

Anwendung der Ionenchromatographie-Geräte in der Gewässergüteuntersuchung

F.OLLRAM

Die im Rahmen der Gewässergüteuntersuchung verwendeten Analysenverfahren können durch die Entwicklung neuer Methoden ständig verbessert werden.

Seit Mitte der Siebzigerjahre wird die Ionenchromatographie in der Wasseranalytik als leistungsfähiges Verfahren angeboten. Diese Methode stellt eine interessante Variante der Flüssigchromatographie dar. In den letzten Jahren erfolgte eine lebhaftere Entwicklung auf diesem Gebiet.

Dieses Verfahren, das ursprünglich nur auf die Erfassung einer geringen Anzahl von Ionen anwendbar war, bietet heute die Möglichkeit der Trennung und Erfassung eines breiten Spektrums von Substanzen (Abb. 1).

Wasserinhaltsstoffe mit unterschiedlichstem Dissoziationsverhalten können bestimmt werden, wie z. B. Ionen starker Elektrolyte, Carbonsäuren und Ionen aus dem übrigen organischen Bereich.

Die Fortschritte auf diesem Gebiet wurden durch die Entwicklung neuer Technologien bei der Herstellung der Trennarze bestimmt. Das Grundgerüst der in der Ionenchromatographie verwendeten Harze besteht aus einem mit Divinylbenzol vernetzten Styrolpolymeren.

Die als kugelförmige Teilchen hergestellten Harze werden

im Gegensatz zu herkömmlichen Ionenaustauscherharzen nur an ihrer Oberfläche mit Austauschergruppen belegt (Abb.2).

Bei Harzen für die Trennung von Kationen wird die Oberfläche sulfoniert. Analytische Harze zur Anionentrennung werden durch Belegen eines Kationenaustauscherharzes mit Teilchen eines Anionenaustauscherharzes hergestellt (Abb. 2).

Für die Trennung schwach dissoziierter Moleküle, wie z.B. niedere Fettsäuren, werden Kationenaustauscherharze verwendet, deren Oberfläche die Wirkung einer semipermeablen Membran aufweist (Abb. 2).

Entsprechend seinem Mechanismus der Auftrennung wird dieses Verfahren als Ionenchromatographie nach dem Ausschlußprinzip bezeichnet. (I C E - Ion Chromatography Exclusion)--

Die besprochenen Arten von Ionentrennharzen weisen infolge der speziellen Herstellungsverfahren eine wesentlich geringere Ionenaustauschkapazität auf als Ionenaustauscher im herkömmlichen Sinn. Erst mit Harzen, die auf diese Weise hergestellt wurden, konnte man befriedigende Ergebnisse bei vernünftigem Zeitaufwand erzielen.

Trennmechanismen

Die Elutionszeit der Ionen wird durch das Austauschgleichgewicht von Probeionen und Eluentenionen mit dem Trennharz bestimmt. Und zwar stehen die Austauschreaktion von Eluentenionen in Konkurrenz zu den Probeionen (Abb. 3).

Die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion ist ein Maß für die Affinität der Ionen zum Harz. Daraus wird die Selektivität einer Säule für bestimmte Ionen abgeleitet. Durch die Auswahl der Eluenten-Zusammensetzung kann die Affinität der

Eluentenionen zum Trennharz bzw. zu dessen Austauscherguppen verändert werden. Dies bewirkt, daß die Austauschreaktion der Probeionen in ihrem Gleichgewicht verschoben wird und sich die Selektivität der Säule zu den Probeionen ändert. Überwiegt die Austauschreaktion und damit die Affinität der Eluentenionen zum Trennharz, so wird die Elutionszeit der Probeionen verkürzt.

Mit steigender Affinität der Probeionen zum Trennharz nimmt die Elutionszeit zu (Abb. 4, Abb. 5).

Bei der Trennung von ein- und zweiwertigen Anionen, wie z.B. Chlorid, Nitrat und Sulfat, besteht der Eluent aus dem Puffersystem Hydrogenkarbonat-Karbonat.

Durch die Auswahl der Konzentrationsverhältnisse und der resultierenden Gesamtkonzentration kann je nach Trennproblem eine Optimierung des Eluenten erzielt werden (Abb. 6).

Liegt etwa die Konzentration von Sulfat oder Chlorid in einem sehr hohen Bereich, kann durch Verringern der Konzentration der zweiwertigen Komponente des Eluenten, nämlich Karbonat, die Elutionszeit von Sulfat so erhöht ist, daß eine vollständige Auftrennung der Komponenten erzielt wird. Bei Anionen, die in Abhängigkeit vom pH-Wert in unterschiedlicher Wertigkeit vorliegen, wie z.B. Phosphat, wird durch Einstellen des pH-Wertes im Eluenten die Selektivität der Säule zum Probeion verändert (Abb. 7).

So kann man die Elutionszeit von Phosphat, das als einwertiges Ion vor dem Nitrat eluiert, durch Erhöhen des pH-Wertes soweit steigern, daß Phosphat nunmehr als zweiwertiges Ion nach dem Sulfation eluiert.

Bei der Kationentrennung wird für die monovalenten Ionen

als Eluent beispielsweise 0,005 molare Salzsäure verwendet. Um divalente Ionen wie Magnesium und Calcium aufzutrennen, wird zur Erhöhung der Affinität des Eluenten zum Trennharz eine Kombination aus Salzsäure und Lysin eingesetzt (Abb.6).

Bei der Trennung von niederen Fettsäuren mittels Ionenchromatographie nach dem Ausschlußprinzip (ICE) wird als Eluent Salzsäure in Konzentrationen um etwa 0,01 molar verwendet. Die semipermeable Wand des stark sauren Kationenaustauschers ist für die Wasserstoffionen des Eluenten durchlässig.

Die Anionen der vollständig dissoziierten Komponenten werden infolge Abstoßung gleichartiger Ladungen von einer Wechselwirkung mit der Membran ausgeschlossen.

Dieser Mechanismus wird als Donnan-Ausschluß bezeichnet. Für die Trennung von wenig dissoziierten Molekülen wird die Affinität zum Trennharz primär durch das Diffusionsverhalten der Komponenten gegenüber der semipermeablen Membran bestimmt.

Je geringer die Dissoziation bzw. je größer der pK_a -Wert einer Komponente ist, umso stärker wird eine Wechselwirkung mit der Membran auftreten und die Elutionszeit erhöhen.

Aufbau und Detektion

Für einen breiten Anwendungsbereich wird ein Leitfähigkeitsdetektor für die quantitative Erfassung der eluierenden Ionen herangezogen. Da jedoch bereits die Eluenten eine hohe Leitfähigkeit besitzen, gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten, ein brauchbares Meßsignal zu erhalten.

In einfacheren Systemen wird die Leitfähigkeit des Eluenten auf elektronischem Weg kompensiert, um die Leitfähigkeitsänderungen bei Durchtritt der Probeionen durch die Meßzelle

mit ausreichender Verstärkung aufzeichnen zu können.

Aus Überlegungen bezüglich des Signal-Rauchverhältnisses sind dieser Methode bestimmte Grenzen gesetzt. In aufwendigeren Systemen wird der Eluent vor dem Detektor durch sogenannte Suppressorsäulen entfernt (Abb. 8).

Diese Suppressorsäulen sind mit Austauschharzen großer Kapazität beschickt. Bei der Anionentrennung besteht der Suppressor aus einem Kationenaustauscherharz.

In diesem Fall werden die Natriumionen des Eluenten und die Gegenionen der aufgetrennten Anionen gegen Wasserstoffionen ausgetauscht. Somit gelangen die Anionen in ihrer Säureform in einer Eluentenmatrix von verdünnter Kohlensäure in den Detektor. Bei der Kationentrennung wird durch eine Suppressorsäule mit Anionenaustauscherharzen das Anion des Eluenten gegen Hydroxylionen ausgetauscht, wobei Wasser entsteht.

Die Kationen werden in ihre Hydroxidform überführt. Bei der Ionenchromatographie nach dem Ausschlußprinzip wird das Chloridion des Eluenten durch einen mit Silberionen belegten Suppressor entfernt. In einer zweiten Suppressorstufe werden die Komponenten in ihre Säureform überführt.

Diese verschiedenen Arten von Suppressortechniken ermöglichen es, die Empfindlichkeit der Detektion zu steigern. Die Nachweisgrenzen liegen bei solchen Systemen zwischen 0,1 und 1 ppm.

Der Leitfähigkeitdetektor als universeller Detektor kann überall dort eingesetzt werden, wo eine Optimierung des Trennproblems durch Variation des Eluenten und der Länge der Trennsäule möglich ist. Der Nachweis von kleinen Konzentrationen an Bromid neben hohen Konzentrationen von Nitrat

mit einem Leitfähigkeitsdetektor ist nicht möglich. In diesem Fall ist es günstiger, einen selektiven Detektor zur Erfassung von Bromid einzusetzen (Abb. 9).

Ein elektrochemischer Detektor bietet für dieses Problem den Vorteil der Selektivität und der Verbesserung der Nachweisgrenze. Zur Verkürzung der Analysenzeit kann eine kurze Trennsäule verwendet werden. Der elektrochemische Detektor wird der Trennsäule unmittelbar nachgeschaltet, da der Eluent als Elektrolyt für die Elektrodenreaktionen im Detektor notwendig ist. Die Nachweisgrenze für Bromid liegt nach diesem Verfahren besser als 0,05 ppm. Dieser Detektor eignet sich ebenfalls sehr gut für die Bestimmung von Jodid (Abb. 9).

Da Jodidionen eine hohe Affinität zum Trennharz besitzen, was lange Elutionszeiten bedingt, wird als Eluent in diesem Fall eine Kombination von Natriumkarbonat, p-Cyanophenol und Methanol verwendet. In Kombination mit einer kurzen Trennsäule liegt die Elutionszeit für Jodid kleiner als 10 Minuten.

Neben dem Leitfähigkeitsdetektor und dem elektrochemischen Detektor werden für die diversen Applikationen in der Ionenchromatographie heute alle jene Detektoren eingesetzt, wie sie aus der Hochdruckflüssigchromatographie bekannt sind. Die Ionenchromatographie bietet die Möglichkeit der Automatisierung, was bei der Anschaffung eines solchen Systems berücksichtigt werden sollte. Da die Wasserproben entweder direkt ohne Probenvorbereitung oder nach einer einfachen Membranfiltration auf das Trennsystem aufgegeben werden, sinkt der Arbeitsaufwand für eine Analyse beträchtlich. Bei Einsatz eines Zweikanalsystems hat man die Möglichkeit

gleichzeitig bestimmte Kationen und Anionen zu bestimmen (Abb. 10).

Erfolgt die Probenaufgabe jeweils über einen automatischen Probengeber und die Auswertung über ein entsprechendes Integratorsystem und einer Mikrocomputereinheit, wird ein solches Ionenchromatographiesystem zu einem äußerst leistungsfähigen Instrument in der Wasseranalytik.

Abb. 1:

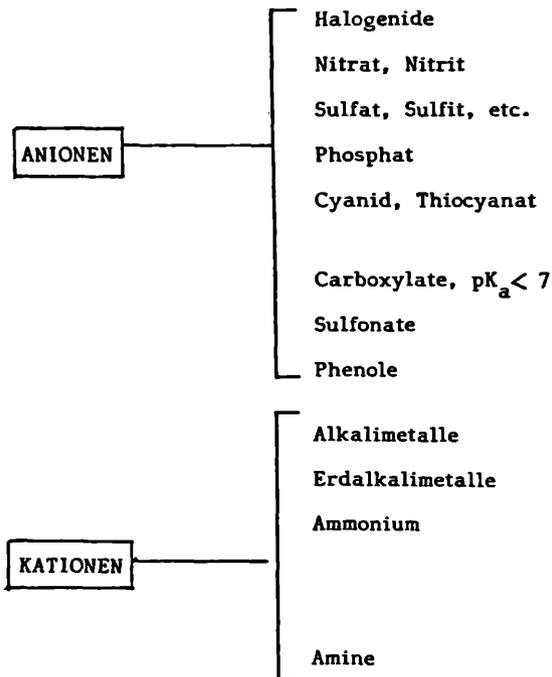


Abb. 2:

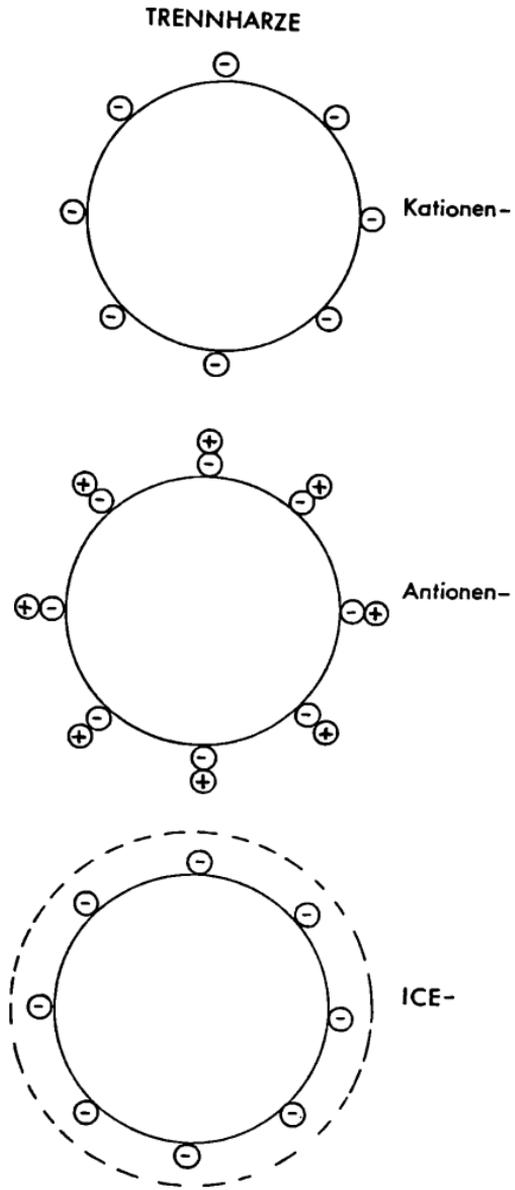
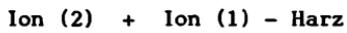
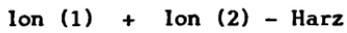


Abb. 3:

GLEICHGEWICHT:



$$K_{\text{Selekt.}} = \frac{(\text{Ion (1) - Harz}) (\text{Ion (2)})}{(\text{Ion (1)}) (\text{Ion (2) - Harz})}$$

Abb. 4:

Ionenchromatographie:

Affinität

Elutionszeit



Anionen	Kationen	
	einwertig	zweiwertig
F ⁻		
Acetat	Li ⁺	Mg ⁺⁺
Formiat	Na ⁺	Ca ⁺⁺
Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Sr ⁺⁺
NO ₂ ⁻	K ⁺	Ba ⁺⁺
Br ⁻	Rb ⁺	
NO ₃ ⁻	Cs ⁺	
Sulfat		
Oxalat		

Abb. 5:

I	C	E
---	---	---

I o n C h r o m a t o g r a p h y E x c l u s i o n

Ionenchromatographie nach dem

Ausschlußprinzip

pK_a - Wert

Wechselwirkung

Elutionszeit



Oxalat

Maleinat

Pyruvat

Malonat

Formiat

Acetat

Propionat

Abb. 6:

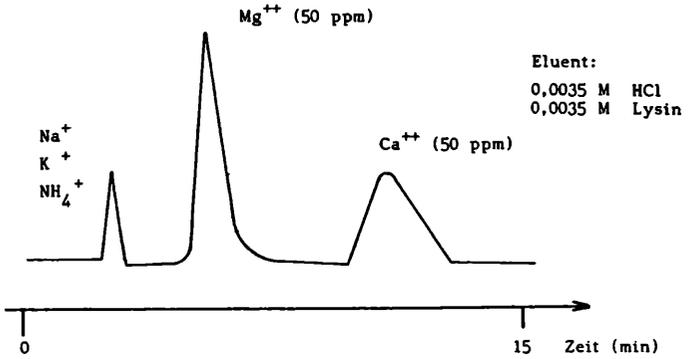
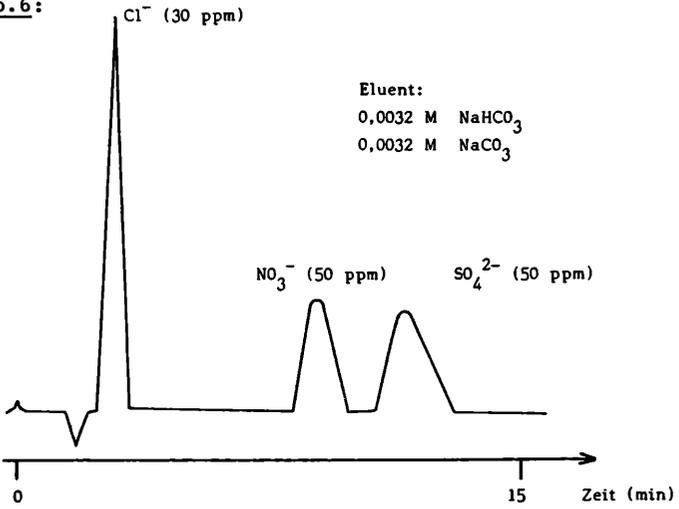


Abb. 7:

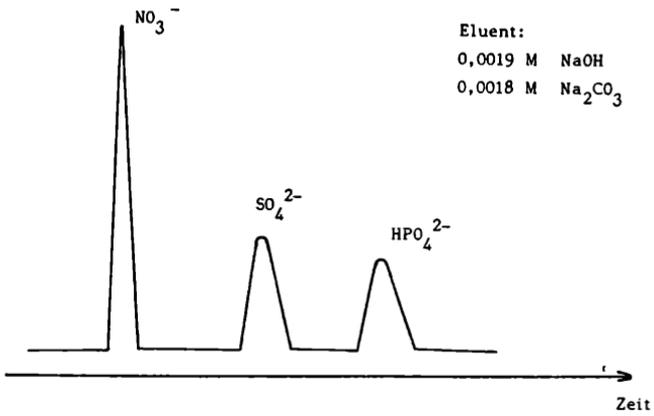
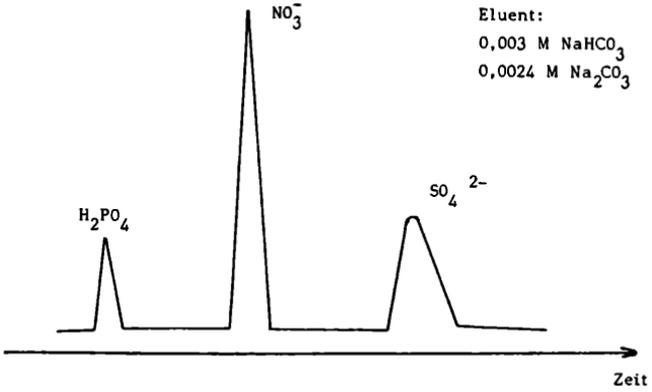


Abb. 8:

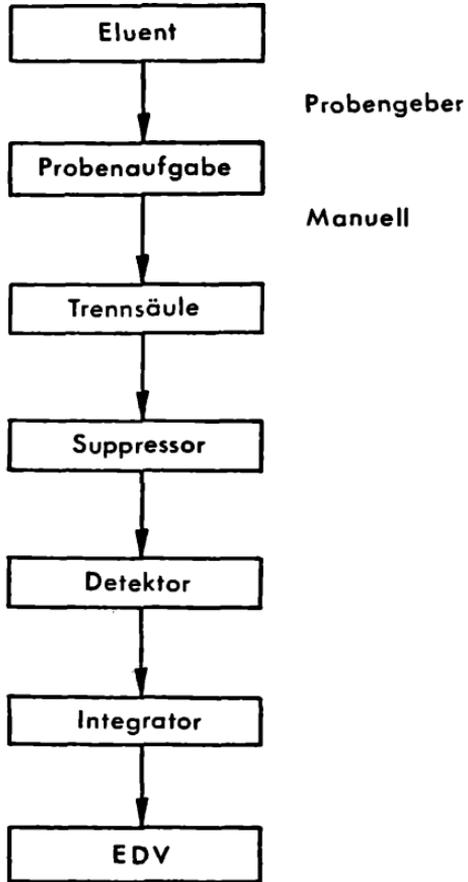


Abb. 9:

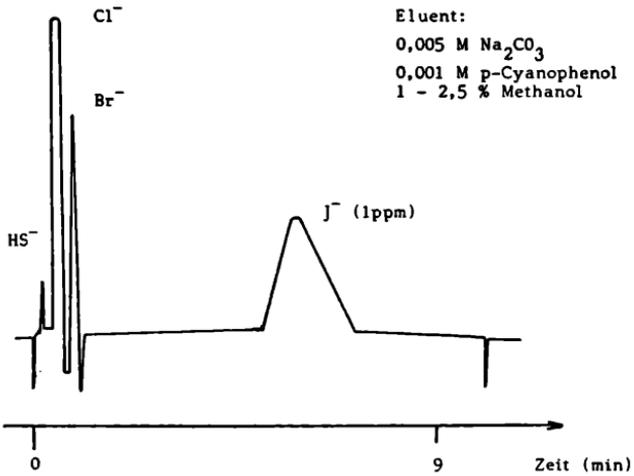
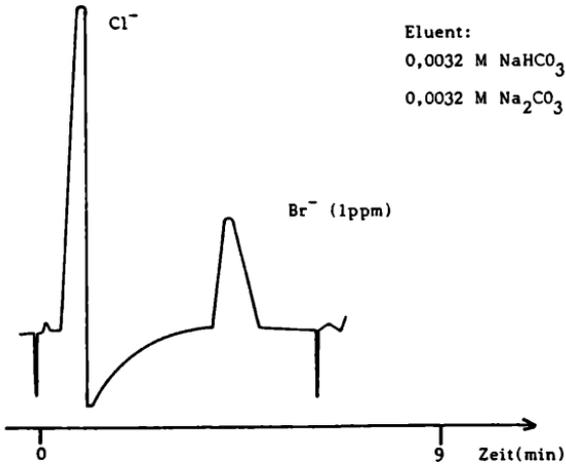
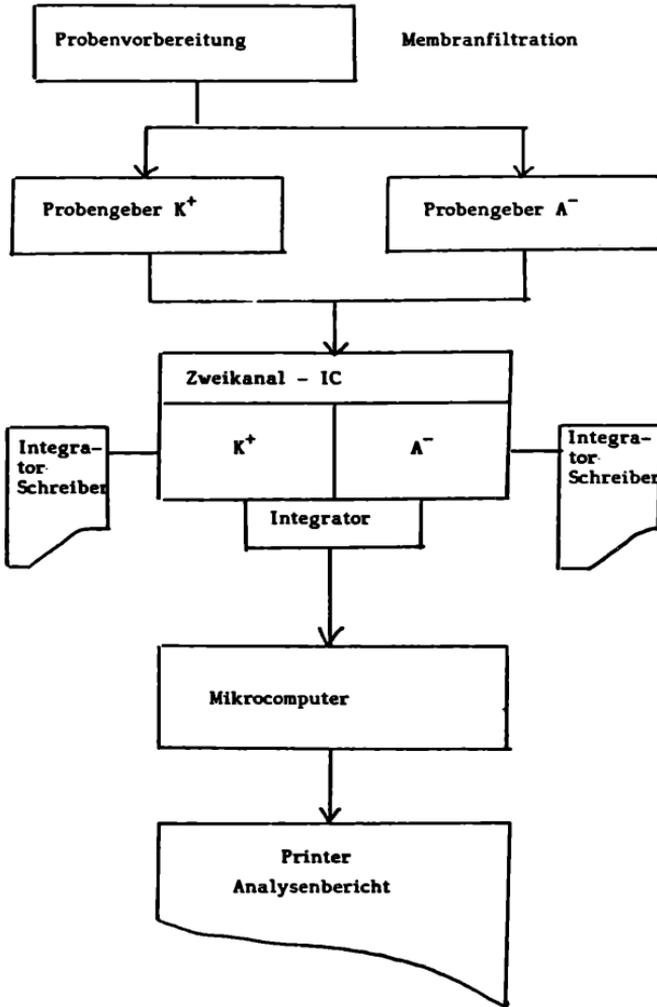


Abb. 9:

IC - SYSTEM



Literatur:

Applikationsschriften Fa. DIONEX CORP. ION CHROMATOGRAPHY
SYSTEM, Sunnyvale, USA.

Anschrift des Verfassers: Dr. Franz OLLRAM, Niederösterreichische
Umweltschutzanstalt, Südstadtzentrum 4, A-2344 M a E n z e r s -
d o r f

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Wasser und Abwasser](#)

Jahr/Year: 1984

Band/Volume: [1984](#)

Autor(en)/Author(s): Ollram F.

Artikel/Article: [Anwendung der Ionenchromatographie-Geräte in der Gewässergüteuntersuchung 211-227](#)