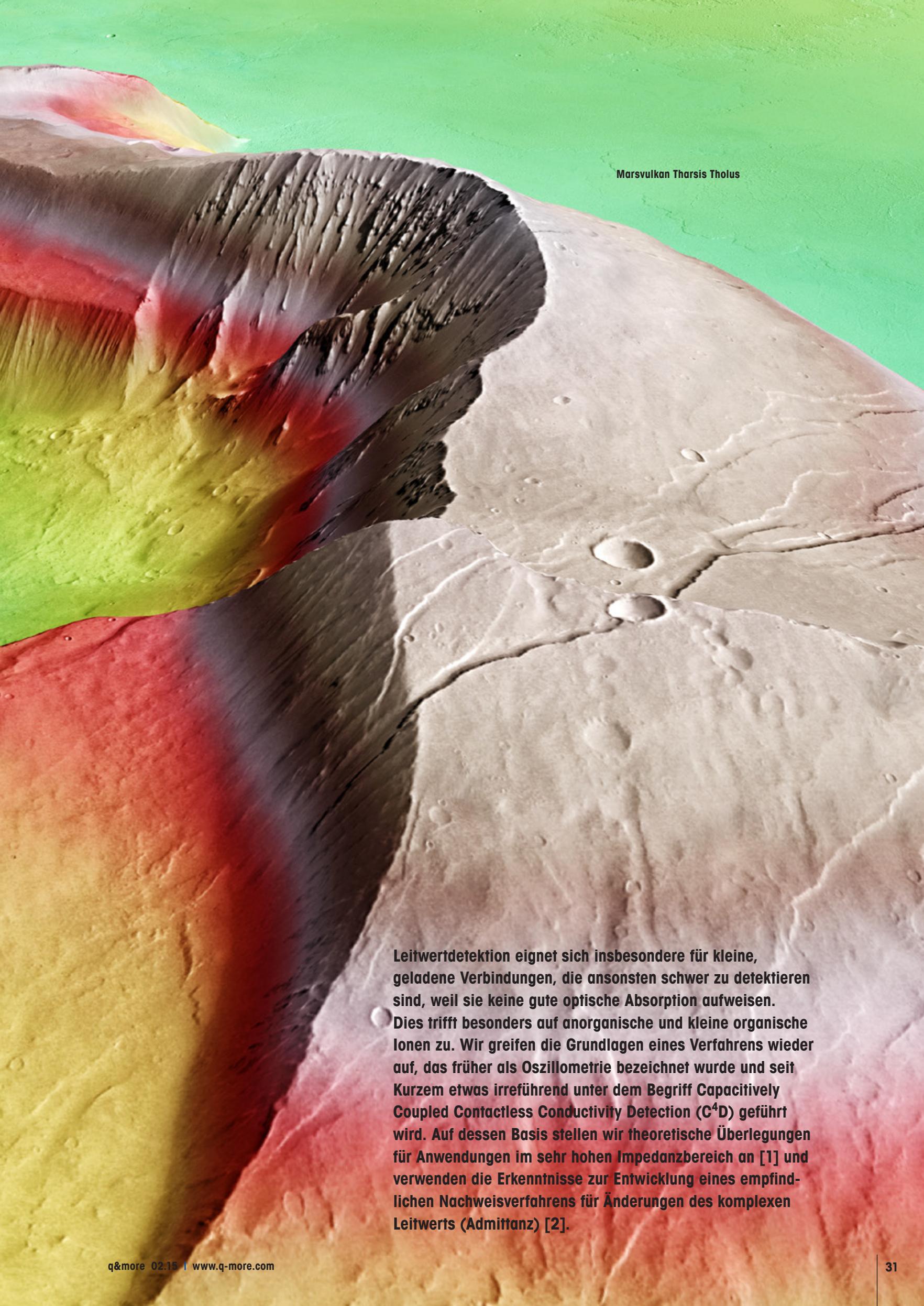


Konduktanz oder Admittanz?

Admittanz-Detektor: Erforschung von
Hochimpedanz-Kapillarsystemen

Dr. Min Zhang und Prof. Dr. Purnendu K. Dasgupta
Department of Chemistry and Biochemistry, University of Texas, Arlington, USA



Marsvulkan Tharsis Tholus

Leitwertdetektion eignet sich insbesondere für kleine, geladene Verbindungen, die ansonsten schwer zu detektieren sind, weil sie keine gute optische Absorption aufweisen. Dies trifft besonders auf anorganische und kleine organische Ionen zu. Wir greifen die Grundlagen eines Verfahrens wieder auf, das früher als Oszillometrie bezeichnet wurde und seit Kurzem etwas irreführend unter dem Begriff Capacitively Coupled Contactless Conductivity Detection (C⁴D) geführt wird. Auf dessen Basis stellen wir theoretische Überlegungen für Anwendungen im sehr hohen Impedanzbereich an [1] und verwenden die Erkenntnisse zur Entwicklung eines empfindlichen Nachweisverfahrens für Änderungen des komplexen Leitwerts (Admittanz) [2].

Prüfen von elektrischen Eigenschaften durch eine isolierende Wand

Verfahren zum Prüfen von elektrischen Eigenschaften (Dielektrizität oder Leitfähigkeit) eines Mediums durch eine isolierende Wand mittels alternierender Anregung gehen bis auf die 40er-Jahre zurück. 1952 wurde das maßgebliche Gerät, der Sargent Model V Oscillometer, entwickelt [3]: Bei einer Betriebsfrequenz von 5 Mhz konnte es Änderungen der Dielektrizitätskonstante von 0,0003 Einheiten nachweisen und konduktometrische Titrations bei Konzentrationen von weniger als etwa 0,01 M überwachen. In den 80er-Jahren wurde ein oszillometrischer 4-Elektroden-Durchflussdetektor für die Kapillar-Isotachophorese entwickelt [4]. Im Wesentlichen konnte aber für die Oszillometrie kein wissenschaftlicher Nutzen gefunden werden.

Mit der Einführung der Kapillaronenelektrophorese in den 90er-Jahren wurde aber der Bedarf an empfindlichen Detektionsverfahren, die in diesem Maßstab einsetzbar sind, akut. Die Leitwertdetektion war im Gegensatz zu optischen Detektionsverfahren von besonderem Interesse, da bei der Leitwertdetektion eine Übertragung in den Kapillarmaßstab keine prinzipbedingten Nachteile mit sich bringt. Es wurden zwar einige Verfahren entwickelt, bei denen die Messelektroden in direktem Kontakt mit der Lösung standen, aber bei kleinen Kapillaren erwies sich das Sicherstellen eines ausreichend guten Kontakts als alles andere als trivial. Dazu waren empfindliche Messungen in einem bestehenden Hochspannungsfeld schwierig. Zemann et al. [5] und da Silva und do Lago [6] stellten unabhängig voneinander ein oszillometrisches Detektionsverfahren für die Kapillaronenelektrophorese mit zwei Rohr-/Ringelektroden vor, die in einem geringen Abstand zueinander auf der Kapillare angeordnet sind, (siehe Abb. 1). Zemann et al. [5] prägten als Erste den Begriff Capacitively Coupled Conductivity Detection (ursprünglich abgekürzt als CCCD). Später kam noch „contactless“ hinzu und es etablierte sich die Abkürzung C⁴D. In Abbildung 1 sind zwei Ringelektroden zu sehen, die durch einen kurzen Abstand entlang einer Kapillare voneinander getrennt sind. Die erste Elektrode wird mit einer Wechselspannung beaufschlagt. Die Kapillarenwand dient als Kondensator, sodass das Feld mit der Lösung im Inneren gekoppelt wird. Es wandert durch den Widerstand, der von der Lösung dargestellt wird, und wird erneut kapazitiv durch die Wand mit der zweiten Elektrode gekoppelt, wo es aufgenommen, verstärkt und gerichtet wird. Unter den richtigen Bedingungen (da die kapazitive Reaktanz

der Wand gleich bleibt) kann der Gesamtstrom linear in Bezug zur spezifischen Konduktanz der Lösung (σ) in einem schmalen Bereich von σ gesetzt werden. Allgemein anerkannte Vorteile des C⁴D-Verfahrens sind die Einfachheit und die geringen Kosten, die Möglichkeit der Beobachtung der elektrischen Eigenschaften einer Lösung nicht-invasiv an der Säule, die Möglichkeit auf alle geladenen Stoffe zu reagieren und das Fehlen von Elektrodenfouling. Momentan sind mehrere C⁴D-Detektoren kommerziell erhältlich und werden in großem Umfang eingesetzt.

Anomale Reponse eines C⁴D-Detektors und die Admittanz-Detektion

Mit sehr wenigen Ausnahmen wurden solche Detektoren für relativ leitfähige Lösungen ($\sigma \geq 200 \mu\text{S}/\text{cm}$) und/oder bei Kapillaren mit einem Innendurchmesser $\geq 25 \mu\text{m}$ (meist $\geq 50 \mu\text{m}$), typisch für die Kapillarelektrophorese, eingesetzt. Während allgemein eine lineare Response mit der Analytkonzentration berichtet wurde, stellten einige Forscher fest, dass die Steilheit der Response im unteren σ -Bereich null oder sogar negativ werden kann. Wir haben insbesondere die (suppressierte) Open Tubular Ion Chromatography (OTIC), vorzugsweise in Säulen von $<20 \mu\text{m}$ ID, untersucht. Bei der suppressierten konduktometrischen Chromatographie oder der suppressierten Kapillarelektrophorese [7] ist der σ -Hintergrundwert sehr niedrig. Selbst in nichtsuppressierten Systemen erfordern niedrige Nachweisgrenzen (LOD) einen niedrigen bis mäßigen σ -Hintergrundwert. Kleine Durchmesser und niedrige σ -Werte (oder beides) stellen einen allgemein unerforschten Bereich dar. Zusätzlich stellten wir überrascht fest, dass ein kommerzielles C⁴D-Instrument (kommerziell erhältliche Detektoren ermöglichen einen Betrieb im 38-612- und 50-1200-kHz-Bereich) vollkommen anomale Response in diesem Bereich oder in großen Bandbreiten des σ -Werts zeigen kann (siehe Abb. 2).

Der vorliegende Artikel erläutert, warum dieses Verhalten von vornherein zu erwarten gewesen ist, und begründet, warum dies möglicherweise auf die unzutreffende Bezeichnung von Geräten, die eigentlich den komplexen Leitwert, die Admittanz messen, als Leitwertdetektoren zurückzuführen ist. Ferner zeigen wir, dass nach Klärung dieses Irrtums mit sehr einfachen Schaltkreisen in speziellen Frequenzbereichen eine bisher unerreichte Leistung erzielt werden kann.

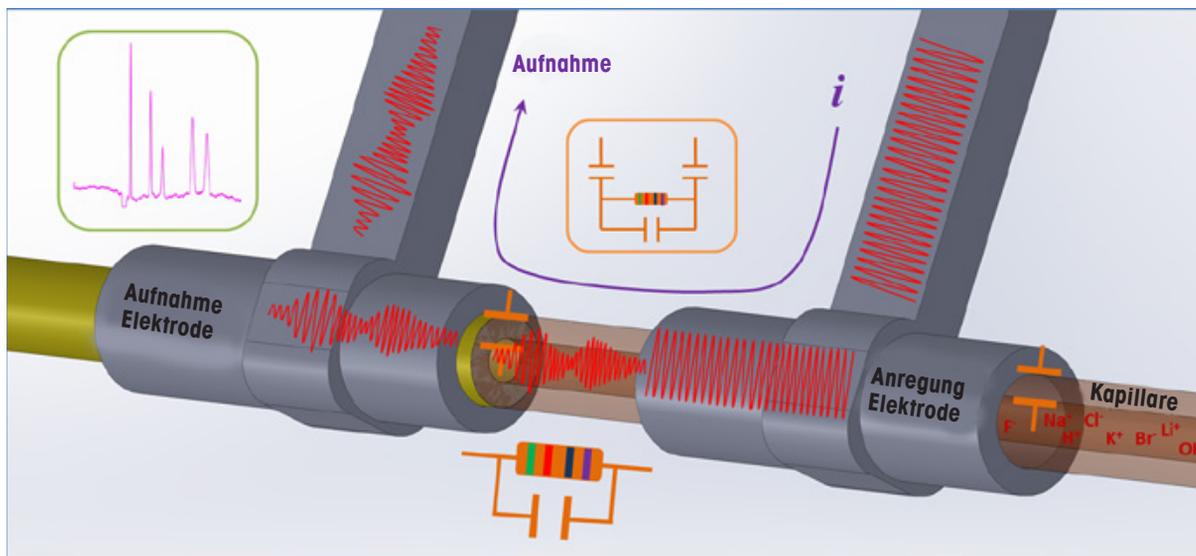
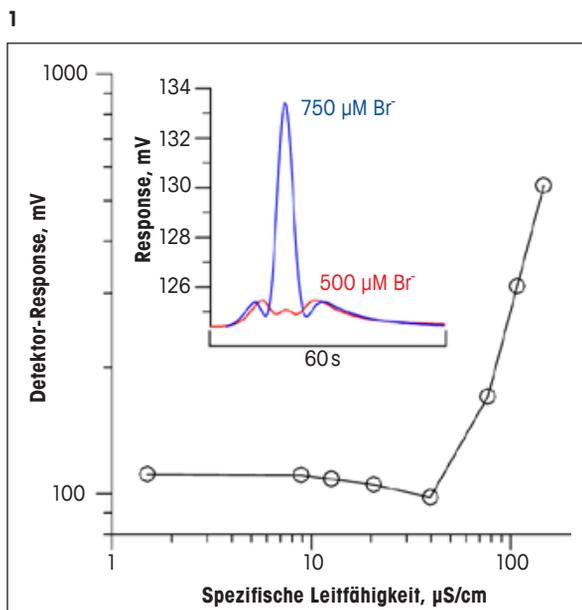


Abb. 1 Konfiguration der Detektorzelle und entsprechender Schaltkreis

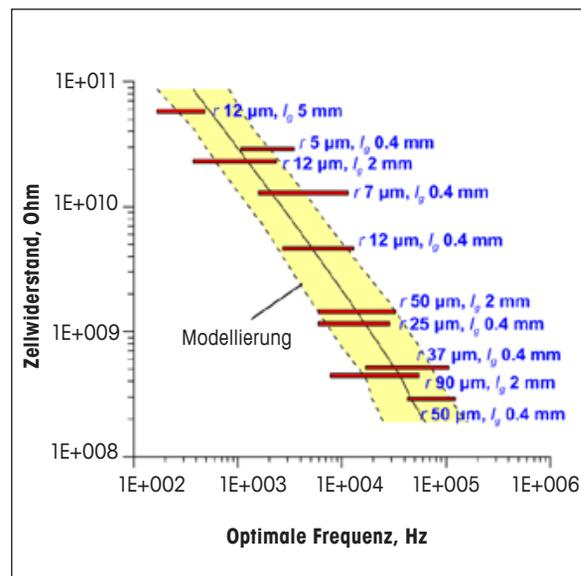


2

Mindestens eine weitere Arbeitsgruppe hat erkannt, dass die Bezeichnung des Detektors unzutreffend ist und nennt solch eine allgemeine Klasse von Detektoren „kontaktlose“ Impedanzdetektoren [8]. Wir ziehen Admittanz der *Impedanz* vor, da die primär gemessene Variable ein elektrischer Strom ist, ebenso wie wir von Leitfähigkeitsdetektoren und nicht von Widerstandsdetektoren sprechen. Ferner schließt das Admittanz-Signal Effekte der Wandung ein, mit der die Elektroden sehr viel in Kontakt sind. Der Begriff kontaktlose Admittanz bzw. kontaktlose Impedanz scheint daher unangebracht. Die Bezeichnung ist mit Sicherheit zu einprägsam und inzwischen zu etabliert, um ersetzt zu werden, aber C^4D ist nicht das, was die Bezeichnung vermuten lässt. Aber Namen sind nun mal Schall und Rauch. In vielen Fällen können die Vorzüge des Geräts durch einen Standardleitfähigkeitsdetektor nicht erreicht werden.

Gleichwertiges Schaltkreismodell und optimale Frequenz

Zur Erklärung des Verhaltens eines Admittanz-Detektors haben wir theoretisch und experimentell Kapillaren mit Innenradien (r) von 5 – 160 μm und $\sigma \approx 1 - 1400 \mu\text{S}/\text{cm}$, die zu Zellenwiderständen von 51 $\text{G}\Omega$ bis 176 $\text{k}\Omega$ führen, untersucht [1]. Das entsprechende Modell, das wir



3

verwendet haben, ist ein Diskrete-Elemente-Modell (DEM), bei dem die Kondensatoren und Widerstände von Abbildung 1 in eine Vielzahl von RC-Elementen in einem Netzwerk unterteilt werden. In unserem DEM stellt die untersuchte Lösung nicht nur einen Kondensator dar, sondern auch ein Dielektrikum mit einer endlichen Kapazität (C_{aq}) parallel zum Widerstand. Diese Kapazität bleibt bei anderen Modellen im Wesentlichen unberücksichtigt. Da der Leitwert der Widerstandskomponente und die Admittanz der kapazitiven Komponente parallel sind und sich beide auf die gleiche Weise mit dem Kapillarradius (r) oder dem Elektrodenabstand (l_g) ändern, ist das Verhältnis des Stroms, der durch die kapazitive Komponente fließt, im Vergleich zu dem, der durch die Widerstandskomponente fließt, in erster Näherung nicht von r oder l_g abhängig, sondern ausschließlich von σ und der Anregungsfrequenz (f). Bei Abnahme von σ und Zunahme von f fließt mehr Strom durch die kapazitive Komponente, wodurch das System unempfindlich gegenüber σ wird. Ferner nimmt bei niedrigen Elektrolytkonzentrationen die Dielektrizitätskonstante bei Zunahme der Elektrolytkonzentration ab, was zu einer Abnahme von C_{aq} führt. In vielen Fällen, insbesondere bei einem niedrigen Wert von σ und einem höheren Wert von f , kann der Strom durch die Zelle bei steigenden Zelleitwert bzw. σ abnehmen.

Abb. 2 Kalibrierungskurve bei Durchfluss von KCl-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen, zuerst durch einen Leitfähigkeitsdetektor und anschließend durch eine PMMA-Kapillare ($r_o = 170 \mu\text{m}$, $r = 8 \mu\text{m}$) mit einem handelsüblichen Admittanz-Detektor [1]. Die eingeschobene Grafik zeigt die chromatographische Reaktion auf Injektionen von 0,5 und 0,75 mM Br von einem suppressierten Dionex-IC-Gerät, wobei ein Teil des Suppressorablaufs durch die oben beschriebene PMMA-Kapillare geleitet wurde. Kommerzieller Detektor 150 kHz, Verstärkung 200 %, Dämpfung 0dB. Form der Kurve und die abrupte Änderung der Response sind üblich.

Abb. 3 Vergleich der optimalen Frequenzen bei verschiedenen Werten von R_{cell} und verschiedenen Kapillaren [1]. Im optimalen Frequenzbereich ist die Netto-Response einer Elektrolyt-Probe (hier 0,1 mM KCl) in Reinwasserhintergrund (18 $\text{M}\Omega$) größer als 80 % des Maximums.



Abb. 6 Brian Stamos testet eine Bodenprobe in der Atacama-Wüste in Chile mit einem OTIC-Prototypengerät mit Niederfrequenz-Admittanz-Detektor.

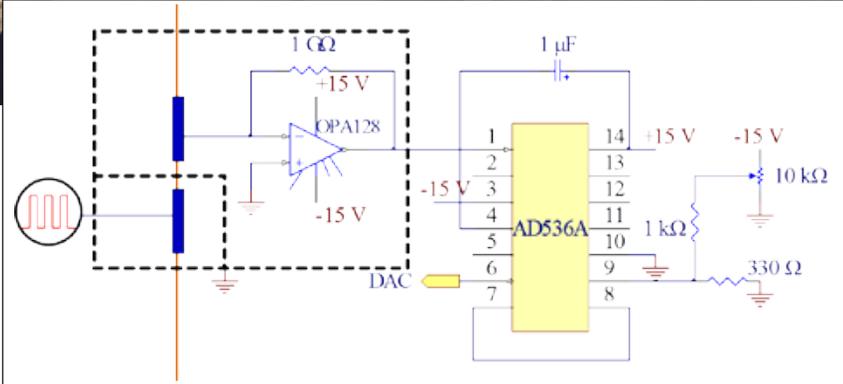


Abb. 4 Schematisches Diagramm des Admittanz-Detektors

Die DEM-Simulationen zeigen eine hohe qualitative Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen und sagen das negative Responseverhalten richtig voraus, das unter bestimmten Bedingungen zu beobachten ist. Es ist offensichtlich, dass die optimale Frequenz für eine Detektion sowohl vom Hintergrundleitwert selbst als auch von r abhängt. Abbildung 3 zeigt den für die Response optimalen Frequenzbereich bei verschiedenen Werten des Zellwiderstands (R_{cell}) und vergleicht diesen mit den experimentellen Beobachtungen. Der optimale Frequenzbereich nimmt mit der Abnahme des σ -Hintergrundwerts und des Kapillareninnendurchmessers sowie mit der Zunahme des Elektrodenabstands ab. Alle drei tragen zu einem größeren Wert für R_{cell} bei. Der optimale Wert für f bei $r < 15 \mu\text{m}$ ist wesentlich niedriger ($< 20 \text{ kHz}$) als in den meisten relevanten Veröffentlichungen angegeben. Mit Abnahme der optimalen Frequenz nimmt auch die Steilheit der Response-Kurve ab. Es ist aber dennoch eine empfindliche Detektion möglich, wenn das externe Rauschen minimiert werden kann und ein angemessener Verstärkungsgrad möglich ist. Eine weitere Erkenntnis ist, dass eine Frequenz, die für eine Hintergrundlösung eines bestimmten σ -Werts den höchsten Strom ergibt, nicht unbedingt die optimale Frequenz zur Detektion geringer Änderungen des σ -Werts vor diesem Hintergrund ist.

Untersuchung von Hochimpedanzsystemen mit Niederfrequenz-Admittanz-Detektor

Auf Grundlage der zuvor dargestellten Überlegungen bauten wir einen Admittanz-Detektor für Hochimpedanzsysteme (kleine Kapillareninnendurchmesser und/oder niedriger spezifischer Leitwert der Lösung) [2]. Gemäß

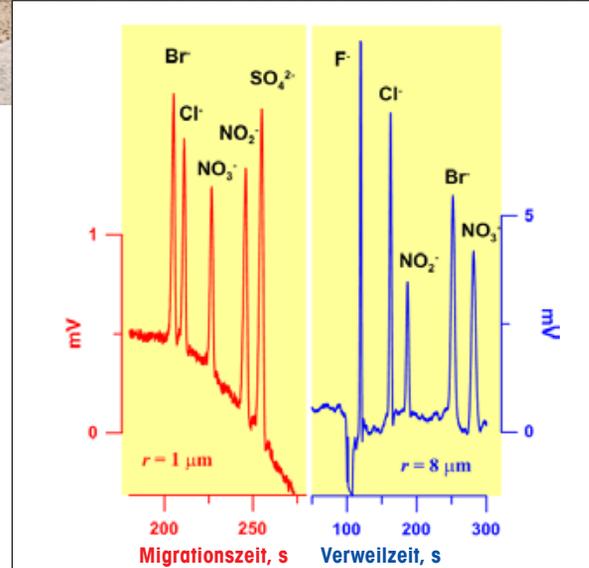


Abb. 5 Anwendung eines Admittanz-Detektors für Hochimpedanzsysteme [2]. Links, CE, $r, r_o = 1 \mu\text{m}, 75 \mu\text{m}, 50 \text{ cm}$ Länge, 42 cm Trennlänge. Probe, $100 \mu\text{M NO}_2^-, 50 \mu\text{M Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$, and SO_4^{2-} ; BGE, 12 mM His abgeglichen auf pH 4 with HOAc, Injektion: 46 fL ($7,4 \mu\text{m}$) für $2 \mu\text{m ID}$. Trennungsspannung: $-15 \text{ kV}, V_{\text{app,p-p}} = 22 \text{ V}; f = 1 \text{ kHz}$. TIA-Verstärkung 1 V/nA . Rechts, OTIC, $r, r_o = 8 \mu\text{m}, 170 \mu\text{m}$; 45 cm lang, AS18 latexbeschichtete PMMA-Kapillare; wirksame Länge 40 cm; Probe, $200 \mu\text{M pro Anion}, 0,41 \text{ nL}$; Eluent, 1 mM Natriumbenzoat; Durchflussrate, 45 nL/min ; $V_{\text{app,p-p}} 22 \text{ V}$; TIA 1 V/nA .

dem Modell muss die Messfrequenz bei Hochimpedanzsystemen relativ niedrig sein. Das schematische Diagramm des Detektors ist in Abbildung 4 dargestellt. Ein Verstärker mit niedriger Vorspannung in einer Transimpedanz-Konfiguration ermöglichte eine hohe Verstärkung (1 V/nA) zum Messen von pA bis nA-Pegelströmen in der Detektorzelle. Neben einem Oszillator bildete ein offsetfähiger RMS-DC-Wandler den vollständigen Detektorschaltkreis. Der Betrieb bei niedrigen Frequenzen ($\leq 1 \text{ kHz}$) ergab das beste Ansprechverhalten auf Leitwertänderungen in Kapillaren mit Innendurchmessern $\leq 20 \mu\text{m}$.

Der Detektor wurde für mehrere Hochimpedanzsysteme angewendet (siehe Abb. 5). Die Nachweisgrenzen von KCl änderten sich entgegengesetzt mit dem Kapillarenquerschnitt und betragen $2,1$ und $0,32 \mu\text{M}$ injiziertes KCl für Kapillaren mit $r = 1$ bzw. $2,5 \mu\text{m}$. Bei Verwendung als Detektor an einer Polymethylmethacrylat-Kapillare mit einem Innendurchmesser von $r = 8 \mu\text{m}$ im gesplitteten Auslauf eines suppressierten Ionenchromatographen im Makromaßstab betrug die Nachweisgrenze 27 nM Bromid. Im Vergleich dazu wurde mit einem handelsüblichen bipolaren Impulsleitfähigkeitsdetektor im Makromaßstab



Min Zhang, Jg. 1983, studierte Umweltwissenschaften an der Xiamen-Universität, China und promovierte dort 2011. Anschließend absolvierte er ein Post-doc-Studium an der University of Texas in Arlington, USA von 2012 bis Mitte 2014. In diesem Zeitraum war er an einem Projekt zur Entwicklung eines Ionenchromatographen in Kapillarmaßstab und eines Detektors für diesen beteiligt. Mittlerweile ist er wissenschaftlicher Mitarbeiter an der University of Tasmania, Australien und arbeitet hauptsächlich an miniaturisierten Trenninstrumenten.

Purnendu K. (Sandy) Dasgupta, Jg. 1949, hat den Hamish Small Chair für Ionenanalyse an der University of Texas in Arlington inne. Er ist in Indien geboren und hat nahezu sein bisheriges Erwachsenenleben

auf dem neuesten Stand der Technik mit einer aktiv thermostatisierten Zelle eine Nachweisgrenze von 14 nM erreicht. Dabei waren die tatsächlichen Probenvolumina für die Messungen mit der Kapillare um mehr als sechs Größenordnungen kleiner. Wir zeigen ebenfalls Anwendungen des Detektors in der Elektrophorese bei Kapillaren mit $r = 1$ und $2,5 \mu\text{m}$. Eine effiziente Wärmeableitung ermöglicht hohe Konzentrationen des Hintergrundelektrolyten und eine empfindliche Detektion durch effizientes Electrostacking.

Zukünftige Anwendung

Unsere Gruppe arbeitet an einem Open Tubular Ion Chromatograph (OTIC) im Kapillarmaßstab für die Weltraumforschung. Die Bestätigung des Vorkommens von Perchlorat und die Kartierung dieser Vorkommen auf dem Mars [9] sind eine wesentliche Voraussetzung für bemannte Missionen zum Mars. Perchlorat stellt eine leicht zugängliche Quelle für Sauerstoff und Energie dar und besitzt eine hohe potenzielle Bedeutung für eine zukünftige bemannte Station. Gleichzeitig muss man sich die nachteiligen Folgen des Kontakts mit Perchlorat vor Augen führen. Die Ionenchromatographie war immer schon das zuverlässigste Verfahren für die Bestimmung von Perchlorat. Zum Erfüllen solch einer Aufgabe sind traditionelle gepackte Säulen nicht erwünscht. Die Umgebungstemperatur auf dem Mars liegt zwischen -15 und -100°C und die Verfügbarkeit von Energie ist stets ein Problem. Daher ist es nicht sinnvoll, ein Gerät zu beheizen, wenn es

in den USA verbracht. Er promovierte in Baton Rouge, Louisiana, arbeitete als Aerosol-Forschungschemiker und lehrte Umwelttechnik in Davis, Kalifornien und war 25 Jahre lang bei Texas Tech in Lubbock, Texas tätig. Seit Ende 2006 ist er in Arlington, Texas zu Hause. Dasgupta ist in Elektrotechnik und analytischer Chemie ausgebildet. Er interessiert sich besonders für den Bau von Geräten. Er hat zwar einige Auszeichnungen für seine Arbeiten in der Chromatographie, insbesondere der Ionenchromatographie, erhalten, sieht sich aber im Grunde als Allround-Forscher und Erfinder. Das aktuelle Prestige-Projekt des Labors ist die von der NASA finanzierte Entwicklung eines Ionenchromatographen für die Weltraumforschung. Er ist ein IEEE Fellow und hat Preise der American Chemical Society für Chromatographie und Chemielehre erhalten.

nicht im Einsatz ist. Gepackte Säulen überstehen aber mehrfache Frost-Tau-Zyklen nicht. Kapillarsäulen werden mit einem niedrigeren Druck betrieben und können Trocknen, Frieren und erneutes Befeuchten ohne Weiteres überstehen. Für einen effizienten OTIC müssen die Kapillaren einen sehr kleinen Innendurchmesser aufweisen. Momentan sind Suppressoren in der Entwicklung, die klein genug für solche Kapillaren sind. In diesem Fall ist der erwünschte, sehr niedrige Hintergrundwert für σ gegeben, aber bei sehr kleinen Kapillaren ist eine empfindliche Detektion mittels herkömmlicher C^4D -Geräte nicht möglich. Die erfolgreiche Anwendung des Niederfrequenz-Admittanz-Detektors für Hochimpedanzanwendungen beseitigt diese Beschränkung. Wir haben über einen OTIC berichtet [10] und eine tragbare, miniaturisierte Version dieses Geräts wurde in der Atacama-Wüste, dem trockensten Ort unseres Planeten, getestet (siehe Abb. 6).

■ dasgupta@uta.edu

- Literatur
- [1] Zhang, M. et al. (2014) Anal. Chem. 86, 11548–11546
 - [2] Zhang, M. et al. (2014) Anal. Chem. 86, 11547–11553
 - [3] E. H. Sargent & Co. (1952) Anal. Chem. 24, 19A
 - [4] Gaš, B. et al. (1980) J. Chromatogr. A 192, 253–257
 - [5] Zemann, A. J. et al. (1998) Anal. Chem. 70, 563–567
 - [6] Fracassi da Silva, J. A. & do Lago, C. L. (1998) Anal. Chem. 70, 4339–4343
 - [7] Dasgupta, P. K. & Bao, L. (1993) Anal. Chem. 65, 1003–1011
 - [8] Opekar, F. et al. (2013) Sensors 13, 2786–2801
 - [9] Hecht, M. H. et al. (2009) Science 325, 64–67
 - [10] Yang, B. et al. (2014) Anal. Chem. 86, 11554–11561

Bild: ESA/DLR/FU Berlin (G. Neukum)



Den Beitrag finden Sie auch online im q&more-Portal
■ www.bit.ly/qmore-1502-4