

Wasseraufbereitung in der Spurenanalytik

Silke Wendland

Membrapure, Gesellschaft für Membrantechnik mbH, Bodenheim, Germany, www.membrapure.de/

Das Thema Wasseraufbereitung ist ein weites, vielschichtiges Feld. Zahlreiche Anwendungsbereiche fordern unterschiedliche Wasserqualitäten und diese sind in 4 Gruppen gemäß ASTM/CAP genau definiert und unterscheiden sich in der chemisch-physikalischen Qualität, die sich durch die Leitfähigkeit, den TOC-Wert und die Keimzahl differenziert.



Angefangen bei der Nahrungs- und Genussmittelindustrie bis hin zur chemischen, kosmetischen, elektronischen, metallverarbeitenden sowie pharmazeutischen Industrie, der Kunststoffindustrie und in den Kliniken bedienen die 4 Wasserklassifikationen alle Normen.

ASTM – American Society for Testing and Materials
 ISO – International Organisation for Standardisation
 NCCLS – National Committee for Clinical Laboratory Standards
 CAP – College of American Pathologists
 EP – Europäische Pharmakopöe
 USP – US- Pharmakopäe

membraPure
 Chromatography
 Membrane Technology
 Ultrapure Water Systems

Bezeichnung	Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	TOC [$\mu\text{g}/\text{ml}$]	Keimzahl [KBE/ml]
E-Wasser Permeat	< 20	< 200	< 1000
Reinwasser VE-Wasser, Dest. ASTM Typ III CAP Typ 3	< 5	< 100	< 100
HPW ASTM Typ II CAP Typ 2 Bidest.-, Analysewasser	< 1	< 50	< 10
Reinstwasser ASTM Typ I CAP Typ 1	< 0.1	< 10	< 5

Bild 1: Einteilung der Wasserqualitäten

Die einfachste Wasseraufbereitungsstufe ist das E-Wasser (auch Permeat genannt). Es wird mit Hilfe von Ionenaustauschern, so genannten Mischbetten hergestellt und hat eine Leitfähigkeit von < 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Der TOC-Wert liegt < 200 $\mu\text{g}/\text{ml}$ und die Keimzahlen sind < 1000 KBE/ml. Eine weitaus reinere Qualität liefert uns das Reinwasser (auch VE- oder ASTM Typ III Wasser genannt).

Es wird in der Regel mittels Umkehrosiose produziert und erreicht Leitfähigkeiten $< 10 \mu\text{S/cm}$, TOC-Werte unter $100 \mu\text{g/ml}$ und Keimzahlen unter 100KBE/ml . Highly Purified Water (auch HPW oder ASTM Typ II Wasser genannt) wird durch Bidestillation oder kontinuierliche Verfahren wie Umkehrosiose und Elektrodiarese hergestellt. Es weist eine LF $< 1 \mu\text{S/cm}$, TOC $< 50 \mu\text{g/ml}$ und Keimzahlen unter 10KBE/ml auf. Die höchste Reinheitsstufe ist dann das Reinstwasser, das mit den Reinstwassersystemen hergestellt wird. Die Leitfähigkeit erreicht Werte $< 0,1 \mu\text{S/cm}$ ($18,2 \text{Megohm/cm}$), TOC-Werte $< 10 \mu\text{g/ml}$ und Keimzahlen unter 5KBE/ml .

Warum brauchen wir Reinstwasser? Reinstwasser ist ein hervorragendes Lösungsmittel. Allerdings kann es nicht lange in Flaschen oder Tanks aufbewahrt werden (wie zum Beispiel Kohlendioxid, org. Lösungsmittel). Es nimmt leicht Verunreinigungen aus der Luft oder aus den Vorratsbehältern (z.B. Ionen, sowie Siliziumoxid aus Glasflaschen oder Weichmacher aus Plastikbehältern) auf.

Die Herstellung von Reinstwasser gehört deshalb heute zu den Standardaufgaben im Labor. Dabei ist die Verwendung von Reinstwasser konstanter Qualität von entscheidender Bedeutung für eine erfolgreiche Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Mit der Entwicklung neuer, beziehungsweise immer präziser werdender Messverfahren steigt auch die Anforderung an das benötigte Reinstwasser.

Der Nutzer hat bei der Wahl der richtigen Aufbereitungsanlage einige entscheidende Punkte zu beachten. Er muss sich im Vorfeld unter anderem darüber im Klaren sein, welche Messverfahren er mit seinen Proben durchführen will.



Bild 2: Analysen und deren Anforderungen an die Wasserqualität

So ist beispielsweise in der Atomabsorptionsspektroskopie oder der industriellen Analyse keine weitere besondere Reinstwasseraufbereitung notwendig. Es reichen die Hochreinigungssäulen, welche ionische Verunreinigungen bis in den Spurenbereich entfernen. Eine zusätzliche Minimierung der organischen Spuren im Wasser erfordern hingegen Analysemethoden wie die HPLC oder IC. Hier kommt zusätzlich ein UV-System zum Tragen, welches die Mikroorganismen abtötet. Wer Zellbiologie oder Molekularbiologie betreibt, legt dazu noch Wert auf Wasser, welches frei von RNAsen und Endotoxinen ist. Dazu wird das entsprechende Reinstwassersystem mit einem Endotoxinfilter versehen.

Folgende Kriterien sind weiterhin ausschlaggebend für die richtige Wahl des idealen Reinstwassersystems:

- die Qualität des Eingangswassers
- der tägliche Verbrauch
- die Anzahl der Arbeitstage/Jahr
- und die zukünftige Kapazität der Kartuschen.

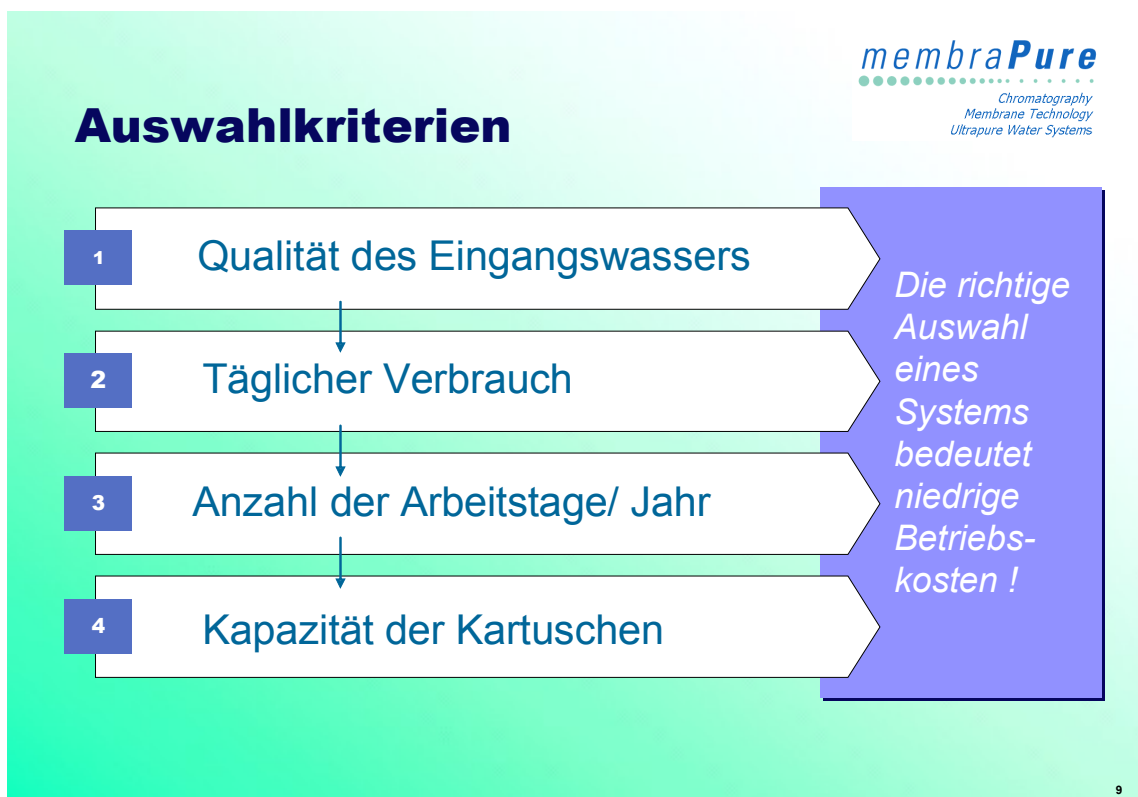


Bild 3 : Weitere Auswahlkriterien für aufbereitetes Wasser

Anhand dieser Hintergrundinformationen ist es dann möglich, ein System auszuwählen, was auch in Zukunft niedrige Betriebskosten erzeugt.

Die Spurenanalytik stellt uns vor neue Herausforderungen in der Wasseraufbereitung. Sie ist heute eine der wichtigsten Teilgebiete der Analytik. Informationsbedarf an spurenanalytischen Daten haben vor allem die Gebiete der Medizin, Biochemie, Pharmakologie und Kriminaltechnik. In den letzten Jahren erlangte die Spurenanalytik zunehmend Bedeutung in der Halbleiterindustrie, dem Umweltschutz und der Lebensmittelchemie.

Alle Analysen bewegen sich Nanogrammereich und kleiner. Hier ist in den letzten Jahren ein großer Qualitätssprung bei dieser Analytik passiert, stets genauere instrumentelle Messmethoden werden gefordert. Neue Kopplungstechniken werden entwickelt (GC, LC) und diese werden mit nachweisstarken Detektoren wie MS gekoppelt.

Hinzu kommen die zunehmend hohen Anforderungen an die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse. Kleinste Verunreinigungen zum Beispiel des Lösungsmittels Wasser würden die Messergebnisse stören. So können sich beispielsweise organische Verunreinigungen an der Oberfläche des chromatographischen Trennmediums anlagern und verschiedene Probleme bei Analysen verursachen: sogenannte Geister-Peaks, irreguläre Basislinien als Folge der Gegenwart organischer Substanzen in der mobilen Phase. Oder es kommt zu einer verringerten Empfindlichkeit, da die zu analysierende Substanz mit der org. Verunreinigungen in der mobilen Phase um die Bindung an der stationären Phase konkurriert.

Durch die Verunreinigung des chromatographischen Mediums kann es auch zu kürzeren Lebenszeiten der Säulen kommen. Einige organische Substanzen sind Nährstoffe, die das Bakteriumwachstum fördern, andere wiederum sind toxisch und hemmen das Zellwachstum.

Zum anderen gibt es auch geladene org. Substanzen, welche als Komplexbildner wirken, die die Ionenanalyse mit Flüssigkeits-Ionenchromatographie beeinträchtigen können.

Um der Spurenanalytik Rechnung zu tragen und gerade die organische Verunreinigung absolut zu minimieren, wurde das so genannte TRACE-upgrade entwickelt. Herzstück der Weiterentwicklung ist, dass alle wasserberührenden Komponenten aus PTFE und PEEK Materialien sind.

Warum PTFE und PEEK?

Polytetrafluorethylen ist ein hochkristalliner, thermoplastischer Kunststoff mit hervorragenden Gleiteigenschaften, antiadhäsiver Oberfläche und besten Isolationseigenschaften sowie der höchsten Beständigkeit gegenüber allen Lösungsmitteln. Was aber für uns am wichtigsten ist: Es ist kaum mit Wasser benetzbar und damit ideal für Reinstwasseranlagen.

Desweiteren ist in dieses upgrade eine Zahnradpumpe aus PEEK integriert. PEEK (Polyetheretherketon) ist ein teilkristalliner thermoplastischer Kunststoff. Auch mit hervorragenden Gleiteigenschaften und einer hohen chemischen Beständigkeit ausgestattet, hat er eine hohe mechanische Festigkeit unter thermischer Belastung. Der Vorteil der Zahnradpumpe gegenüber einer Membranpumpe ist die optimierte Strömungsverteilung mit wenig Toträumen. Weitere Bestandteile des upgrades sind:

1. Das MemPak Modul LS, welches im ersten Schritt anorganische Kontaminanten und im zweiten Schritt niedermolekulare organische Verbindungen entfernt.
2. Das UV-System mit 185 nm - es tötet Mikroorganismen ab und entfernt über die Photooxidation organische Kontaminanten.
3. Das MemCon UF-Modul - es sorgt für pyrogen und RNase freies Wasser mit einer Trenngrenze von 5.000 Da.
4. Der MemCap-Endfilter in einer Größe von 0,2 µm als Kontaminationsschutz.
5. Die zeitgesteuerte Rezirkulation hält das Wasser des Systems stets auf höchstem Reinheitsniveau.

Zu guter Letzt ist die Elektronik von der Wasserseite physisch getrennt, was einen zusätzlichen Sicherheitsaspekt darstellt.

Der Einbau solcher Materialien in die Geräte bewirkte, dass zum Beispiel der TOC-Wert des Wassers um ein Drittel sank und man Werte unter 4 ppb erreichte. Zum Vergleich einer Standard-Reinstwasseranlage und einer TRACE-Reinstwasseranlage wurden beide auch mittels Gaschromatographie-Massenspektroskopie (GC/MS) untersucht. (Bild 4 und 5)

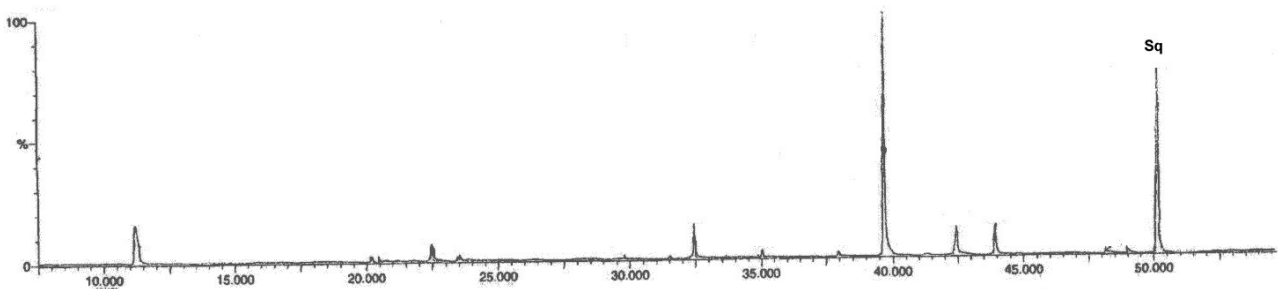


Bild 4 : Analyse des Reinstwassers (ohne TRACE-upgrade) mittels GC/MS

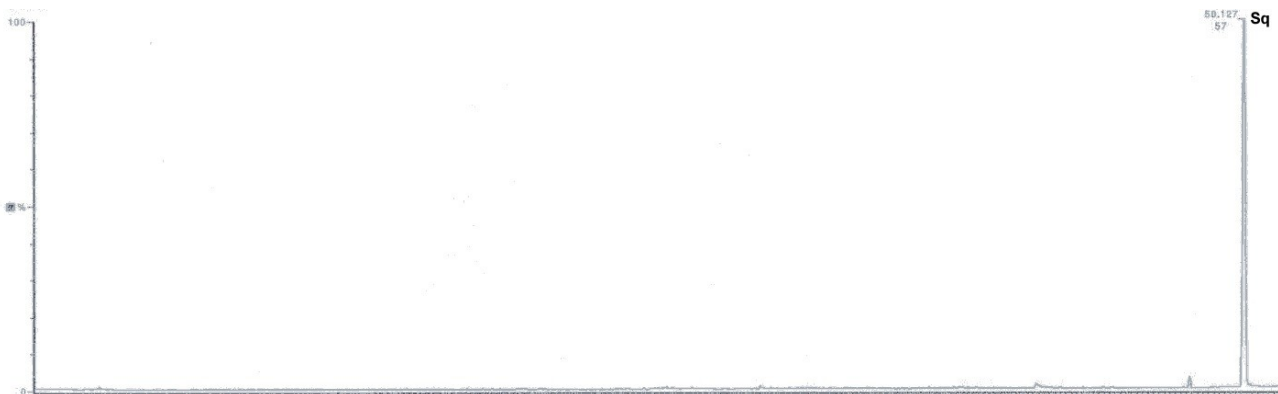


Bild 5: Analyse des Reinstwassers (mit TRACE- upgrade) mittels GC/MS

Dazu wurde Reinstwasser einer normalverschlauchten Anlage und eines TRACE-upgrades vermessen und die Proben über Festphasenextraktion angereichert. Beim ersten Chromatogramm erkennt man die Kontamination des Wassers.

Die Anlage mit der TRACE-upgrade Version zeigt dagegen ein ganz anderes Bild. Die deutlich ruhigere Basislinie hat die Reproduzierbarkeit der Messdaten stark erhöht. Andere Untersuchungen bestätigten, dass mit Hilfe des TRACE-upgrades auch Schwermetallrückstände im Reinstwasser unter der Nachweisgrenze liegen. Der Phosphatgehalt dieser speziellen Reinstwassererzeugung ist gegenüber herkömmlichen Aufbereitungen verschwindend gering.

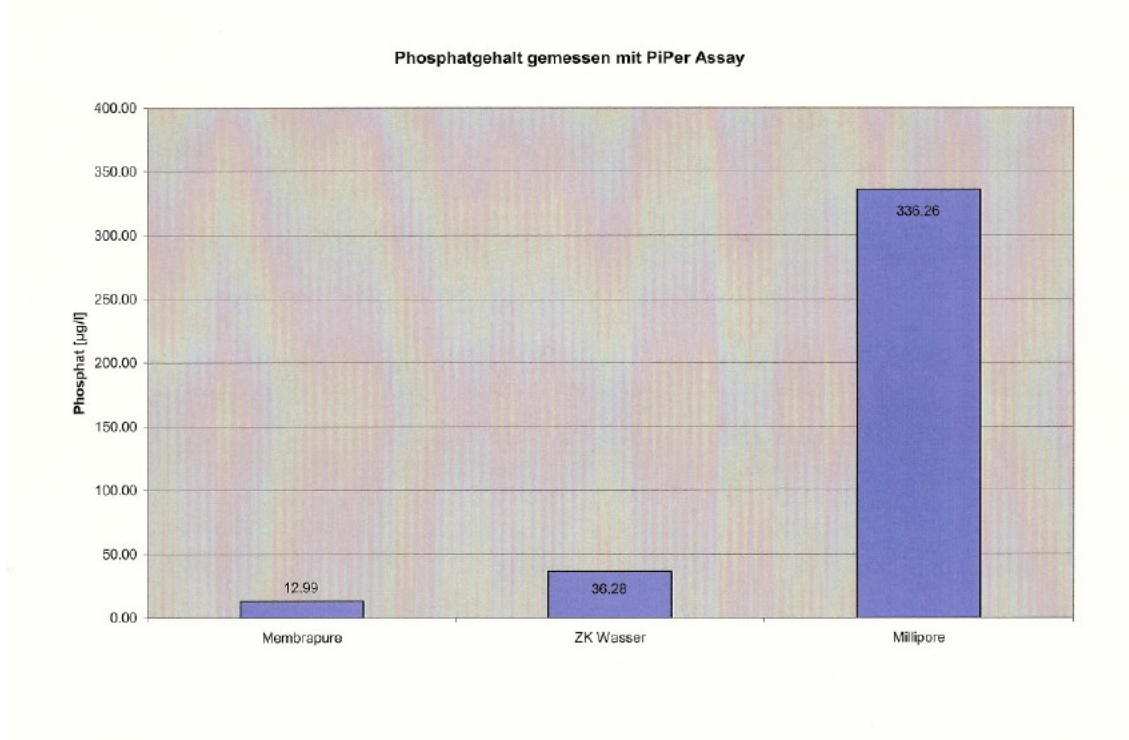


Bild 6: Untersuchung des Phosphatgehaltes in Reinstwasser als Blindprobe für die ELISA-Untersuchungen

Fazit:

Mit der Entwicklung neuer Technologien und Messmethoden steigt auch die Anforderung an das benötigte Reinstwasser. Das entwickelte TRACE-upgrade ist eine spezifische Erweiterung der Reinstwassersysteme und sehr gut auf die Anforderungen der Spurenanalytik abgestimmt. Es gewährleistet im Nanogramm-Bereich eine konstante Qualität des Wassers und eine erfolgreiche Reproduzierbarkeit der Messergebnisse.