

Abschlussbericht

an die

Max-Buchner-Forschungstiftung

für den Zeitraum 2003-2005

Einsatzmöglichkeiten der AF⁴/ICP-MS - Kopplung zur Charakterisierung von Kolloidsuspensionen und Kolloid-Metall-Wechselwirkungen in der Prozesstechnik

Kennziffer 2377

Projektleiter: Prof. Dr. Dr. habil. Fritz H. Frimmel

Projektbearbeiter: Dipl.-Ing. George Metreveli

Engler-Bunte-Institut, Lehrstuhl für Wasserchemie, Universität Karlsruhe (TH)

Engler-Bunte-Ring-1, D-76131 Karlsruhe

Abstract

Im Rahmen dieses Projekts wurden Laponitkolloide und Laponit-Metall-Wechselwirkungen mit Hilfe der AF⁴/ICP-MS-Kopplung untersucht. Es wurde eine Agglomeration von Laponitteilchen mit abnehmendem pH-Wert festgestellt. Die aufgenommenen Fraktogramme und die hohen Wiederfindungen deuten auf eine gute Sorbierbarkeit von Cu-, Pb- und Zn-Spezies an der Laponitoberfläche hin. Die AF⁴/ICP-MS-Kopplung erwies sich als leistungsfähiges Multielementverfahren für die qualitative und quantitative Charakterisierung der in der Prozesstechnik vorkommenden kolloidalen Systeme.

Einleitung

Die zunehmende Verwendung von Nanopartikeln und Kolloiddispersionen in verschiedenen Bereichen wie beispielsweise in der Medizin, Elektronik, Lebensmittelindustrie, Pharmaindustrie oder im Maschinenbau erfordert den Einsatz von modernen, präzisen und leistungsfähigen Analysemethoden für die Kolloidcharakterisierung. Dabei ist es besonders wichtig, die Kolloide nicht nur qualitativ zu erfassen, sondern auch die an deren Oberflächen adsorbierten bzw. gebundenen Elementspezies zu identifizieren und zu quantifizieren. Diese Spezies können an den Kolloidoberflächen als Verunreinigungen vorkommen oder gezielt für die Verbesserung der Oberflächeneigenschaften und -struktur dienen. Gelangen die kolloidalen Partikel in den natürlichen Wasserkreislauf (Vorfluter, Fluss, Grundwasser), werden sie zu potenziellen Trägermaterialien für verschiedene Schadstoffe (Schwermetalle, organische Mikroverunreinigungen) [Grolimund et al. 1996].

In der vorliegenden Arbeit wurde als Modellkolloid Laponit, ein synthetisch hergestelltes Schichtsilikat, ausgewählt. Laponit wird großtechnisch bei vielen Produkten, wie Pigmenten, Lacken, Düngemitteln, Körperpflegemitteln, Reinigungsmitteln oder Kinderspielzeug eingesetzt. Außerdem haben Laponitteilchen ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften wie viele natürliche Kolloide (Smectit, Illit, Vermiculit). Die Untersuchung wohldefinierter Modellsysteme ist nützlich für das Verständnis der komplexen, meist nur unvollständig definierbaren Realsysteme. Besonders günstig ist die Situation, wenn, wie im vorliegenden Fall, praxisrelevante Modellstoffe bearbeitet werden.

Die Charakterisierung der Laponitteilchen und Laponit-Metall-Wechselwirkungen erfolgte über eine Kopplung der asymmetrischen Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung (AF⁴) mit einem Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS). Diese analytische Methode ermöglicht nicht nur die Fraktionierung der Kolloide nach dem hydrodynamischen Durchmesser und die Aufnahme von Partikelgrößenverteilungskurven, sondern auch die Bestimmung der in den Kolloidfraktionen enthaltenen und an ihren Oberflächen angelagerten Elementspezies.

Materialien und Methoden

In den durchgeführten AF⁴-Messungen wurde als Eluent eine NaCl-Lösung mit einer Konzentration von 1 mmol/L eingesetzt. Die Kolloide wurden mit einem UV-Detektor bei der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm detektiert. Für die Herstellung der Kolloiddispersionen wurde Laponit RD (Firma Laporte) verwendet. Laponite bestehen aus plättchenförmigen Partikeln, die einen Durchmesser von 25 nm und eine Dicke von 0,92 nm aufweisen. Als Folge der partiellen Substitution der Mg²⁺ Ionen durch Li⁺ Ionen in der oktaedrischen Schicht bekommt die Laponitoberfläche eine negative Ladung. Die Seitenoberfläche hat in Abhängigkeit vom pH-Wert wenig negative oder positive Ladungen [Tawari et al. 2001]. Die Laponitkonzentration betrug in den Proben 200 mg/L. Außerdem enthielten alle Injektionslösungen NaCl mit einer Konzentration von 1 mmol/L.

Die Bestimmung der in den Laponitfraktionen enthaltenen und an den Laponitoberflächen angelagerten Elementspezies erfolgte durch die Kopplung der AF⁴-Anlage mit einem Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS, ELAN 6000, Perkin Elmer). Um die Änderung des Detektorsignals des Massenspektrometers zu kontrollieren, wurde ein interner Standard (20 µg/L Rh, In, Ir) zudosiert. Für die Untersuchung der Kolloid-Metall-Wechselwirkungen wurden schwermetallhaltige Laponitdispersionen angesetzt. Es wurden die prozessrelevanten Metalle Cu, Zn und Pb untersucht. Für die Herstellung der Metalllösungen wurden die Chloride der entsprechenden Schwermetalle (Merck) verwendet. Die Konzentration der Schwermetalle betrug in allen Proben je 10 µmol/L. Sowohl in den Eluenten als auch in den Injektionslösungen wurden pH-Werte von 5 und 7 eingestellt. Die Laponitpartikel wurden nach dem Verlassen des AF⁴-Kanals über die UV-, Mg- und Si-Signale detektiert. Mg und Si sind die Hauptbestandteile des Laponits. Zur Bestimmung der Wiederfindungen dienten Bypassinjektionen. Dazu wurden die Injektionslösungen verdünnt (Faktor 1:10). Für die Untersuchung des Aggregationsverhaltens der Laponitkolloide wurden die AF⁴-Messungen und Partikelgrößenbestimmungen durch dynamische Lichtstreuung (Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments) parallel durchgeführt.

Methodenentwicklung und Optimierung der Trennbedingungen

Zur Optimierung der Trennung im AF⁴-Kanal wurden Laponitkolloide mit den unterschiedlichen Fraktionierungsmethoden charakterisiert. Um den Voidpeak vom Kolloidpeak zu trennen, wurde das Querflussprofil variiert. Damit konnte auch die Genauigkeit der Messungen verbessert werden. Der Voidpeak tritt in den ersten Minuten der Fraktionierung auf und entspricht dem Totvolumen des Kanals. Abbildung 1 zeigt den Einfluss des Querflussprofils auf die Verschiebung der Elutionszeit der Kolloide.

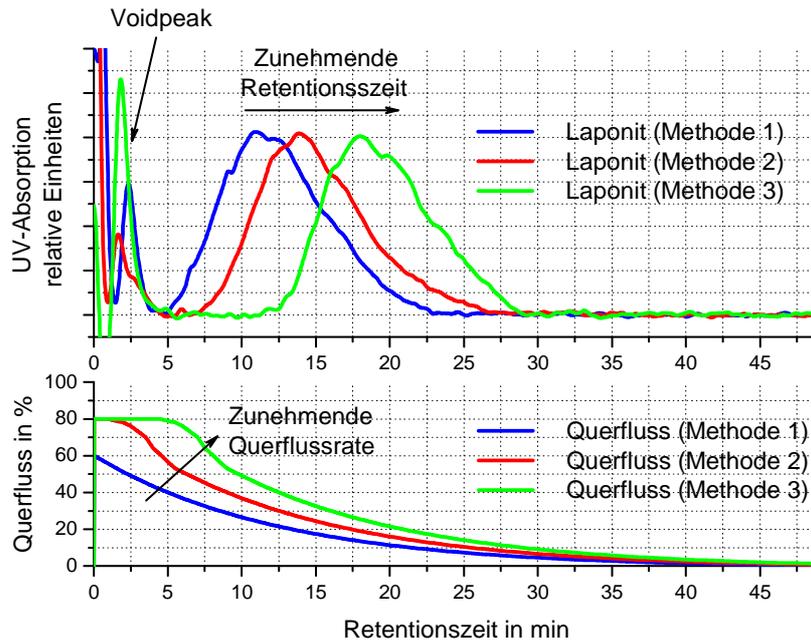


Abb. 1: Einfluss des Querflussprofils auf die Elutionszeit von Laponit

Methode 3 eignet sich am besten für die Fraktionierung der Laponitkolloide. In den ersten vier Minuten laufen 80 % des Eluents durch die Membran. Um die Elution der Kolloide zu beschleunigen, wurde für den weiteren Verlauf des Querflusses ein exponentiell abfallendes Profil eingestellt. Diese Methode zeigte eine bessere Trennung des Laponitpeaks vom Voidpeak und wurde in allen Experimenten verwendet. Die weiteren Parameter dieser Fraktionierungsmethode sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Trennbedingungen bei der AF⁴-Fraktionierung.

<i>Parameter</i>	<i>Wert</i>
Spülzeit	300 s
Injektionszeit	200 s
Injektionsfluss	0,1 mL/min
Laminarfluss bei der Injektion	1,8 mL/min
Fokussierungszeit	60 s
Laminarfluss bei der Fokussierung	1,8 mL/min
Laminarfluss am Kanalausgang	0,3 mL/min
Kanalhöhe	350 µm
Injektionsvolumen	100 µL
Membran-Trenngrenze	300 Da

Kalibrierung des AF⁴-Kanals

Für die Kalibrierung des AF⁴-Kanals wurden monodisperse Partikel mit einem Durchmesser von 20, 60, 102, 220 und 486 nm verwendet (Nanosphere, Duke Scientific Corporation). Die Kalibriergerade wurde durch die doppelt logarithmische Auftragung des Partikeldurchmessers gegen den Diffusionskoeffizienten ermittelt (Abbildung 2). Die Diffusionskoeffizienten wurden mit Hilfe der folgenden Gleichung berechnet:

$$D = \frac{t^0 \cdot w^2 \cdot \dot{V}_C}{6 \cdot V^0 \cdot t_R}$$

Dabei ist t^0 die Totzeit, w die Kanaldicke, \dot{V}_C der Querfluss-Volumenstrom und V^0 das Totvolumen. Für die Bestimmung der Totzeit (t^0) wurde folgende Gleichung verwendet [Litzen et al. 1991]:

$$t^0 = \frac{V^0}{\dot{V}_C} \cdot \ln \left\{ 1 + \frac{\dot{V}_C}{\dot{V}_{out}} \cdot \left[1 - \frac{w \cdot \left(b_0 \cdot z' - \frac{(b_0 - b_L)}{2 \cdot L} \cdot z'^2 - y \right)}{V^0} \right] \right\}$$

Dabei ist \dot{V}_{out} der Volumenstrom am Kanalausgang, b_0 die Kanalbreite am Kanaleingang, b_L die Kanalbreite am Kanalausgang, z' der Abstand zwischen dem Kanaleingang und dem Fokussierungspunkt, L die Kanallänge und y die Verringerung der Kanalfäche durch Verengung am Kanaleingang.

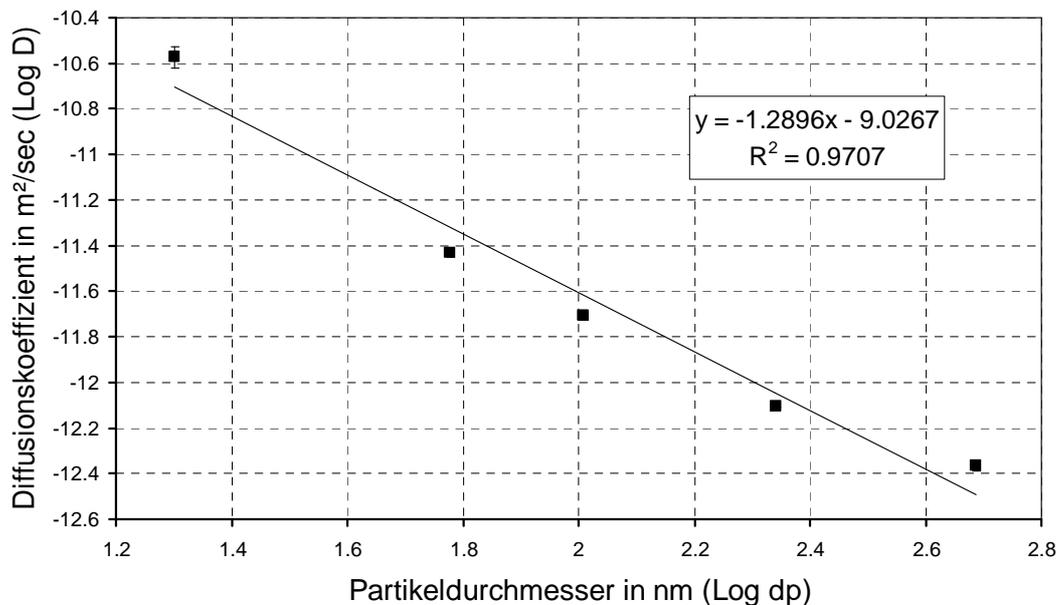


Abb. 2: Kalibriergerade für die asymmetrische Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung

Ergebnisse und Diskussion

Agglomeration von Laponitkolloiden

Abbildung 3 (a) zeigt die Partikelgrößenverteilungskurven für die Laponitpartikel bei den pH-Werten von 9,5, 7 und 5. Diese Kurven sind mit Hilfe der AF⁴-Messungen aufgenommen. Für die Laponitkolloide wurde ein Maximum bei 30 nm für den pH-Wert von 9,5 ermittelt. Das entspricht ungefähr den Herstellerangaben ($d_p=25$ nm). Bei dieser Probe handelt es sich um die Laponitprobe ohne pH-Einstellung. Der pH-Wert von ca. 9,5 stellt sich direkt nach dem Dispergieren der Laponitpartikeln ein. Die Partikelgröße zeigte eine deutliche pH-Abhängigkeit und nahm mit abnehmendem pH-Wert zu. Bei den pH-Werten von 7 und 5 wurden für die Laponitkolloide Partikeldurchmesser von 48 nm und 80 nm ermittelt. Das weist auf Agglomerationsprozesse von Laponitteilchen hin. Mit abnehmenden pH-Werten wird die Oberfläche der Laponitpartikel mehr protoniert. Dadurch werden die negativen Oberflächenladungen neutralisiert, was zur Verstärkung der Anziehungskräfte zwischen einzelnen Teilchen führt. Die Partikelgrößenmessungen durch dynamische Lichtstreuung zeigten ähnliche Ergebnisse wie die AF⁴-Experimente (Abbildung 3 (b)).

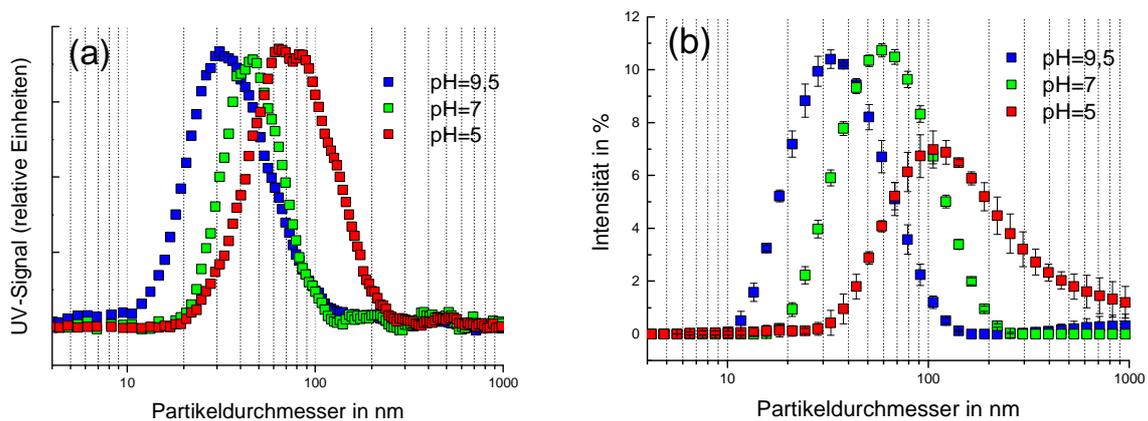


Abb. 3: Partikelgrößenverteilungen von Laponitteilchen ((a): AF⁴-Messung, (b): dynamische Lichtstreuung).

Wechselwirkung von Schwermetallen mit Laponitkolloiden

Mittels AF⁴/ICP-MS-Kopplung wurden die Laponitkolloide ohne Metallzugabe (Abbildung 4 (a)) und mit den Metalldotierungen untersucht (Abbildung 4 (b), (c), (d)). Die Ergebnisse der Kopplungsexperimente zeigten für die Laponitteilchen eine gute Übereinstimmung der von unterschiedlichen Detektoren aufgenommenen Fraktogramme. Sowohl UV- als auch die Mg- und Si-Signale weisen einen ähnlichen Verlauf auf. Für die Proben mit den Metalldotierungen wurde jeweils eine Fraktion erhalten, in der die entsprechenden Schwermetalle vorlagen. Aus der Abbildung 4 (b) ist gut zu erkennen, dass beim pH-Wert von 7 die Retentionszeit vom Kupfer (17,0 min) mit der Retentionszeit des Laponits (17,1 min) übereinstimmt. Das weist auf

die Adsorption vom Kupfer an der Laponitoberfläche hin. Die anderen Schwermetalle (Pb, Zn) zeigten auch ein ähnliches Verhalten wie Kupfer und waren ebenfalls gleichmäßig an den Laponitfraktionen verteilt (Abbildung 4 (c) und (d)). Beim pH-Wert von 5 wurde auch jeweils eine Schwermetallfraktion detektiert. Sowohl Laponitkolloide als auch die Schwermetalle eluierten gleichzeitig, aber wegen der Aggregation etwas später als bei pH=7.

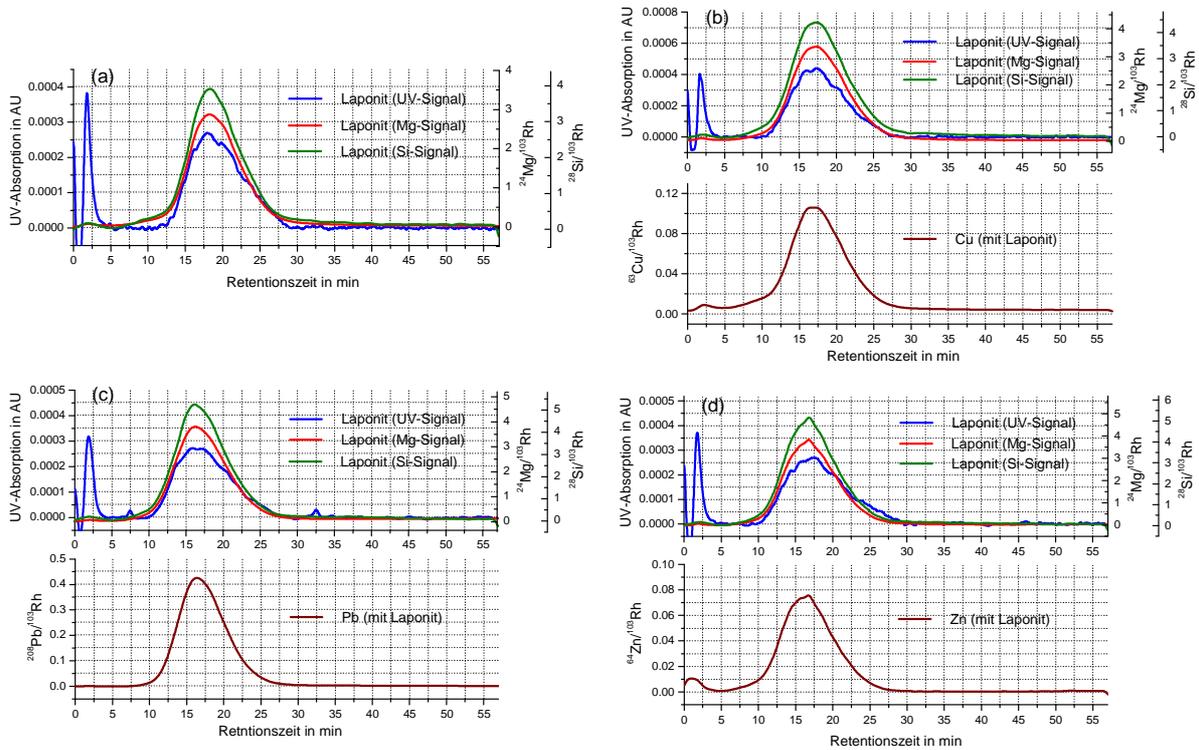


Abb. 4: Fraktogramme der AF⁴/ICP-MS-Kopplung: (a) Laponit ohne Schwermetall, (b) kupfer-, (c) blei- und (d) zinkhaltige Laponitproben (pH=7).

Für diese Experimente wurden die Wiederfindungen der Kolloide und Schwermetalle berechnet (Abbildung 5). Die Wiederfindungen für Laponit wurden sowohl aus UV-, als auch aus Mg- und Si-Signal bestimmt. Während bei pH=7 die Wiederfindungen für Laponit hohe Werte zeigten (68 % - 95 %), waren die bei pH=5 relativ niedrig (45 % - 65 %). Die Abnahme der Laponitwiederfindungen mit abnehmendem pH-Wert kann man durch die Löslichkeit der Laponitteilchen bei niedrigen pH-Werten erklären [Thompson et al. 1992]. Bei pH=7 wurden für alle Schwermetalle hohe Wiederfindungen ermittelt (zwischen 85 % - 90 %). Das weist auf eine gute Sorbierbarkeit von Cu-, Zn- und Pb-Spezies auf den Laponitkolloiden hin. Während Pb bei pH=5 noch hohe Wiederfindung zeigte, sind die Wiederfindungen für Cu und Zn zurückgegangen. Nach der Neutralisierung der negativen Oberflächenladungen bei niedrigen pH-Werten sind die Anziehungskräfte zwischen den Laponitteilchen und Metallen relativ schwach und die Adsorption nimmt ab.

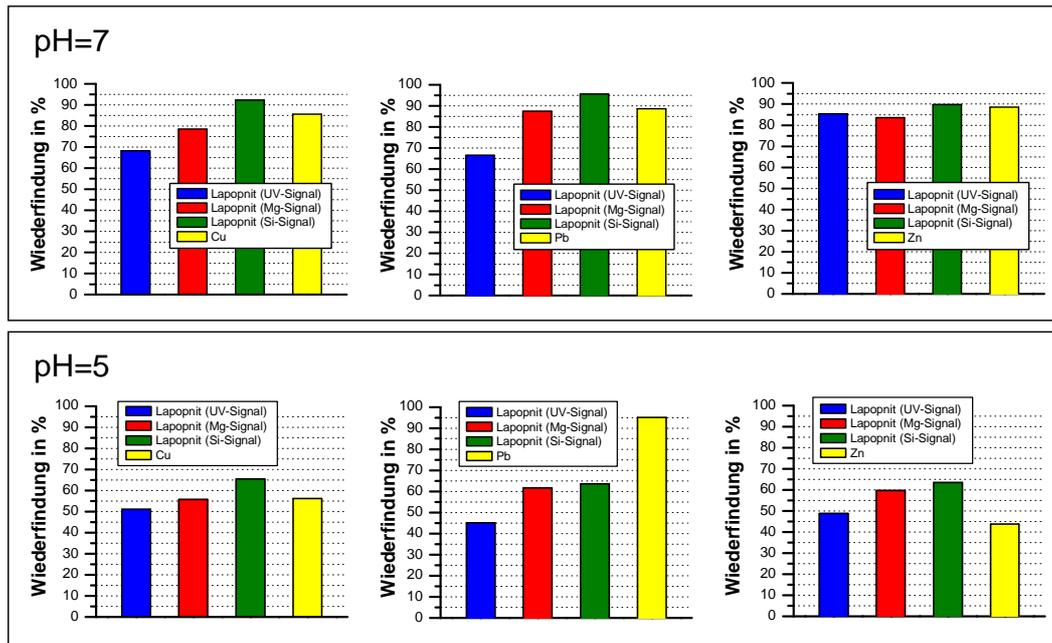


Abb. 5: Wiederfindungen von Laponit und Schwermetallen bei den pH-Werten von 7 und 5.

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Laponitkolloide und Laponit-Metall-Wechselwirkungen mit Hilfe einer Kopplung der asymmetrischen Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung (AF⁴) mit einem Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) untersucht. Die Kopplungstechnik wurde optimiert und eine Methode für die Fraktionierung der Laponitkolloide entwickelt. Die Ergebnisse der Experimente zeigen für Laponitkolloide eine gute Übereinstimmung des in den AF⁴/ICP-MS-Messungen ermittelten Partikeldurchmessers mit den Herstellerangaben. Es wurde eine Agglomeration von Laponitteilchen mit abnehmendem pH-Wert festgestellt. Die aufgenommenen Fraktogramme und hohe Wiederfindungen der Schwermetalle deuten auf die gute Sorbierbarkeit von Cu-, Pb- und Zn-Spezies an der Laponitoberfläche bei pH=7 hin. Während Pb bei pH=5 noch fast vollständig an der Laponitoberfläche adsorbiert vorlag, zeigten Cu- und Zn-Ionen relativ schwache Sorption. Die erzielten Ergebnisse lassen erkennen, dass die AF⁴/ICP-MS-Kopplung als leistungsfähiges Multielementverfahren für die qualitative und quantitative Charakterisierung der in der Prozesstechnik vorkommenden kolloidalen Systeme erfolgreich eingesetzt werden kann.

Danksagung

Die Autoren danken der Max-Buchner-Forschungstiftung (MBFSt) für die finanzielle Unterstützung im Rahmen eines Forschungsstipendiums sowie Herrn Reinhard Sembritzki für die Unterstützung bei den ICP-MS-Messungen.

Literatur

Grolimund, D., Borkovec, M., Barmettler, K., Sticher, H.: Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: a laboratory column study. *Environ. Sci. Technol.* 30, 3118-3123 (1996).

Tawari, S. L., Koch, D. L., Cohen, C.: Electrical double-layer effects on the brownian diffusivity and aggregation rate of laponite clay particles. *Journal of Colloid and Interface Science* 240, 54-66 (2001).

Litzen, A., Wahlund, K.-G.: Zone Broadening and Dilution in Rectangular and Trapezoidal Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation Channels. *Anal. Chem.* 63, 1001-1007 (1991).

Thompson, D. W., Butterworth, J. T.: The nature of laponite and its aqueous dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science* 151, 236-243 (1992).

Poster

Metreveli, G., Frimmel, F. H.: Charakterisierung von Laponit-Kolloiden und Laponit-Metall-Wechselwirkungen mittels AF⁴/ICP-MS-Kopplung. 71. Jahrestagung der Wasserchemischen gesellschaft (Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Bad Mergentheim, 2005