

22 Ionenchromatographische Analyse von Gerüststoffen bei der Ecachim



Tag für Tag gelingt es der belgischen Firma Ecachim wieder aufs Neue, für verschiedenste Branchen und Industriezweige die perfekte chemische Rezeptur zu entwickeln. Intensive Forschung, jahrelange Erfahrung (über 30 Jahre!) und ein bestens ausgerüstetes Forschungslabor mit vielen Metrohm-Geräten sind der Schlüssel für Ecachims Erfolg. Dank dem äusserst vielseitigen 850 Professional IC von Metrohm ist es Ecachim gelungen, die letzte Lücke in ihrem breiten Spektrum an Analysemethoden zu schliessen.

Ecachim, der Garant für massgeschneiderte Rezepturen

Ecachim ist ein unabhängiges Forschungslabor, das sich auf die Entwicklung und Optimierung von Rezepturen für Spezialchemikalien ausgerichtet hat. Im Zentrum des Interesses stehen Detergenzien für Geschirrspülmaschinen, Reinigungsmittel für Grossküchen oder Autowaschanlagen, Öle für die metallverarbeitende Industrie, Zusatzstoffe für das Baugewerbe, Farben (beispielsweise für die Spielfeldmarkierungen im Fussball), Kosmetika und noch vieles mehr. Hätten Sie jemals gedacht, dass all diese Dinge in einem unabhängigen Forschungslabor entwickelt worden sind?

In Ecachims Industriezweig ist man sich sehr wohl bewusst, dass die Entwicklung neuer, herausragender Produkte überlebensnotwendig ist, um am Markt bestehen zu können. Oftmals wird die Schaffung einer neuen Rezeptur noch mit Magie oder gar Zauberei in Verbindung gebracht. Dies entspricht aber in keiner Weise der Realität: Jede Entwicklung beginnt mit einer intensiven Erforschung der Grundlagen und Zusammenhänge.

Wie viele Firmen, insbesondere kleinere, verfügen aber über ein eigenes, voll ausgerüstetes Labor? Die Ecachim jedenfalls besitzt ein hoch entwickeltes, mit modernsten Analysengeräten ausgestattetes Labor und selbstverständlich auch die für einen effizienten Betrieb notwendigen Mitarbeitenden mit breit gestreutem Fachwissen. Sie fertigen sowohl technische als auch wissenschaftlichen Studien an.

Basierend auf den Analysenergebnissen entwickelt das erfahrene Ecachim-Team Rezepturen, die den Kundenwünschen optimal entsprechen. Fundiertes Fachwissen, ein reichhaltiger Erfahrungsschatz und viel Enthusiasmus charakterisieren das schlagkräftige Team von Ecachim, welches zwar eher klein ist, jedoch sehr flexibel und effizient arbeitet.

Analysemethoden von Ecachim

Ecachim hat während der letzten Jahre mehrere Metrohm-Geräte erworben, nämlich verschiedene pH-Meter sowie potentiometrische und Karl-Fischer-Titratoren. Diese werden zur Bestimmung von Chlorid, Säuren, Basen, NTA, EDTA, Tensiden etc. eingesetzt. Bei der Entwicklung der massgeschneiderten Rezepturen werden überdies Geräte von diversen Herstellern eingesetzt, wie Refraktometer, Gaschromatographen, FTIR- und UV-Spektrometer, Trockenwaagen, ...

Nichtsdestotrotz wies die Analytik von Ecachim noch eine entscheidende Lücke auf, und zwar betreffend die Identifizierung und Quantifizierung der so genannten «Builder» (Aufbaustoffe, Gerüststoffe). Diese Verbindungen sind essenzielle Bestandteile von Reinigungs- und Waschmitteln. Sie reduzieren die Wasserhärte, unter-



Der Firmensitz von Ecachim befindet sich in Schoten in der Nähe der belgischen Industriestadt Antwerpen, die unweit der Nordseeküste am Fluss Schelde liegt. Antwerpen ist die zweitgrößte Stadt Belgiens und besitzt nicht nur den landesweit größten Hafen, sondern weltweit hinter Houston den zweitgrößten Industriepark im Bereich Chemie. Erdöl, Chemikalien, Erze, Stahl und Getreide gehören zu den Hauptimportgütern. Exportiert werden vor allem Erdölprodukte, Maschinen, Textilien und andere Fertigwaren.



Im gut ausgerüsteten Labor von Ecachim werden verschiedenste Analysetechniken angewendet. In der Ionenchromatographie, der Titration sowie bei den Ionenmessungen zählt man auf Metrohm.

stützen die reinigende Wirkung der Tenside und sollen eine erneute Anlagerung abgelösten Schmutzes verhindern. Ecachim interessiert sich dabei nicht nur für NTA und EDTA, welche beide titrimetrisch bestimmt werden, oder für den Phosphatgesamtgehalt, der zeitaufwändig via colorimetrische Methoden zugänglich ist. Es galt vielmehr, eine Analysenmethode zu entwickeln, welche die folgenden Spezies in einem Durchgang bestimmen kann: Silikate, NTA, EDTA, Citrate, Phosphate, kondensierte Phosphate wie Tripoly- und Pyrophosphat, Gluconat, Sulfat, Lactat, Succinat, Formiat, Phosphonate wie Nitrolotris(methylenphosphonsäure) (NTMP) und 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) (HEDP).

Gerüststoff-Analyse als Herausforderung

Im Applikationslabor von Metrohm Belgien begannen Anfangs 2000 Tests mit einem Compact-IC-Gerät. Leider waren aber sowohl die Nachweisgrenzen als auch das Trennvermögen nicht zufriedenstellend. Problematisch waren einerseits die hohe Anzahl in Lösung vorhandener Verbindungen, andererseits deren Konzentrationen von 1...25%, welche eine starke Verdünnung erforderten, um eine geeignete Messlösung zu erhalten. Für den Moment schien es, dass sich diese enorme Anzahl an Verbindungen nicht auf einer einzigen Säule auftrennen liesse.

Anfang 2007 führte Metrohm die neue Gerätelinie 850 Professional IC ein. Während einer Gerätedemonstration in den Laboren der Metrohm Belgien nahm die Produktmanagerin für Ionenchromatographie Danny De Clerck nochmals die Herausforderung von Ecachim an, alle oben erwähnten Verbindungen in einem Lauf zu trennen. Nach einigem Kopfzerbrechen und einer Reihe von Tests stellte sich heraus, dass sich die Probe auf einer Säule mittels Gradientenelution mit Nachsäulenderivatisierung (PCR = Post Column

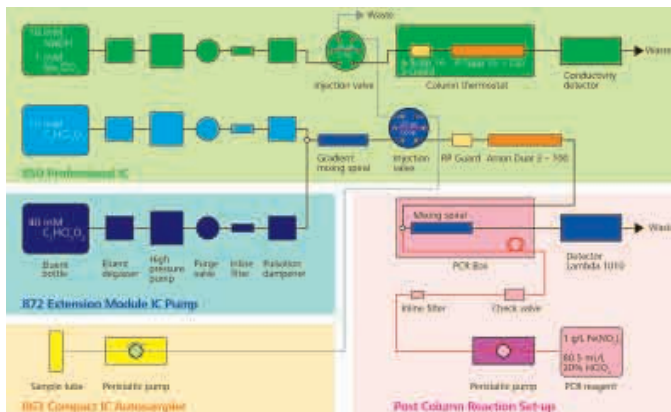


Erik Callebaut, Frank Callebaut, Danny De Clerck (Metrohm Belgien) und Anita Meynendonckx (v.l.n.r.) vor dem Metrohm-Ionenchromatographen zur Bestimmung von Gerüststoffen.

Reaction) und UV-Detektion trennen liess. Die Auftrennung der Silikate erfolgt dabei zeitgleich auf einer zweiten Säule mittels isokratischer Elution und Leitfähigkeitsdetektion ohne Suppression. Durch die Einführung des 872 Extension Module IC Pump (erweitert einen 850 Professional IC um eine weitere Hochdruckpumpe) und des 863 Compact IC Autosampler konnte Metrohm Belgien Anfang 2008 der Firma Ecachim ein Gesamtpaket offerieren, das der gestellten Aufgabe völlig gerecht wurde.

Viele Gründe sprechen für Metrohm

Als Erik Callebaut, der Firmengründer von Ecachim, 1978 mit einem ganz kleinen Forschungslabor begann für Produzenten von Reinigungsmitteln und Kosmetika auf Auftragsbasis zu arbeiten, standen ihm beschränkte finanzielle Mittel zur Verfügung. So erwarb er zum Beispiel einen gebrauchten Metrohm E 415 Multi Dosimat. Obwohl dieser schon recht alt war, konnte Frank Hubrechts von der damaligen Vertriebsfirma für Metrohm-Geräte in Belgien, Pleuger, immer noch Ersatzteile liefern.



Schematische Darstellung des Metrohm-Systems zur ionenchromatographischen Bestimmung von Gerüststoffen.

Zehn Jahre später, als Ecachim einen Karl-Fischer-Titrator benötigte, erinnerte man sich an die ausgezeichnete Unterstützung durch Metrohm und beschloss, einen 701 KF Titrimo zu kaufen. Als Metrohm 1998 die Tensid-Elektroden einführte, wurden diese zusammen mit einem 758 KFD Titrimo (beherrscht auch pH-Messung und potentiometrische Endpunkt-Titration) erworben. Kurz darauf wurden auch noch ein 756 KF Coulometer sowie zwei 685 Dosimaten beschafft. Mittlerweile ist Metrohm Belgien schon seit mehr als 30 Jahren der Hauptlieferant von Ecachim und wird wegen der zuverlässigen Produkte sowie dem engagierten Support sehr geschätzt. Somit ist es wenig überraschend, dass Ecachim auch bei der ionenchromatographischen Analyse von Gerüststoffen auf Metrohm-Geräte vertraut.

Die ionenchromatographische Bestimmung von Gerüststoffen im Detail

Nachfolgend werden die Methode und das ionenchromatographische Analysensystem zur ionenchromatographischen Identifizierung und Quantifizierung der Gerüststoffe detailliert vorgestellt. Der 850 Professional IC wurde mit folgenden Komponenten ausgestattet und erweitert:

- 850 Professional IC für Hochdruckgradienten ohne chemische Suppression
- 872 Extension Module IC Pump
- Lambda 1010 UV/VIS Detektor
- 833 IC Liquid Handling Pump Unit
- Post column reactor (6.2836.000)
- 863 Compact IC Autosampler
- 771 IC Compact Interface
- Remote Box



Der 850 Professional IC ist mit einem Säulenofen ausgestattet, der zwei Trennsäulen mitsamt Vorsäule aufnehmen kann. Eine weitere Trennsäule kann ausserhalb des Ofens bei Raumtemperatur betrieben werden.

Das analoge Messsignal vom UV/VIS-Detektor wird vom 771 IC Compact Interface umgewandelt und als digitalisiertes Signal an MagIC Net™ weitergeleitet. Die Remote Box wird zur Steuerung der 833 IC Liquid Handling Pump Unit (Peristaltikpumpe) benötigt, welche das PCR-Reagenz zudosiert. Durch die Verwendung eines Probenwechslers lassen sich die Analysen vollständig automatisieren.

Auftrennung der Gerüststoffe (ohne Berücksichtigung der Silikate)

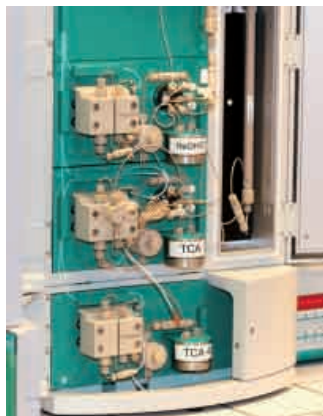
Mit Hilfe der Hochdruck-Gradientenelution mit anschliessender Nachsäulenderivatisierung und UV-Detektion können bis auf die Silikate alle Verbindungen ionenchromatographisch getrennt werden: NTA, EDTA, Citrat, Phosphat, Tripolyphosphat, Pyrophosphat, Gluconat, Sulfat, Lactat, Succinat, Formiat, Phosphonate. Die Silikate stehen nicht im Mittelpunkt dieser Trennung und werden wie weiter unten beschrieben separat aufgetrennt. Diese erste Bestimmung erfolgte mit folgenden Lösungen und Parametern:

Lösungen

- Eluent A: 1 mmol/L Trichloressigsäure ($C_2HCl_3O_2$)
- Eluent B: 40 mmol/L Trichloressigsäure ($C_2HCl_3O_2$)
- PCR-Reagens: 1 g/L $Fe(NO_3)_3$ in 80.5 mL/L Perchlorsäure ($HClO_4$)

Parameter

- Fluss: 0.9 mL/min
- Loop: 20 μ L
- Säulenthmostat: ausgeschaltet
- Trennsäule: Metrosep Anion Dual 3 – 100
- Vorsäule: Metrosep RP Guard



Detailansicht des «Flow Path» mit dem 850 Professional IC für Hochdruckgradienten ohne chemische Suppression (oben) und dem 872 Extension Module IC Pump (unten).

Frank Callebaut bestückt den Probenwechsler mit einer neuen Probe. Dank dem 863 Compact IC Autosampler lässt sich die Anlage vollständig automatisiert betreiben und so ein hoher Probendurchsatz erreichen.

Die Trennung erfolgte auf einer Trennsäule des Typs Metrosep Anion Dual 3 – 100 unter Anwendung eines Hochdruckgradienten mit zunehmender Konzentration an Trichloressigsäure zur Beschleunigung der Elution. Für die erfolgreiche Trennung einer so grossen Anzahl an Verbindungen ist die Gradientenelution unabdingbar. Nach der chromatographischen Trennung wurde das PCR-Reagens über den PCR-Reaktor zugegeben und die einzelnen Substanzen mittels UV-Detektion bestimmt. Diese Art der Detektion verhindert Störungen durch andere in der Probe vorhandene Anionen.

Auftrennung der Silikate

Die Silikate wurden zeitgleich auf einer Trennsäule Metrosep A Supp 16 – 250 im selben Ionenchromatographen durch isokratische Elution getrennt und mit Leitfähigkeitsdetektion ohne Suppression bestimmt. Die Trennung wurde mit folgendem Eluent und unten stehenden Parametern durchgeführt:

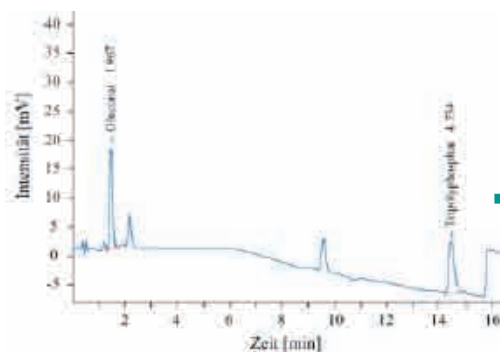
Lösungen

- Eluent: 10 mmol/L NaOH / 1 mmol/L Na₂CO₃

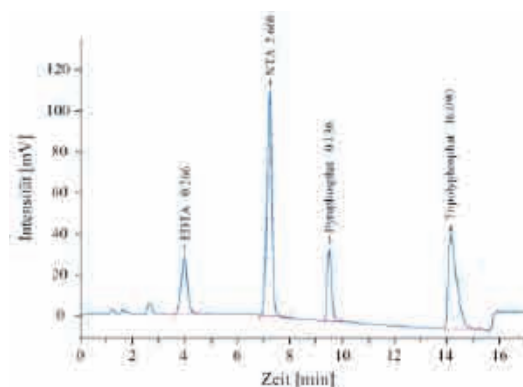
Parameter

- Fluss: 0.8 mL/min
- Loop: 20 µL
- Säulenthermostat: eingestellt auf 70 °C
- Trennsäule: Metrosep A Supp 16 – 250
- Vorsäule: Metrosep A Supp 16 – Guard

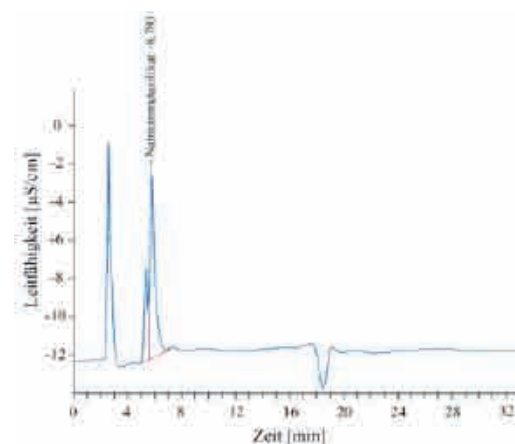
Mit einer Säulentemperatur von 70 °C kann die Trennung zwischen den Silikaten und Gluconat optimiert werden. Mit dem flexiblen 850 Professional IC von Metrohm ist es erstmals gelungen, die letzte Lücke in der Analytik von Ecachim zu schliessen: Mit dem vollständig automatisierten System lassen sich in einem Schritt zahlreiche Gerüststoffe bestimmen.



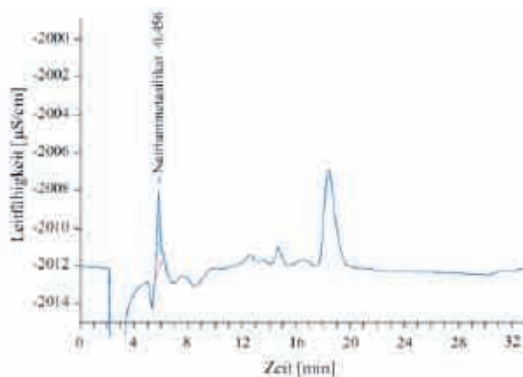
Chromatogramm der Probe A mit Bestimmung von Gluconat und Tripolyphosphat mittels Nachsäulenderivatisierung und UV-Detektion.



Chromatogramm der Probe B mit Bestimmung von EDTA, NTA, Pyrophosphat und Tripolyphosphat mittels Nachsäulenderivatisierung und UV-Detektion.



Chromatogramm der Probe A zur Trennung der Silikate und Bestimmung von Natriummetasulfat mittels Leitfähigkeitsdetektion ohne Suppression.



Chromatogramm der Probe B zur Trennung der Silikate und Bestimmung von Natriummetasulfat mittels Leitfähigkeitsdetektion ohne Suppression.