

Methoden des Zentrallabors im BLfD

Teil 5: Ionenchromatographie

Mit der Ionenchromatographie (kurz: IC) steht dem Zentrallabor des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege eine analytische Standardmethode zur Verfügung, die zwar nicht mobil einsetzbar, gerade jedoch für die Quantifizierung im Bereich der Spurenanalytik unentbehrlich ist. Es handelt sich gewissermaßen um ein „Arbeitspferd“ für die Untersuchung wässriger Systeme, welches vor allem in der Trinkwasser- und Umweltanalytik eingesetzt wird und auch in materialkundliche Labors Einzug gehalten hat.

Der an den naturwissenschaftlichen Grundlagen und der Funktionsweise dieses Verfahrens weniger interessierte Leser mag sich gleich dem Abschnitt zu den praktischen Einsatzmöglichkeiten der IC zuwenden, welche am Beispiel von Untersuchungen am Passauer Dom am Ende dieses Artikels dargestellt sind.

Allgemeiner und naturwissenschaftlicher Hintergrund: Der Ionenaustausch

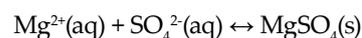
„Und Mose ließ Israel vom Schilfmeer aufbrechen, und sie zogen aus in die Wüste Sur; und sie wanderten drei Tage in der Wüste und fanden kein Wasser. Und sie kamen nach Mara; aber sie konnten das Wasser von Mara nicht trinken, denn es war bitter: darum gab man ihm den Namen Mara. Und das Volk murrte wider Mose und sprach: Was sollen wir trinken? Und er schrie zu dem Herrn, und der Herr wies ihm ein Holz; und er warf es in das Wasser, und das Wasser wurde süß.“ [2. Mose 15, 22–25]

Diese Passage des biblischen Auszugs Israels aus Ägypten liefert den wohl frühesten Hinweis auf die Ionenaustauschfähigkeit eines Stoffes, welche – neben anderen möglichen chemischen Prozessen – ursächlich für die plötzliche Genießbarkeit des Wassers gewesen sein könnte (man verzeihe bitte die Ein-

schränkung der Möglichkeiten auf die Naturwissenschaften). Die Ionenaustauschfähigkeit – im konkreten Fall eines Holzstücks – liegt als Grundprinzip der IC zugrunde und soll hier am Beispiel von Magnesiumsulfat (MgSO_4) und Cellulose erläutert werden. Man darf voraussetzen, dass einerseits MgSO_4 als Bestandteil von Kalisalzvorkommen in Wüstengebieten und andererseits Cellulose als ein Grundbaustein von Biomasse auch schon in biblischen Zeiten eine Rolle gespielt haben. Darüber hinaus wird sich jeder, der einmal MgSO_4 einnehmen musste, an den bitteren Geschmack dieser Substanz erinnern.

Erinnern wir uns also zunächst, was ein Ion eigentlich ist: nämlich ein einfach oder auch mehrfach positiv oder negativ geladenes Teilchen. In ersterem Fall spricht man von Kationen, in letzterem von Anionen. Salze – also auch

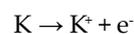
MgSO_4 – setzen sich aus Kationen und Anionen zusammen:



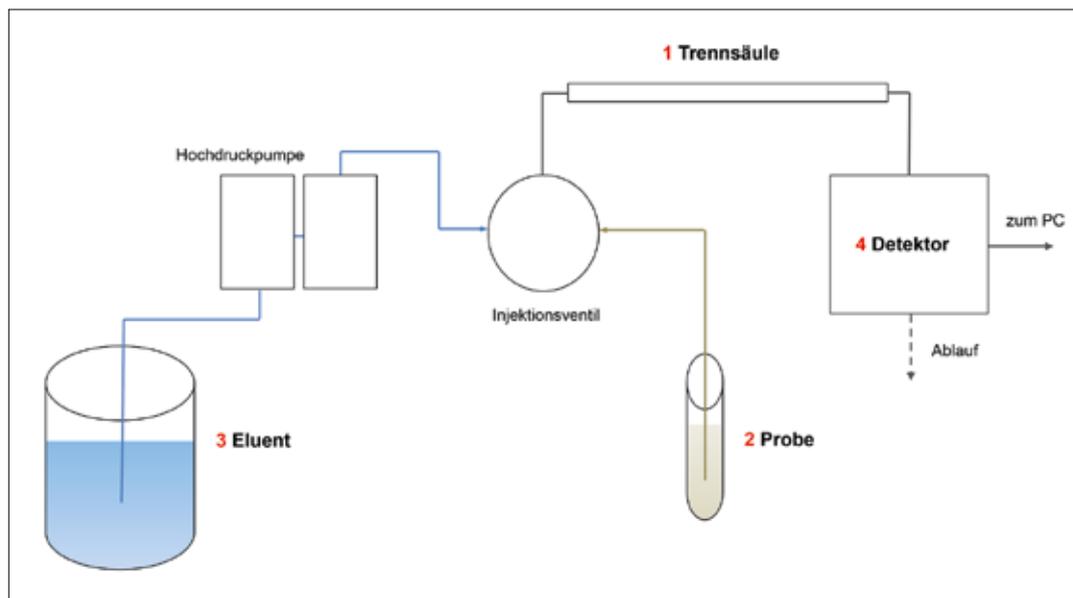
(Die Indizes (aq) und (s) bedeuten dass der Feststoff Magnesiumsulfat in wässriger Lösung in sein Kation Mg^{2+} und sein Anion SO_4^{2-} „zerfällt“.)

Magnesium liegt in Lösung also als zweifach geladenes Kation, Sulfat als zweifach geladenes Anion vor.

Wenden wir uns nun dem Holz zu: Pflanzen benötigen zum Wachsen Kalium, welches im Laufe eines Pflanzenlebens auch in den unterschiedlichen Bestandteilen des Holzes eingelagert wird. Kalium liegt in Lösungen als einwertiges Kation vor (Kalium gibt ein Elektron ab):



Ionenchromatographie im Zentrallabor. Mittig befindet sich der Probenwechsler, links der eigentliche Ionenchromatograph. Die wichtigsten Komponenten sind bezeichnet und in die schematische Abbildung auf der nächsten Seite übertragen (Foto: BLfD, Zentrallabor)



Schemazeichnung: Zentrales Element ist die Trennsäule, welche einen Kunststoff als stationäre Phase enthält. Die Trennsäule wird vom Eluent (mobile Phase) durchströmt. Gleichzeitig transportiert der Eluent die Probenlösung durch die Trennsäule. Die von den ionischen Substanzen in der Probe ausgehenden Signale werden detektiert und zum PC übermittelt (Alle Diagramme und Grafiken: BLfD, Zentrallabor)

Wird nun ein Stück Holz in eine magnesiumhaltige Lösung eingebracht, so können an dem Holzstück Ionenaustauschprozesse stattfinden: Das schwächer gebundene einwertige Kaliumkation wird durch ein stärker bindendes zweiwertiges Magnesiumkation „verdrängt“. Ein Teil der Magnesiumionen wird dem Wasser entzogen, dafür gehen Kaliumionen in Lösung. Der Geschmack wird weniger bitter.

Seit den Forschungsarbeiten des russischen Naturwissenschaftlers Michael Tswett zu Beginn des 20. Jahrhunderts, welche die Trennung von Pflanzenfarbstoffen zum Inhalt hatten, hat sich der Begriff „Chromatographie“ für chemische Trennverfahren eingebürgert.

Prinzip der Ionenchromatographie und Funktionsweise des Gerätes im Zentrallabor

Die heute gängigen Ionenchromatographen nutzen den Austausch von Ionen zwischen einer stationären, festen und einer mobilen, flüssigen Phase zur Trennung von Substanzgemischen. Aufgrund der überwiegenden praktischen Bedeutung des Verfahrens für die Trennung von Anionen – diese wird auch im Zentrallabor des BLfD praktiziert – beschränken sich die folgenden Ausführungen auf die Anionen-Austauschchromatographie. Der Trenneffekt beruht auf der Verteilung der jeweiligen Anionenart zwischen der stationären, ruhenden und

der mobilen, sich in einer bestimmten Richtung bewegend Phase. Die Trennung findet in einer Säule statt, die gewissermaßen das „Herzstück“ eines Ionenchromatographen ist. Diese enthält die stationäre Phase und wird von der mobilen durchströmt.

Öffnet man die Abdeckung des Gerätes im Zentrallabor, so präsentiert sich eine recht verwirrende Installation verschiedener Komponenten und Schläuche, die zur besseren Verständlichkeit in eine schematische Grafik (siehe oben) übertragen sei.

Stationäre Phase

Die in der Trennsäule enthaltene stationäre Phase besteht aus einem fein verteilten Kunststoff, an dem sogenannte „funktionelle Gruppen“ ange dockt sind. Diese können sich je nach Anwendungsgebiet der IC unterscheiden. Bei der Analyse von Anionen bestehen die funktionellen Gruppen üblicherweise aus Ammoniumgruppen, welche positiv geladen sind.

Mobile Phase

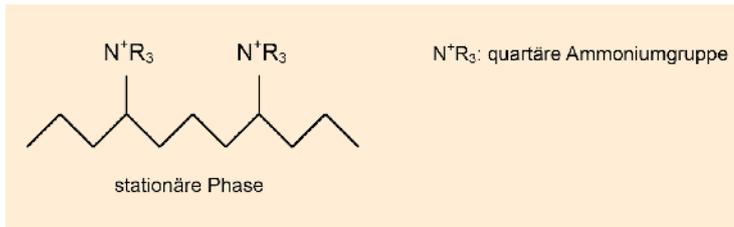
Die zweite wesentliche Komponente in der IC ist die mobile Phase, auch Eluent genannt. Diese ionenhaltige Flüssigkeit transportiert die zu analysierende Probenlösung durch das System. Zudem besetzen die im Eluent enthaltenen Anionen, also negativ geladenen Teilchen, die positiv geladenen funktionellen Gruppen der stationären Phase.

Die Retention – wesentlicher Parameter der Stofftrennung

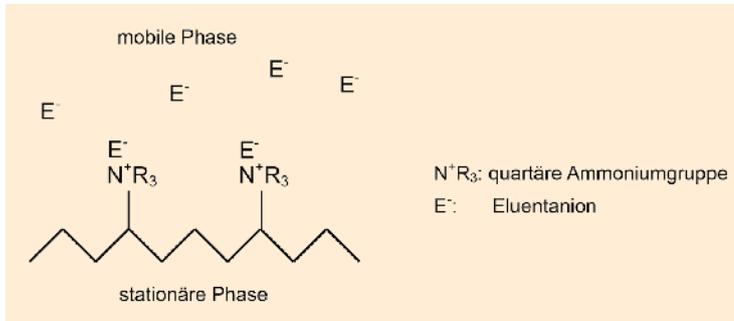
Was spielt sich nun ab, wenn die Probenlösung die stationäre Phase in der Trennsäule passiert? Die Anionen der Probenlösung haben ebenfalls das Bestreben, an die positiv geladenen funktionellen Gruppen der stationären Phase „anzudocken“. Je nach Beschaffenheit des Anions wird dieses unterschiedlich stark an die stationäre Phase gebunden – man spricht von „Retention“. „Schwächere“ Anionen werden weniger stark gebunden und gehen schneller wieder in die mobile Phase über als stärker geladene. Ihre Retentionszeit – also die Zeit, die ein bestimmtes Anion an die stationäre Phase gebunden wird – ist kürzer. Stärkere Anionen hingegen werden länger in der Trennsäule zurückgehalten, ihre Retentionszeit ist dementsprechend größer. Man spricht vom Verteilungskoeffizienten eines bestimmten Stoffes. Mathematisch lässt sich dieser Koeffizient folgendermaßen ausdrücken:

$$DA = [A]_S / [A]_M$$

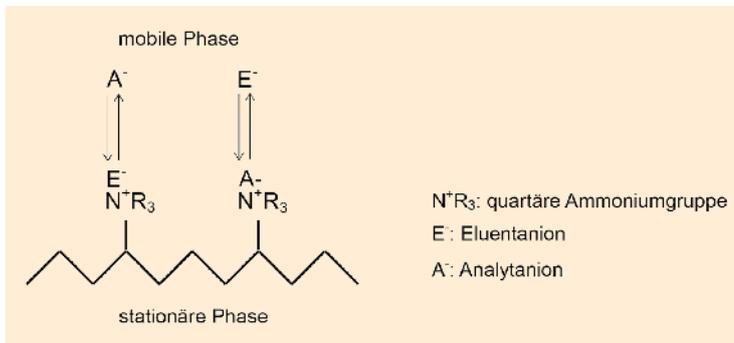
Der Verteilungskoeffizient D eines Stoffes A ist also definiert als das Verhältnis der Konzentration dieses Stoffes in der stationären (Index S) und der mobilen Phase (Index M). Stoffe mit einer hohen Affinität zur stationären Phase und einer langen Verweildauer in der Trennsäule haben somit



Schematische Darstellung der stationären Phase. R3 steht für drei weitere organische Reste, die an das Stickstoffatom gebunden sind



Wechselwirkung zwischen Eluent und stationärer Phase



Ionenaustausch zwischen mobiler und stationärer Phase schematisch (Die Analytanionen stammen aus der Probe)

einen hohen Verteilungskoeffizienten, sie werden stärker zurückgehalten (retardiert) als solche mit einem geringeren Verteilungskoeffizienten.

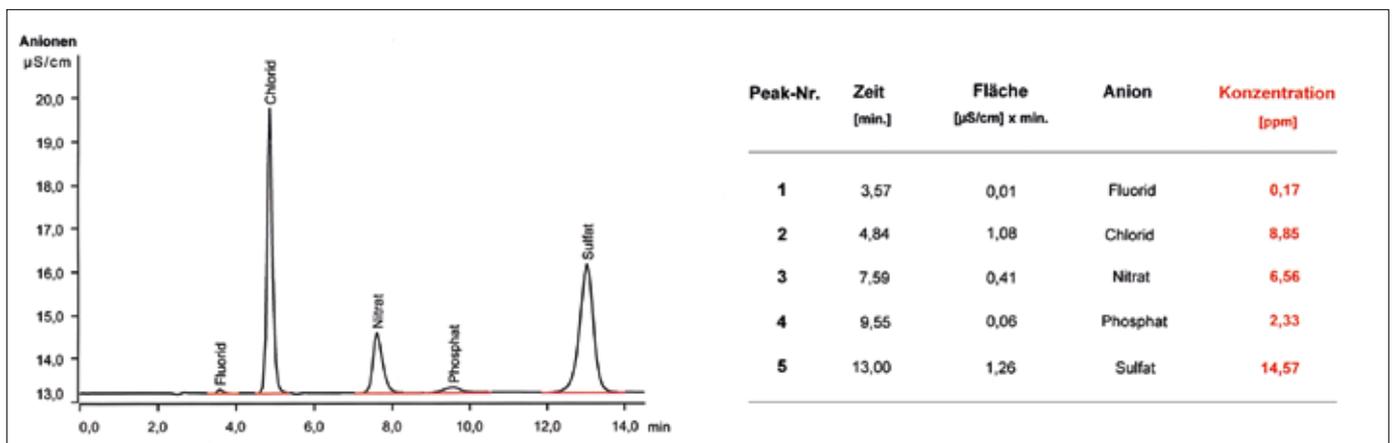
Die Messung der Leitfähigkeit – wichtigstes Detektionsverfahren in der IC

Wandert eine bestimmte Anionen-Spezies durch die Trennsäule, so äußert sich dies in einer Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Transport-

flüssigkeit, also des Eluenten. Weil wie oben dargestellt verschiedene Anionen unterschiedliche Verteilungskoeffizienten und somit Verweildauern in der Trennsäule aufweisen, sind auch die Signale – in der Form der Leitfähigkeitsänderung – spezifisch und können mit Hilfe eines Leitfähigkeitsdetektors gemessen werden. Zur Veranschaulichung sei ein typisches „Chromatogramm“ dargestellt, wie es durch die zugehörige Software generiert wird.

Die Anwendung in der Praxis: Salzmindierungsmaßnahmen am Passauer Dom

Bei der naturwissenschaftlichen Analytik im Kontext der Denkmalpflege stehen solche Substanzen im Vordergrund, welche Baumaterialien und Bodenfunde schädigen können. Diese Substanzen sind der Ionenchromatographie im Zentrallabor zugänglich, wenn es sich um wasserlösliche Salze handelt. Typische Fragestellungen zielen auf die Ermittlung des Anionengehalts von Proben, klassischerweise von Putzen, Mörteln, Werkstein oder auch Kompressenmaterialien. Die im Alltag des Zentrallabors wohl typischste Anwendung der IC ist somit die Qualifizierung und Quantifizierung der Anionen von Salzen in Baustoffproben, welche im Rahmen von Untersuchungen an geschädigten Bauwerken entnommen werden. Gerade die Kombination von Ionenchromatographie und Röntgendiffraktometrie – vgl. zu letzterer Methode Denkmalpflege Informationen Nr. 157,



Chromatogramm einer Probe Münchner Leitungswassers (oben) und zugehörige Resultatetabelle (unten). Die Zeitangabe bezeichnet die Retentionszeit, also die Zeit, die Fluorid, Chlorid, Nitrat, Phosphat und Sulfat benötigen haben, um die Trennsäule zu passieren. $\mu S/cm$ ist eine Einheit für die elektrische Leitfähigkeit. Die Konzentration des jeweiligen Anions, welche aus der Fläche des Signals errechnet wird, ist in ppm („parts per million“) angegeben. Als Faustregel kann man sich merken: 1 ppm = 1 Preuße per Munich. 1 Prozent entspricht bereits 10 000 ppm. Demnach beträgt die Konzentration von beispielsweise Sulfat in der untersuchten Leitungswasserprobe rund 0,0015 Prozent oder 15 mg pro Liter



Die Passauer Altstadt mit dem Dom von Süden (Foto: Dombauhütte Passau)

S. 62–65 –, wie sie im Zentrallabor des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege praktiziert wird, ist ein wertvolles analytisches Instrumentarium zur Bestimmung bauschädlicher Salze. Dies sei im Folgenden am Beispiel der Behebung von Salzsäuren am Passauer Dom dargestellt.

Anlass der Untersuchung

An verschiedenen Stellen des Mauerwerks am Westbau des Passauer Doms wurden über einen Zeitraum von 2005 bis 2011 fortschreitende Schädigungen am Werkstein (Donaukalkstein) und auch an Steinerfüllungsmassen festgestellt. Gleichzeitig waren immer wieder Salzausblühungen zu beobachten.

Analytik

Aus den geschädigten Bereichen wurden Bohrmehlproben entnommen und im Zentrallabor untersucht – u. a. auch ionenchromatographisch. Die Grafik zeigt beispielhaft die Ergebnisse der IC-Messungen an einer Probe vom Nordturm im Tiefenprofil:

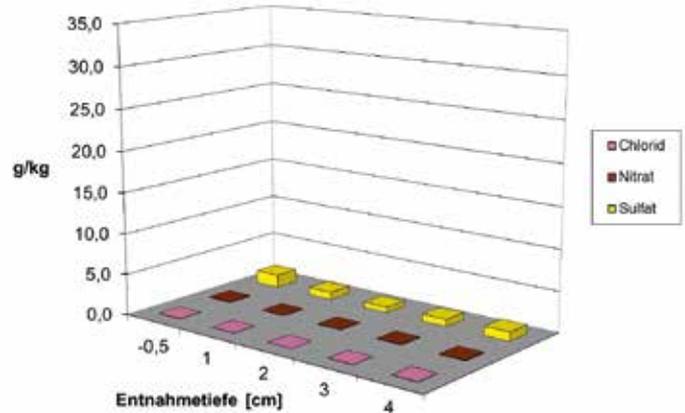
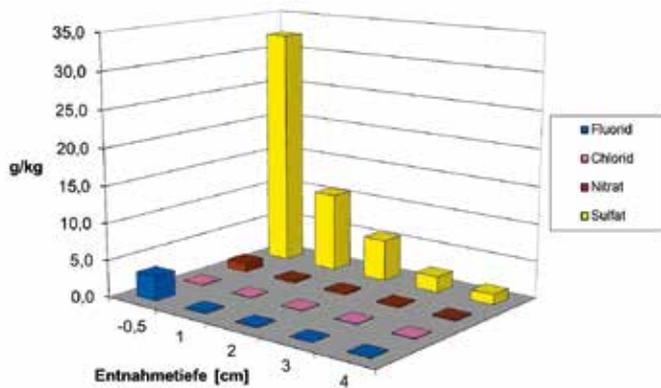
Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass teils extrem hohe Belastungen durch Sulfat vorliegen. Zudem liefert die IC einen Hinweis, wie die Salze im Material verteilt sind: Die stärksten Anreicherungen finden sich im oberflächennahen Bereich. Der erfahrene Analytiker denkt natürlich gleich die mögliche Maßnahme mit: Im vorliegenden Fall könnten Salzminderungs-

maßnahmen mittels Kompressen erfolgversprechend sein, da sich die Salzbelastung im Bereich der Oberfläche der untersuchten Werksteine konzentriert und somit im Wirkungsbereich der Kompressen liegt.

Gleichzeitig werden an diesem Beispiel aber auch die Grenzen der Ionenchromatographie deutlich. Die IC liefert lediglich Ergebnisse hinsichtlich der Menge der vorliegenden Anionen in einer Probe, nicht aber auf die Art der tatsächlichen Salze (merke: Salze sind ionische Verbindungen aus mindestens einem Kation und Anion. Jedoch können sie auch aus vielen Ionen bestehen und zusätzlich Wasser einlagern, sodass diese Verbindungen in der Realität komplex sein können). So können die hier dargestellten Fluorid-, Chlorid-, Nitrat- und Sulfatanionen mit entsprechenden Kationen eine schier unüberblickbare Anzahl an möglichen Salzen bilden. Natürlich sind nur bestimmte Salze bauschädlich, auch gibt es eine Reihe von „üblichen Verdächtigen“, denen der Praktiker am Bauwerk immer wieder begegnet. So fiel im vorliegenden Fall der Verdacht recht schnell auf einen besonders häufigen und zudem noch besonders gefährlichen Vertreter der bauschädlichen Salze: Das nadelartige Aussehen der Salzkristalle deutete auf Thénardit, ein Natriumsulfat mit der Formel Na_2SO_4 hin, dessen Übergang in die Hydratform Mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) aufgrund der damit einhergehenden Volumenzunahme der Salzkristalle starke Substanzschäden verursachen kann. Die Untersuchung mit der XRD



Schadensbilder am Werkstein des Passauer Doms. Fortschreitende Steinschädigung: Zustand im Jahr 2005 (links) und der gleiche Stein im Jahr 2011 (Mitte). Rechts Salzausblühungen an einem anderen Werkstein (Fotos: Dombauhütte Passau, Michael Hauck)



Anionenbelastung (Salzbelastung) des Werksteins im Tiefenprofil (Fluorid, Chlorid, Nitrat und Sulfat). Dargestellt sind die Belastungen in 0,5 cm, 1 cm, 2 cm, 3 cm und 4 cm Gesteinstiefe. Die Angabe g/kg bedeutet, dass sich die angegebene Gramm-Menge des jeweiligen Anions in einem Kilogramm Probenmenge befindet (die Darstellung der Umrechnung von ppm in g/kg sei dem Leser erspart). Links Anionenbelastung am Nordturm des Passauer Doms vor der Kompressenentsalzung, rechts Anionenbelastung nach der Kompressenentsalzung. Die teils extrem hohe Sulfatbelastung im Ausgangszustand (links) konnte auf unkritische Werte reduziert werden, Fluorid war nach der Entsalzung nicht mehr nachweisbar

(Röntgendiffraktometrie) bestätigte den Verdacht. Thénardit lieferte im XRD-Spektrum eindeutige Signale.

Interpretation und Maßnahmenplanung

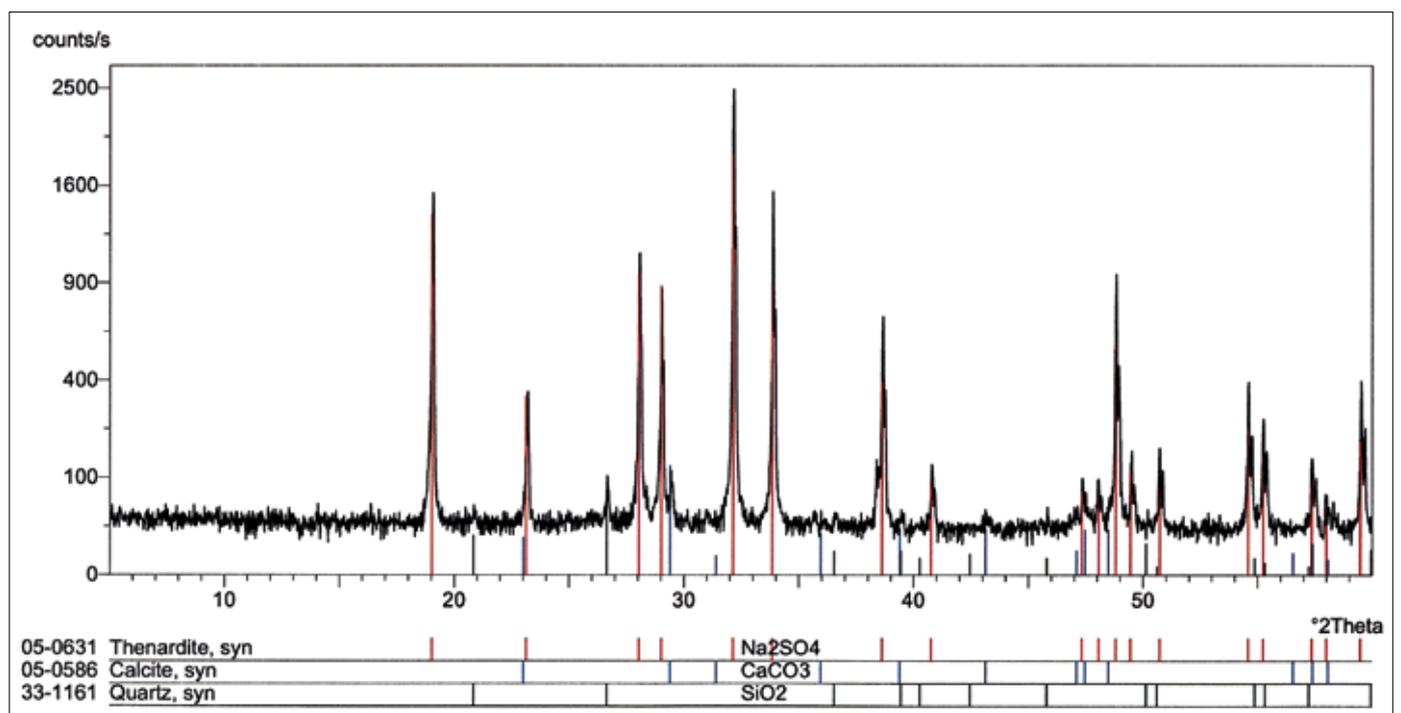
Als nächstes war die Frage zu klären, warum das Baumaterial mit Thénardit belastet ist. Ein Blick in die Vergangenheit war dabei äußerst aufschlussreich: Für die ehemals starke Belastung der Atmosphäre mit Schwefeldioxid (SO₂)

kann stellvertretend eine Fotografie aus der Zeit um 1900 stehen, welche eine der unzähligen Emissionsquellen dieses Schadgases im Industriezeitalter zeigt.

Das Schwefeldioxid bildet mit weiteren Bestandteilen der Atmosphäre Schwefelsäure, welche sich am Bauwerk niederschlägt (Stichwort „saurer Regen“). Dort kann diese zu Natriumsulfat weiterreagieren. Quelle des Natriums waren in diesem Fall zementhal-

tige Steinerfüllungsmörtel, die in der Vergangenheit am Passauer Dom verwendet wurden.

Nachdem nun die Ursachen der Schädigung abgeklärt waren, konnte die Sanierungsmaßnahme geplant werden. Die Wahl fiel auf Kompressenentsalzung, welche sowohl aufgrund der bereits dargestellten Salzverteilung im Tiefenprofil als auch der sehr guten Wasserlöslichkeit von Thénardit geeignet erschien.



Ergebnisse der XRD-Untersuchung an Salzausblühungen. Neben der Hauptphase Thénardit zeichnen sich noch Calcit und Quarz im Spektrum ab



Schiffsverkehr auf der Donau in Passau, um 1900 (Foto: BLfD, Franz Weismann, vor 1906)

Bewertung des Maßnahmen- erfolgs

Sowohl bei der Auswahl des Kompressenmaterials als auch für die Beurteilung des Anwendungserfolgs lieferte die IC erneut wertvolle Unterstützung, wie die Gegenüberstellung der Salzbelastung im Tiefenprofil vor und nach Abschluss der Maßnahme exemplarisch zeigt.

Fazit

Das dargestellte Beispiel aus dem alltäglichen Einsatz der Ionenchromatographie im Zentrallabor zeigt, dass die

Anwendung nur einer Untersuchungsmethode allein selten zu befriedigenden Ergebnissen führt – zumindest ab einem gewissen Komplexitätsgrad der Fragestellung. Im Fall der Salzschäden am Passauer Dom lieferte die kombinierte Anwendung der Ionenchromatographie und der XRD belastbare Ergebnisse hinsichtlich der Qualität des Schadensverursachers – in diesem Falle Thénardit – sowie der Quantität der Belastung im Tiefenprofil der Baumaterialien. Zudem wurde deutlich, dass eine Materialprobe immer im Kontext gesehen werden muss: Allein das Vorhandensein eines

bestimmten Schadstoffs in einer Probe ermöglicht noch keine sichere Aussage zur Ursache der Belastung. Erst die Beschäftigung auch mit der Vergangenheit eines Gebäudes – hierzu gehört mindestens eine Auseinandersetzung mit der Restaurierungsgeschichte – trägt dazu bei, aus Untersuchungsergebnissen die richtigen Schlüsse zu ziehen und tragfähige Handlungskonzepte zu entwickeln. Im vorliegenden Fall war das Archivfoto zur Dampfschiffahrt auf den Flüssen erhellend, welches auf eine vergangene, starke Belastung der Atmosphäre mit Schwefeldioxid hinweist. Somit wies es hinsichtlich der Frage, wie das Natriumsulfat in das Baumaterial gelangt war, in die richtige Richtung: Das Thénardit war nicht etwa originärer Bestandteil des Materials oder von außen in das Mauerwerk eingewandert, sondern Ergebnis einer Bildung aus dem Schwefeldioxid der verschmutzten Atmosphäre sowie dem Alkalimetall Natrium, welches in zementhaltigen Mörteln häufig vorhanden ist. Ein Analyseergebnis allein, vom Aussagegehalt etwa: „Die Probe enthält Thénardit“, ließe eine Interpretation nicht zu und wäre keine ausreichende Grundlage für eine erfolgreiche Sanierungsmaßnahme.

Björn Seewald

Literatur

Weiß, Joachim: *Ionenchromatographie*, 2. erw. Aufl., VCH, Weinheim 1991