

Suppression des cations en chromatographie ionique



Analyse simple des cations à l'état de traces

La suppression dans l'analyse des cations – avantages et applications

L'analyse des cations, des amines et des métaux de transition à l'état de traces est possible avec ou sans suppression. Toutefois, certaines applications requièrent une sensibilité d'analyse particulièrement élevée. Et cela n'est possible qu'avec la suppression séquentielle, car la suppression abaisse nettement les limites de sensibilité. Les analyses de ce type sont courantes, par exemple, dans des applications pour centrales électriques ou pour l'industrie pharmaceutique. De plus, un certain nombre de normes et de standards requièrent une analyse des cations avec suppression.

En bref, la suppression réduit la conductivité de fond à un minimum et atténue le bruit de fond. Ces deux effets combinés améliorent le rapport signal bruit en augmentant la sensibilité du système de mesure. Ainsi, lorsque la quantification de concentrations très basses en cations est nécessaire, l'analyse avec suppression séquentielle est la méthode de prédilection.

Le Metrohm Suppressor Module

Le Metrohm Suppressor Module (MSM) est une solution brevetée extrêmement efficace et très robuste lorsque la suppression est nécessaire. Le cœur du MSM est constitué d'un petit rotor rempli d'une résine échangeuse d'anions et contenant trois cartouches. Tandis que la première cartouche est utilisée pour la suppression, la seconde est régénérée. Pendant ce temps, la troisième

cartouche est rincée afin d'éliminer tout résidu de solution de régénération. Comme les cartouches tournent avant chaque nouvelle injection, l'une des cartouches du supprimeur est toujours fraîchement régénérée et disponible pour l'injection suivante.

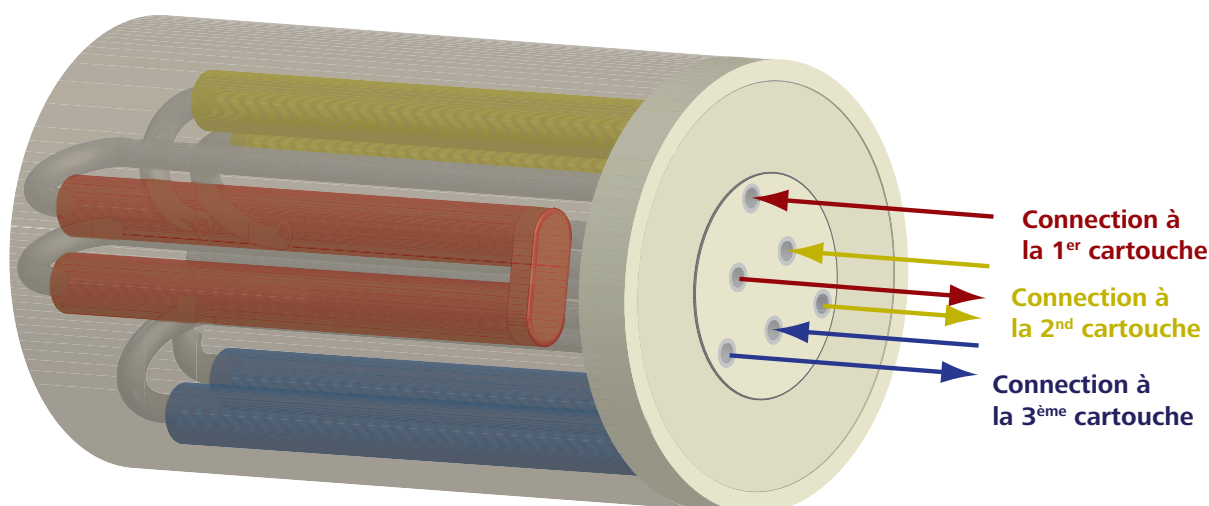
STREAM – la méthode verte pour la suppression

STREAM (Suppressor Treatment Re using Eluent After Measurement) apporte encore plus d'avantages à la technique de suppression précédemment décrite. STREAM est un procédé où l'éluant est utilisé pour rincer l'unité du supprimeur régénérée. Ainsi, l'utilisation de la technique STREAM permet de consommer bien moins de solution de régénération.

Les avantages de STREAM

- **Moins de déchets**
- **Consommation de consommables réduite**
- **Aucune solution de rinçage supplémentaire requise**
- **Durée de fonctionnement du système prolongée grâce à une consommation de régénérant réduite**

STREAM permet à ses utilisateurs de pratiquer une « chimie verte » tout en réduisant les coûts de fonctionnement. De plus, cela libère du temps pour réaliser d'autres opérations dans le laboratoire.



Détermination de cations, d'amines et de métaux de transition après une suppression séquentielle

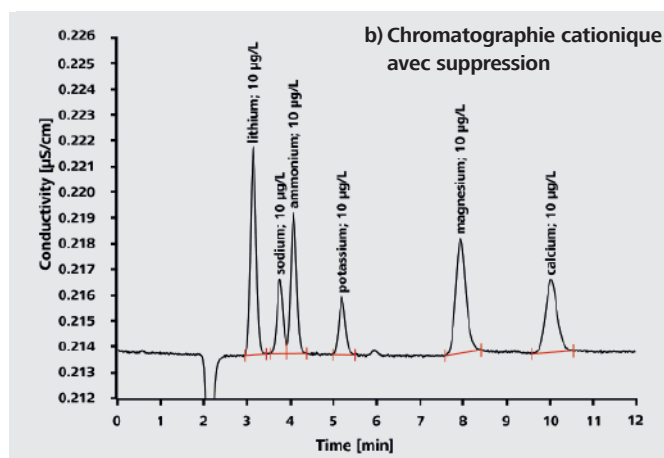
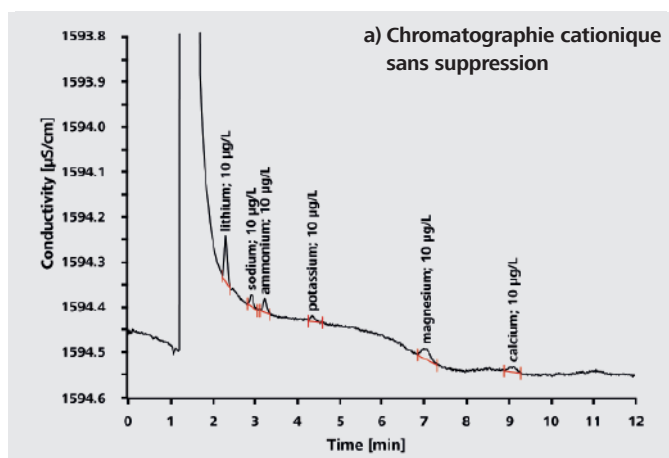
03

Voici quelques exemples typiques :

- Traces et ultratracés de sodium en présence de monoéthanolamine à des concentrations élevées (caractéristique des matrices d'échantillons provenant de centrales nucléaires).
- Des concentrations à l'état de traces et d'ultratracés d'alcalis et de métaux alcalino terreux, tels que le lithium, le sodium, l'ammonium, le potassium, le magnésium ou le calcium dans l'eau ultrapure.
- Traces de métaux de transition, tels que cobalt, nickel, zinc, manganèse et cadmium, dans des échantillons d'eau de types divers.
- Amines aliphatiques et aromatiques dans les produits pharmaceutiques, tels que la pipérazine dans la cétirizine HCl, le tétrabutylammonium dans l'atorvastatine, la diméthylamine dans le méropénem, la diméthylamine dans le mésylate d'imatinib, la méglumine dans les sels de méglumine.
- etc.

Avantages

- La quantification dans le domaine des ultratracés
- Des limites de quantification très basses
- Des rapports signal sur bruits performants
- Une ligne de base stable avec un bruit minimal, < 0,1 nS/cm
- Les pics d'élution rapides sont mieux quantifiés
- Utilisation de gradients
- Pression 100 % stable
- Résistance de 100 % aux solvants
- Conditionnement rapide
- STREAM – la méthode verte pour la suppression
- Des analyses robustes



Limites de sensibilité plus basses grâce à des rapports signal sur bruit performants

Différences entre la chromatographie cationique sans suppression (a) et la chromatographie cationique avec suppression (b). La sensibilité est augmentée selon un facteur de 10 à 20. Détermination de cations standards à une concentration de 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ dans l'eau ultrapure ; colonne : Metrosep C Supp 1 - 150/4,0 ; éluant : 5 mmol/L de HNO_3 + 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ de Rb^+ ; température de la colonne : 40 °C ; volume d'échantillon : 20 μL ; débit : 1,0 mL/min, détection de conductivité avec suppression séquentielle

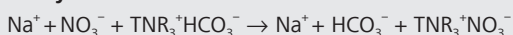
Comment fonctionne la suppression des cations ?

Suppression chimique

Le Metrohm Suppressor Module (MSM) est régénéré par un tampon de carbonate. Tous les contre ions sont convertis en sels hydrogénocarbonate. Les acides dissociés (par ex. l'acide nitrique) sont utilisés comme éluant. De plus, du rubidium à l'état de traces est ajouté afin d'optimiser la ligne de base dans l'analyse des traces.

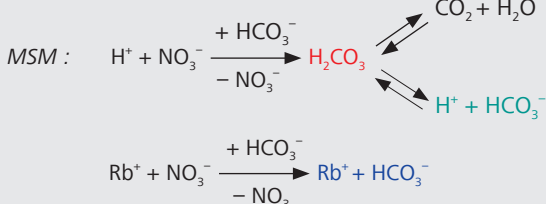
Réactions qui ont lieu au cours d'une suppression chimique des cations

Analyte :



T = substrat du MSM

Éluant :



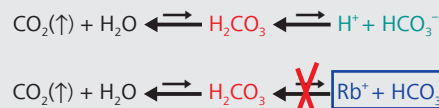
Les contre ions de l'éluant sont également remplacés par l'hydrogénocarbonate. L'acide carbonique produit de cette manière est instable et seulement faiblement dissocié, c'est à dire que la conductivité de fond mesurée est plus basse que celle qui aurait été obtenue sans suppression de l'éluant. Des valeurs de conductivité résiduelle d'environ 0,8 à 1,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$, selon la composition de l'éluant, sont caractéristiques de la suppression chimique.

Suppression séquentielle

La suppression séquentielle consiste en la suppression chimique combinée à la suppression du CO_2 . Elle est réalisée à l'aide d'un Metrohm CO_2 Suppressor (MCS). Dans le MCS, l'éluant est acheminé à travers un capillaire constitué d'une membrane perméable aux gaz, dans un environnement sous vide. Cela permet d'éliminer le dioxyde de carbone formé lors de la décomposition de l'acide carbonique en dioxyde de carbone et en eau. De cette façon, l'équilibre de l'acide carbonique est constamment décalé en direction du dioxyde de carbone et de l'eau. De cette façon, la quasi totalité de l'hydrogénocarbonate est éliminé, laissant presque uniquement de l'eau avec l'analyte.

Cette configuration de suppression séquentielle réduit la conductivité ($< 0,2 \mu\text{S}/\text{cm}$) et augmente la sensibilité de détection de l'analyse. Avec la suppression, le pic d'injection est très faible. Les cations à élution rapide, tels que le lithium, sont mieux quantifiés.

Réactions qui ont lieu dans le Metrohm CO_2 Suppressor (MCS)



La fraction d'hydrogénocarbonate résiduelle est présente sous forme d'hydrogénocarbonate de rubidium dans l'éluant après suppression. Cela signifie que la totalité de l'hydrogénocarbonate est lié sous forme de d'hydrogénocarbonate de rubidium. De cette façon, la conductivité résiduelle est stable quels que soient les analytes présents.

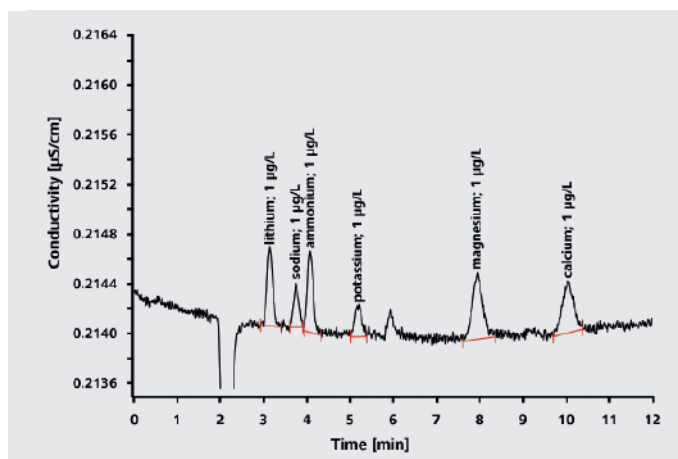


Analyse des cations à l'état de traces à l'aide de la nouvelle colonne Metrosep C Supp 1

La colonne Metrosep C Supp 1 est parfaitement adaptée à la chromatographie cationique avec suppression. Elle permet une excellente séparation, présente des temps de rétention courts ainsi qu'une grande stabilité. Elle trouve ses applications dans toutes les grandes industries où les cations, les amines et les métaux de transition à l'état de traces doivent être déterminés. Nous mentionnerons ici à titre d'exemples l'industrie pharmaceutique (par ex. la pipérazine dans la cétirizine HCl) et l'industrie de l'énergie

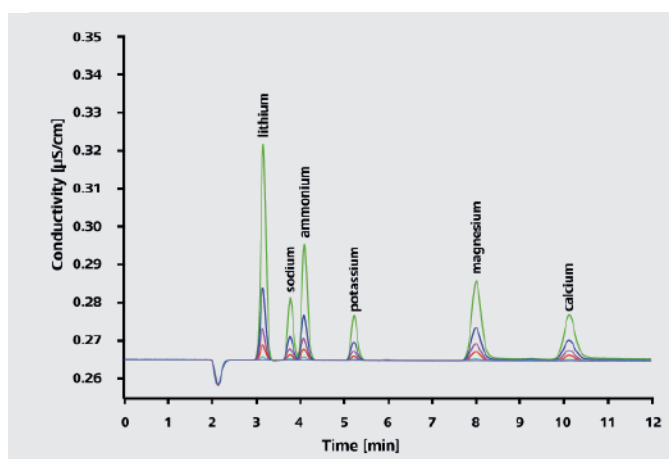
(par ex. le sodium dans l'eau de refroidissement des centrales nucléaires).

Les alcalis et les métaux alcalino terreux peuvent également être détectés à partir de faibles volumes d'injection (20 µL) jusqu'à des concentrations dans la gamme basse des µg/L. Une calibration linéaire peut être utilisée sur une large gamme de concentrations.



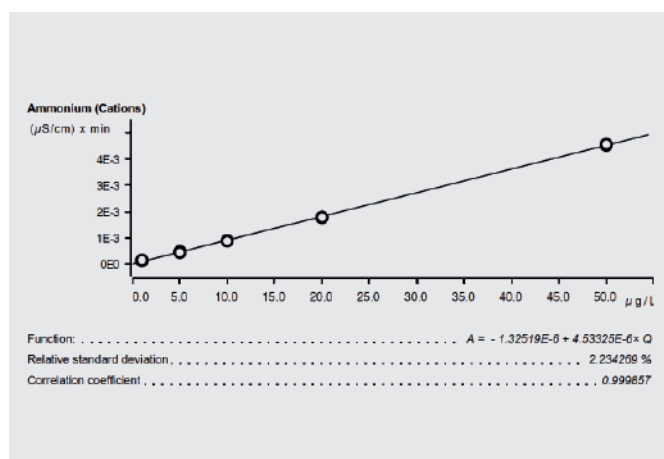
Détermination de 1 µg/L de cations standard dans l'eau ultrapure

Colonne : Metrosep C Supp 1 - 150/4,0 ; éluant : 5 mmol/L de HNO_3 + 50 µg/L de Rb^+ ; température de la colonne : 40 °C ; volume d'échantillon : 20 µL ; débit : 1,0 mL/min, détection de conductivité avec suppression séquentielle



Calibrations linéaires dans la gamme des traces, de 1 à 50 µg/L, du lithium, du sodium, de l'ammonium, du potassium, du magnésium et du calcium

Colonne : Metrosep C Supp 1 - 150/4,0 ; éluant : 5 mmol/L de HNO_3 + 50 µg/L de Rb^+ ; température de la colonne : 40 °C ; volume d'échantillon : 20 µL ; débit : 1,0 mL/min, détection de conductivité avec suppression séquentielle



Calibration linéaire de l'ammonium, de 1 à 50 µg/L, 3 injections par niveau

Colonne : Metrosep C Supp 1 - 150/4,0 ; éluant : 5 mmol/L de HNO_3 + 50 µg/L de Rb^+ ; température de la colonne : 40 °C ; volume d'échantillon : 20 µL ; débit : 1,0 mL/min, détection de conductivité avec suppression séquentielle

Applications

06

La colonne Metrosep C Supp 1, combinée au suppresseur de cations pour Cl, est recommandée non seulement pour les analyses de routine, mais également pour les applications dans le domaine de la recherche. La possibi-

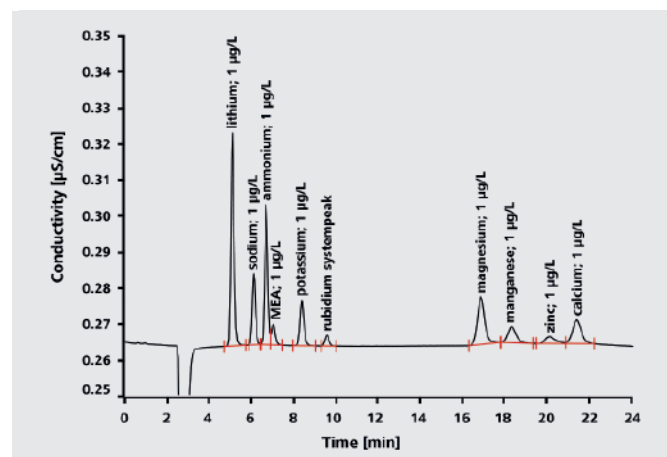
lité de choisir librement la longueur de la colonne garantit une grande souplesse d'adaptation de la chromatographie à toutes les exigences de l'application concernée.

Applications types

- Cations dans l'analyse d'ultratraces
- Amines aliphatiques et aromatiques dans les produits pharmaceutiques
- Détermination de l'ammonium dans les matrices difficiles
- Métaux de transition dans des extraits aqueux

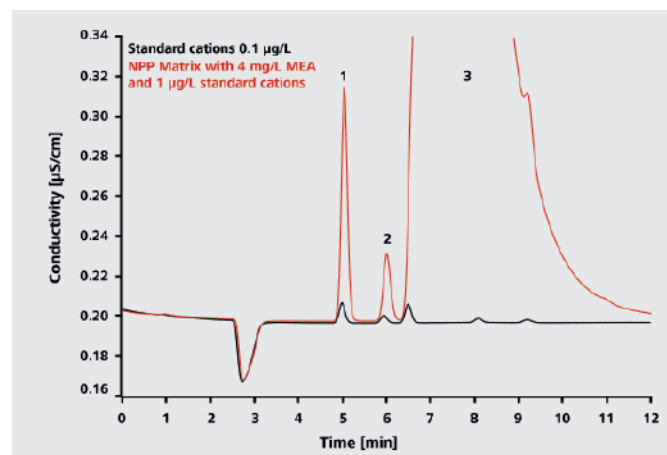
Détermination d'alcalis, de métaux alcalino terreux et de transition à une concentration de 1 µg/L dans l'eau de refroidissement d'un réacteur nucléaire, avec élimination automatique de la matrice

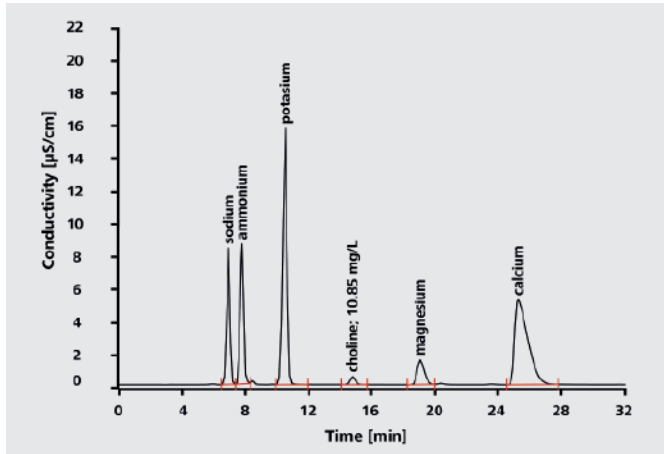
Colonne : Metrosep C Supp 1 - 250/4,0 ; éluant : 4 mmol/L de HNO_3 + 50 µg/L de Rb^+ ; température de la colonne : 40 °C ; volume d'échantillon : 100 µL ; préparation de l'échantillon : élimination de la matrice inline et préconcentration inline avec la Metrosep C PCC 1 HC/4,0 ; débit : 1,0 mL/min, détection de conductivité avec suppression séquentielle



Détermination du lithium (1) et du sodium (2) à une concentration de 1 µg/L dans un échantillon provenant d'une centrale électrique avec en présence de 4 mg/L de monoéthanolamine (3) (rouge). Pour comparaison (noir) : cations standard à 0,1 µg/L.

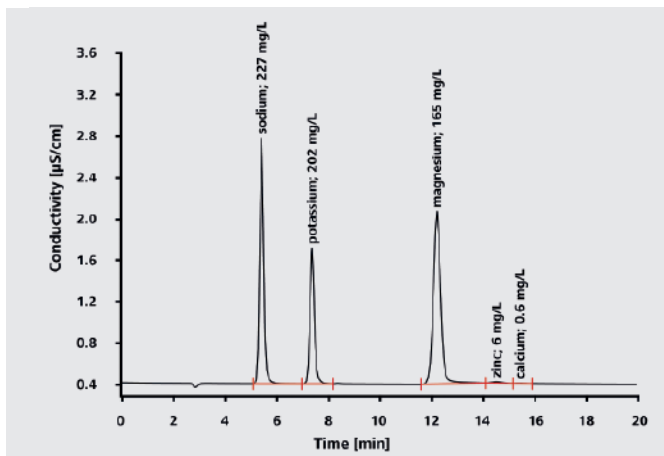
Colonne : Metrosep C Supp 1 - 250/4,0 ; éluant : 4 mmol/L de HNO_3 + 50 µg/L de Rb^+ ; température de la colonne : 40 °C ; volume d'échantillon : 2 000 µL ; préparation de l'échantillon : élimination de la matrice inline et préconcentration inline avec la Metrosep C PCC 1 HC/4,0 ; débit : 1,0 mL/min, détection de conductivité avec suppression séquentielle





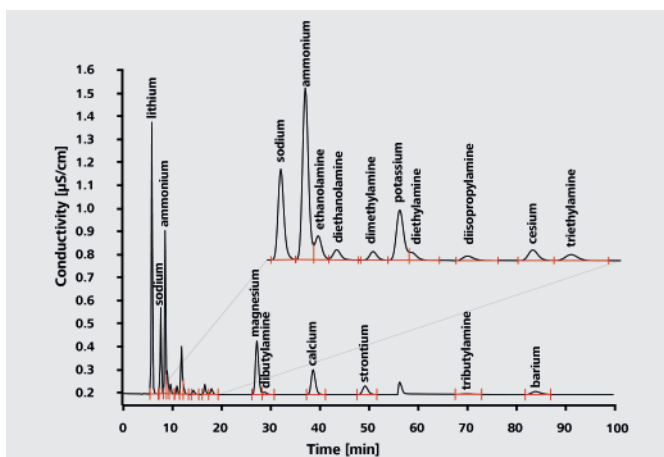
Détermination de la choline dans les aliments pour bébé par une méthode analogue à celle décrite par la norme 2012.20 de l'AOAC

Calculée pour le poids d'origine de l'échantillon, la teneur en choline est de 82 mg/100 g de lait en poudre. Colonne : Metrosep C Supp 1 - 250/4,0 ; éluant : 4 mmol/L de HNO_3 + 50 $\mu\text{g/L}$ de Rb^+ ; température de la colonne : 40 °C ; volume d'échantillon : 20 μL ; débit : 1,0 mL/min, détection de conductivité avec suppression séquentielle



Analyse du zinc dans une boisson pour sportifs

L'écart type relatif ($n = 36$) rend la précision de la mesure très claire : sodium 0,11 %, potassium 1,60 %, magnésium 0,31 %, zinc 1,16 % et calcium 2,01 %. Colonne : Metrosep C Supp 1 - 250/4,0 ; éluant : 5 mmol/L de HNO_3 + 50 $\mu\text{g/L}$ de Rb^+ ; température de la colonne : 40 °C ; volume d'échantillon : 20 μL ; débit : 1,0 mL/min, détection de conductivité avec suppression séquentielle



Détermination des amines aliphatiques (1 mg/L pour chacune)

Colonne : Metrosep C Supp 1 - 250/4,0 ; éluant : 2,5 mmol/L de HNO_3 + 7,5 % (v/v) d'acétonitrile + 50 $\mu\text{g/L}$ de Rb^+ ; température de la colonne : 40 °C ; volume d'échantillon : 20 μL ; débit : 1,0 mL/min, détection de conductivité avec suppression séquentielle

Informations techniques

Rotor	MSM HC C
Conception	Suppresseur de type « micro packed bed », robuste et résistant aux produits chimiques
Capacité	> 50 min* (0,25 meq)
Volume mort	< 250 µL
Régénération	Régénération chimique avec STREAM
Débit maximum	Extrêmement robuste : aucun dégât irréversible n'est possible
Limitations de contre pression	Extrêmement robuste : aucun dégât irréversible n'est possible, aucune contre pression spécifique n'est nécessaire
Stabilité du solvant	Solvant 100 % stable
Gamme de température	Illimitée

Colonne de séparation	Metrosep C Supp 1
Substrat	Alcool polyvinylique avec groupes carboxyle
Taille des particules	5 µm
Éluant standard	5 mmol/L HNO ₃ + 50 µg/L Rb ⁺
Débit standard	1,0 mL/min
Débit maximum	1,5 mL/min
Pression maximum	15 MPa
Température standard	40 °C
Gamme de température	20 à 40 °C
Capacité	30 µmol de K ⁺ (colonne de 250 mm)
Gamme de pH	1 à 12
Modificateur organique (dans l'éluant)	0 à 30 % (pas de méthanol)
Modificateur organique (dans l'échantillon)	0 à 100 % d'acétone, d'acétonitrile et de méthanol
Stockage	À une température de 2 à 4 °C, rinçage à l'eau ultrapure

*Conditions standard : Metrosep C Supp 1 - 250/4,0 ; éluant : 5 mmol/L de HNO₃ + 50 µg/L de Rb⁺, débit : 1,0 mL/min

Informations de commande

Rotor du supprimeur

6.2842.200 MSM HC C

Accessoires

6.2835.010 Pièce de connexion pour MSM HC et SPM

Régénération Dosino

2.800.0010 800 Dosino

6.5330.190 Équipement CI : Régénération Dosino

Colonnes de séparation

6.1052.410 Metrosep C Supp 1 - 100/4.0

6.1052.420 Metrosep C Supp 1 - 150/4.0

6.1052.430 Metrosep C Supp 1 - 250/4.0

6.1052.500 Metrosep C Supp 1 Guard/4.0

6.1052.510 Metrosep C Supp 1 S Guard/4.0

www.metrohm.com

