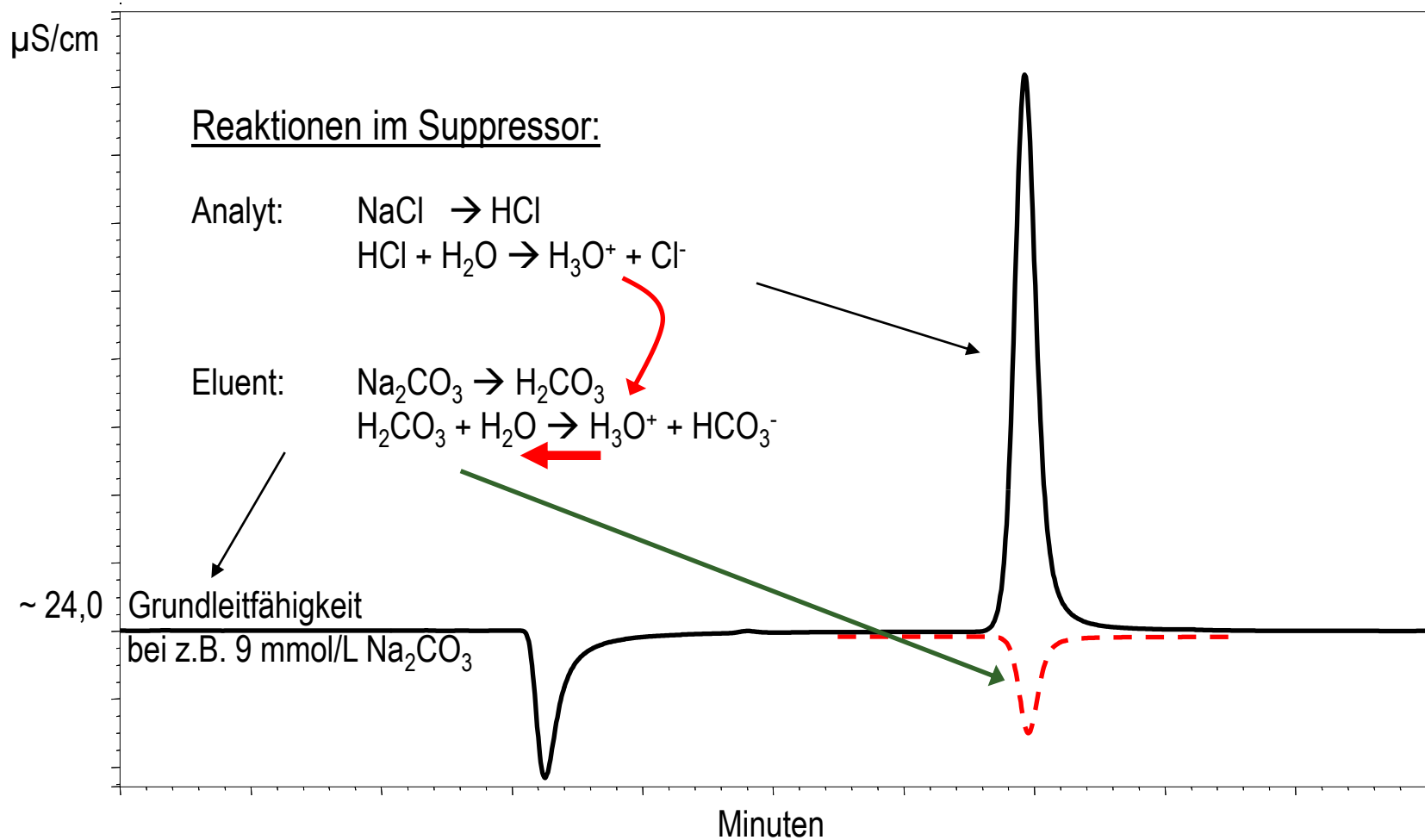


Carbonat-Eluent
(4,5 mmol/L Na_2CO_3
1,4 mmol/L NaHCO_3)

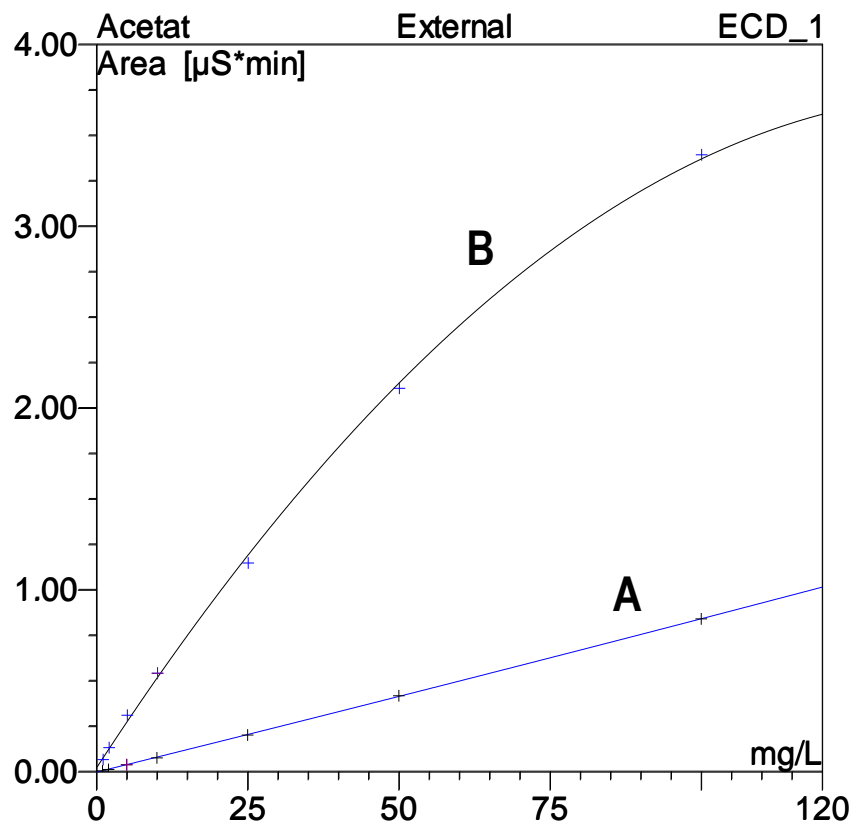


Hydroxid-Eluent
(KOH-Gradient)

Carbonat-Eluent – Suppressionsvorgänge



Carbonat – vs. Hydroxid-Elution



A. Isokratische Elution mit Carbonat

Trennsäule: Dionex IonPac AG22, AS22
(2 mm)

Eluent: 4,5 mmol/L Na_2CO_3
1,4 mmol/L NaHCO_3

B. Gradienten-Elution mit Hydroxid

Trennsäule: Dionex IonPac AG19, AS19
(2 mm)

Eluent: KOH (EG)
Gradient: 1-42 mmol/L in 17 min
Flussrate: 0,3 mL/min

Inj.-Volumen: 5,0 µL

Detektion: Leitfähigkeit mit Suppressor,
AutoSuppression,
Recycle-Modus

Probe: Kalibrierstandardlösungen
(Dionex-PN 037157)

Ansprech- und Kalibrierverhalten – Auswertung

Kalibrierniveau	Analyt	Fluorid [mg/L]	Acetat [mg/L]	Chlorid [mg/L]	Nitrat [mg/L]	Phosphat [mg/L]	Sulfat [mg/L]
Std.1		20,0	100,0	30,0	100,0	150,0	150,0
Std.2		10,0	50,0	15,0	50,0	75,0	75,0
Std.3		5,0	25,0	7,50	25,0	37,5	37,5
Std.4		2,0	10,0	3,0	10,0	15,0	15,0
Std.5		1,0	5,0	1,5	5,0	7,5	7,5
Std.6		0,667	2,0	1,0	3,33	5,0	5,0
Std.7		0,333	1,0	0,5	1,67	2,5	2,5

Carbonat-System

Kalibrierbezug	Fläche	Fläche	Fläche	Fläche	Fläche	Fläche
Kalibrierung (Chromleon)	Quad	Quad	Quad	Quad	Quad	Quad
Linearer Korrelations-Koeffizient ; (r) *	99,942	99,992	99,985	99,822	99,865	99,836
Bestimmtheits-Maß ; (R ²) **	99,967	99,992	99,953	99,972	99,960	99,970
Steigung (Fläche/Konzentration)	0,135	0,008	0,085	0,048	0,025	0,065

Hydroxid-System

Kalibrierbezug	Fläche	Fläche	Fläche	Fläche	Fläche	Fläche
Kalibrierung (Chromleon)	Quad	Quad	Lin	Lin	Lin	Lin
Linearer Korrelations-Koeffizient ; (r) *	99,935	98,747	99,997	99,997	99,997	99,994
Bestimmtheits-Maß ; (R ²) **	99,994	99,800	99,994	99,994	99,994	99,992
Steigung (Fläche/Konzentration)	0,334	0,051	0,192	0,109	0,064	0,145

Faktor Ansprechverhalten

Hydroxid vs. Carbonat Elution	2,5	6,2	2,2	2,2	2,5	2,2
--------------------------------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------

* Korrelationskoeffizient (Correlation Coefficient): Maß für die "lineare Abhängigkeit" zwischen zwei Variablen

** Bestimmtheits-Maß (Coefficient of Determination): Maß für die Abweichung der gemessenen Datenpunkte von der Kalibrierkurve

*** Faktor Ansprechverhalten ist abhängig von der Carbonat / Bicarbonat-Konzentration des säulenspezifischen Eluenten

Carbonat- oder Hydroxid-Elution?

- Beide Elutionsmittel liefern sicher Analyseergebnisse
- Mehrnutzen durch Hydroxid:
 - Höherer Empfindlichkeit und Linearisierung der Kalibrierfunktionen
 - Large Volume Injektion (kein „Wasserdip“)
 - Hydroxid ist ideal für den Gradienten-Betrieb

Isokratische oder Gradient-Elution?

- Beide Elution-Modi liefern hohe Selektivität und Auflösung
- Mehrnutzen durch Gradienten-Elution:
 - Höhere Peak-Kapazität
 - Beschleunigung mehrwertiger Ionen im Gradienten mit gleichzeitig ...
 - ... erhöhte Auflösung der früh eluierenden Analyten
 - ... erhöhte Nachweisempfindlichkeit durch Peak-Fokussierung

Aufgabenstellung & Probenmatrix bestimmen die Wahl des Verfahrens

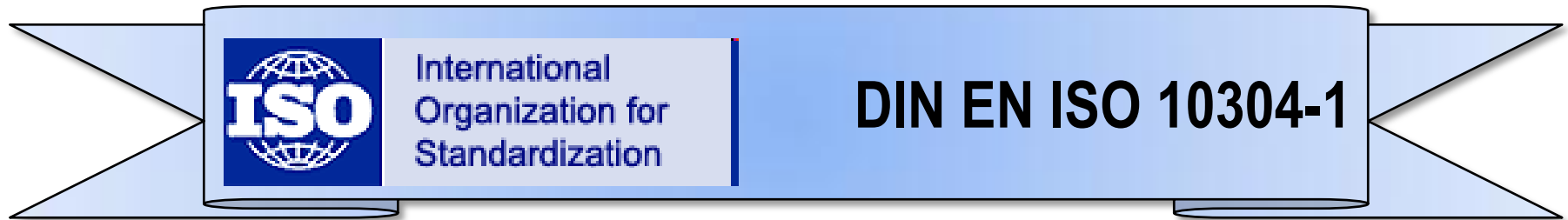


DIN EN ISO 10304-1

DIN EN ISO 10304-1 (Juli 2009)

- Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie - Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat
- Ersatz für bisherige Normen ISO 10304-1 (gering belastete Wässer) und ISO 10304-2 (Abwässer)
- Matrices: Trinkwasser, Oberflächenwasser, Abwasser
Neu: Sicker- und Meerwasser
- **Neu:** Isokratische UND Gradienten-Elution
- **Neu:** Carbonat/Hydrogencarbonat- UND Hydroxid-Eluenten
- **Neu:** Kalibriermodus gemäß Erfordernissen: (Linear, Quadratisch, ...)
- Generelle Gültigkeit, keine Einschränkungen der Säulenformate, anwendbar für Standardbore- bis Kapillar-Säulen

Normkonforme Ionenchromatographie mit RFIC





40 *years of*
INNOVATION

Continued...