

Materialcharakterisierung ohne Probenaufbereitung - PY-GC/MS mit integrierter EGA-Funktion

Dr. Marion Hoch

joint analytical systems GmbH, Carl-Zeiss-Str. 49, 47445 Moers, www.jas.de

Der große Vorteil eines Thermodesorption/Pyrolyse-Systems liegt in der „direkten“ Analyse organischer Komponenten aus festen, pastösen und flüssigen Proben. Zeit- und kostenaufwendige Probenvorbereitungen unter Verwendung von Lösungsmitteln sind nicht erforderlich. Somit kann eine häufige Fehlerquelle (Kontamination, Anwenderfehler) ausgeschlossen werden.

Das Multifunktions-Pyrolyse System EGA/PY-3030D der Firma Frontier Laboratories bietet eine geeignete Lösung, um nahezu alle Probenmaterialien ohne vorherige Probenaufbereitung zu charakterisieren. Kleine Mengen des Probenmaterials (0,3 -1 mg) werden in speziell deaktivierte Proben-Cups aus Edelstahl (Abbildung 1) eingewogen und in den Pyrolyseofen eingebracht. Aufgrund der vorherrschenden hohen Temperaturen werden die chemischen Bindungen aufgebrochen, die Probenbestandteile in die Gasphase überführt, chromatographisch getrennt und detektiert. Natürlich sind alle Vorgänge automatisierbar. Abbildung 2 zeigt den Pyrolysator in Kombination mit einem Autosampler.



Abbildung 1: Probengefäße (ECO cups) für die Pyrolyse EGA/PY-3030D mit einem Fassungsvermögen von 80 µl und 50 µl.

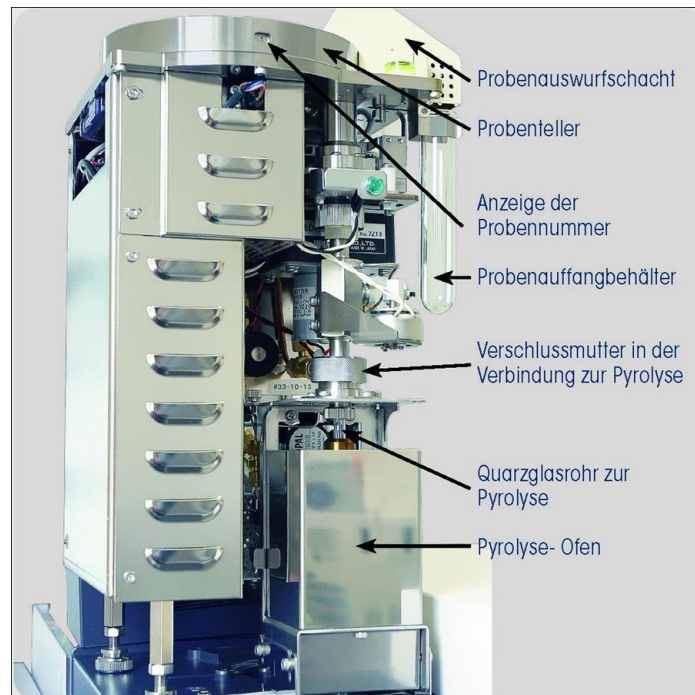


Abbildung 2: Pyrolysator mit Autosampller

Die Charakterisierung komplexer Probenmaterialien ist immer eine analytische Herausforderung. Bei der sogenannten Single-Shot Technik (konventionelle Flash-Pyrolyse) wird die Probe in den heißen Pyrolyse-Ofen eingebracht, wodurch sämtliche Probenbestandteile gleichzeitig desorbiert werden. Die freigesetzten Komponenten gelangen mit dem Trägergasstrom auf die analytische Säule. In dem resultierenden Chromatogramm (Pyrogramm) erscheinen alle Probenkomponenten, zum Beispiel Additive, Lösungsmittelreste, Verunreinigungen, Fragmente des Polymers (Abbildung 3). Handelt es sich um komplexe Proben, kommt es durch die zahlreichen Peaks zu Interferenzen, was oftmals eine fehlerhafte Identifizierung der Probenpeaks und eine falsche quantitative Auswertung zur Folge hat.

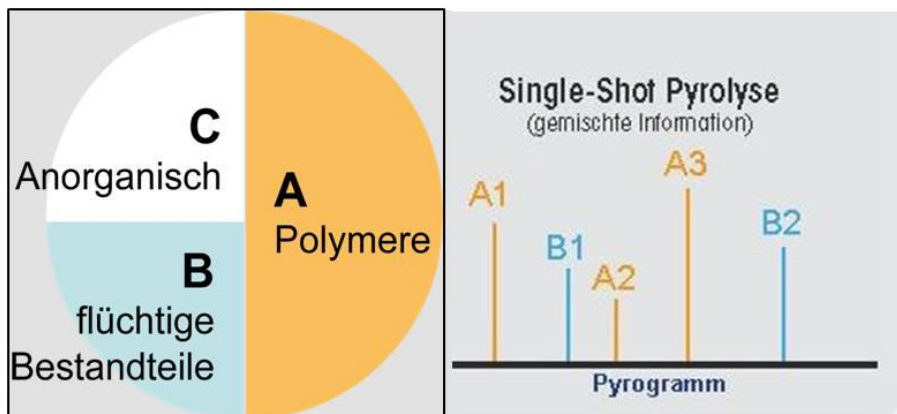


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines durch Single-Shot Technik erhaltenen Pyrogramms. Aufgrund zeitgleicher Desorption der Komponenten enthält das Pyrogramm die gemischte Information der Probenzusammensetzung.

Mit der Multifunktions-Pyrolyse EGA/PY-3030D kann der Anwender verschiedene thermische Desorptionstechniken auswählen (Single-Shot, Double-Shot, Multi-Shot, EGA, reaktive Pyrolyse) und so die für die jeweilige Fragestellung am besten geeignete Methode einsetzen. Insbesondere für die Charakterisierung komplexer Proben ist die Double-Shot Technik äußerst hilfreich. Dieser Aufgabemodus bietet die Möglichkeit, an einer einzelnen Probe ein oder mehrere Thermodesorptionsschritte und eine abschließende Pyrolyse des Probenmaterials durchzuführen. Die desorbierten Komponenten aus den einzelnen Temperaturbereichen werden separat analysiert, was zu einer deutlichen Vereinfachung der Chromatogramme und zu einer verbesserten Datenqualität führt. Dieses ist am Beispiel einer Kosmetikprobe in Abbildung 4 dargestellt. Nach jedem Aufheizprozess wird das verbliebene Probenmaterial für die Zeitdauer der GC-Analyse auf eine *stand-by* Position gebracht (Raumtemperatur und He-Atmosphäre). Dadurch lassen sich unerwünschte, durch hohe Temperaturen verursachte Nebenreaktionen im Probenmaterial vermeiden.

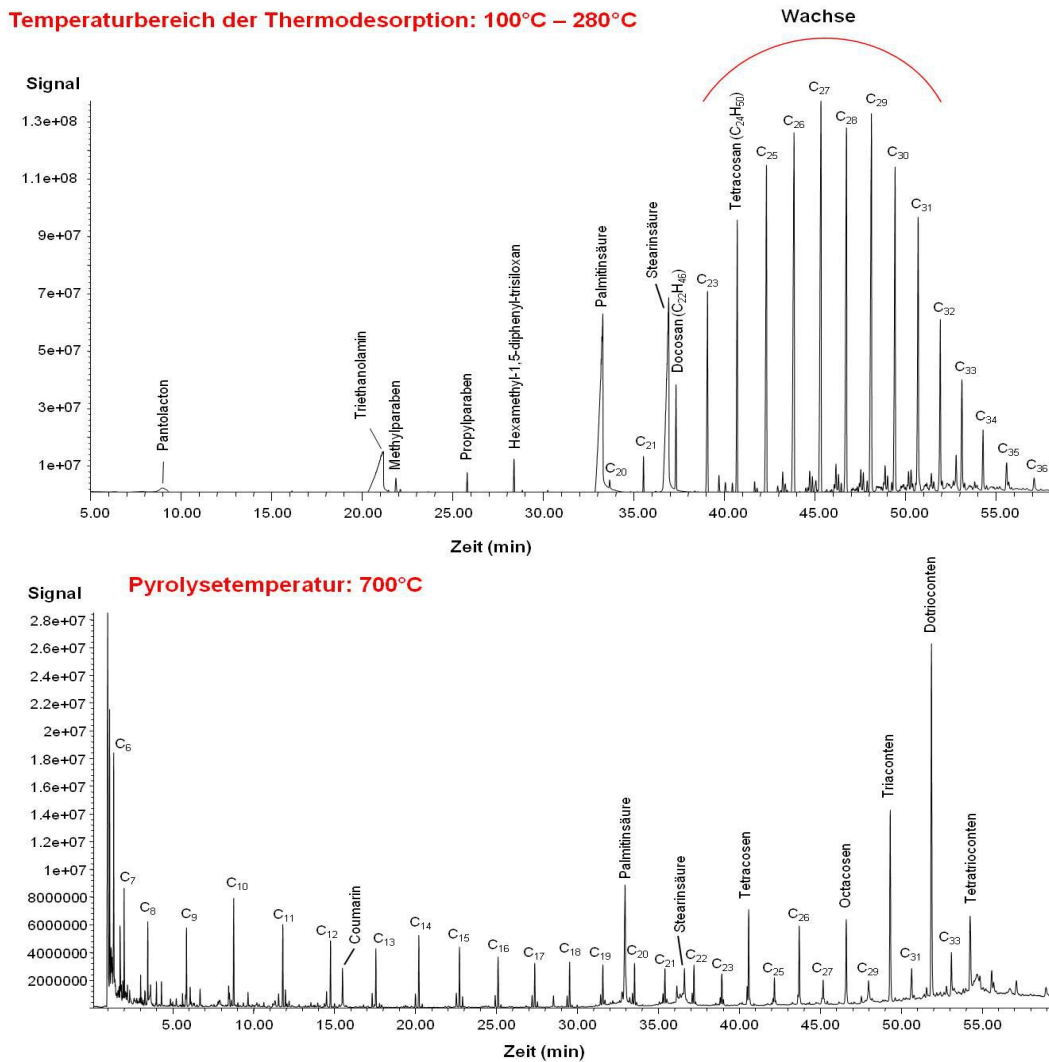


Abbildung 4: Chromatogramm und Pyrogramm einer Kosmetikprobe (Mascara). Die Thermodesorption der leichtflüchtigen Bestandteile erfolgte bei niedrigen Temperaturen (100 – 280°C). Die Bestandteile des verbliebenen Probenmaterials gelangten bei einer Pyrolysetemperatur von 700°C in die Gasphase.

Durch die Auswahl definierter Temperaturbereiche für die Thermodesorption können die zu analysierenden Komponenten gezielt in die Gasphase überführt werden, während das restliche Probenmaterial im ECO cup verbleibt. Eine Zersetzung von thermisch weniger stabilen Komponenten vor der Analyse kann dadurch verhindert werden. Abbildung 5 zeigt den analytischen Nachweis des Weichmachers DEHP in Plastikspielzeug. Es konnten unterschiedlich stark belastete Bereiche gefunden werden.

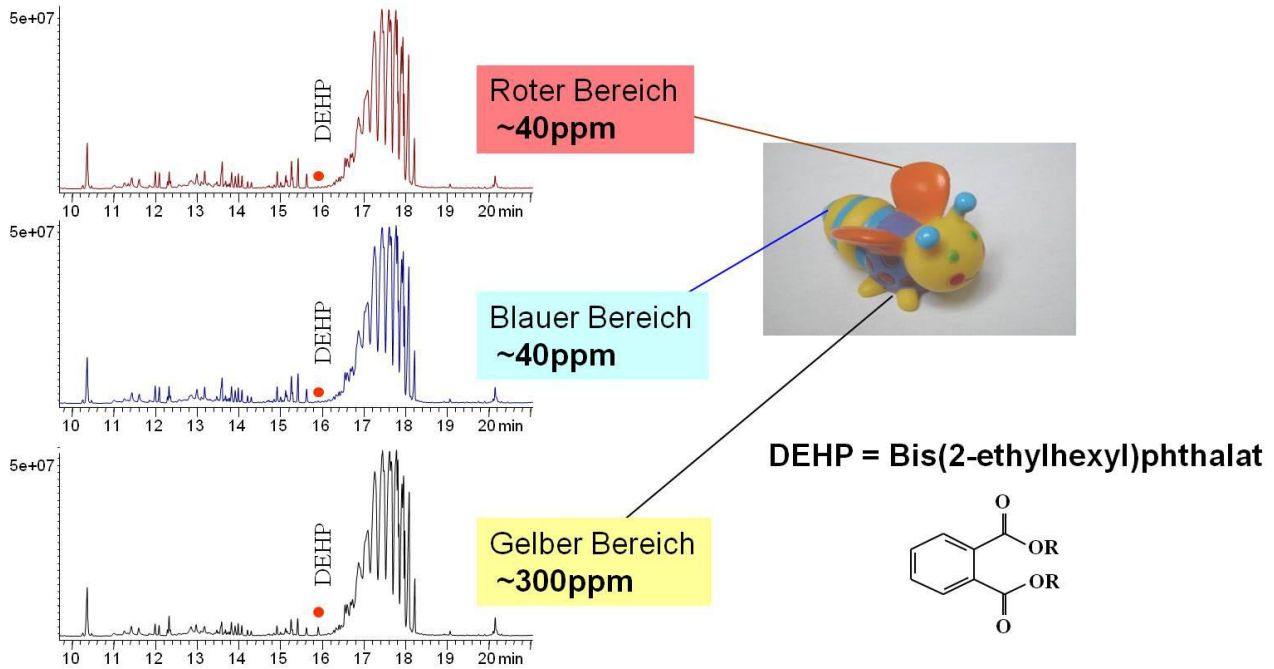


Abbildung 5: Nachweis von DEHP (Weichmacher) in Plastikspielzeug mittels Thermodesorption-GC/MS.

Aber wie lassen sich optimale Temperaturbedingungen für Thermodesorption und Pyrolyse für eine umfangreiche Charakterisierung ermitteln? Zu diesem Zweck bietet die Multifunktions-Pyrolyse EGA/PY-3030D eine hilfreiche Option – die EGA (Evolved Gas Analysis). Insbesondere für die Untersuchung unbekannter und/oder häufig wechselnder Probenzusammensetzungen können aus den Ergebnissen der EGA wichtige Informationen für nachfolgende Detailanalysen entnommen werden.

Anstelle der analytischen Trennsäule wird für die EGA eine kurze, deaktivierte EGA-Tube im GC-Ofen installiert, die eine direkte Verbindung zwischen dem Pyrolyseofen und dem Detektor darstellt. Das Probenmaterial wird bei niedriger Temperatur in den Pyrolyseofen eingebracht (60 – 100°C) und kontinuierlich auf maximal 1000°C aufgeheizt. Der GC-Ofen wird bei dieser Messung auf 300°C isotherm gesetzt. Aufgrund der ansteigenden Temperaturen gehen die Probenbestandteile in Abhängigkeit von ihrer Siedetemperatur in die Gasphase über und werden mit dem Trägergasstrom durch die EGA-Tube ohne weitere Auftrennung direkt zum Detektor geleitet. Es erfolgt ein thermisches Screening der kompletten Probe. Das Ergebnis wird in Form eines Thermogramms (Signal gegen Temperatur/Zeit) dargestellt (Abbildung 6).

In dem Thermogramm sind zwei Hauptpeaks erkennbar. Diese kennzeichnen Temperaturbereiche, in denen Komponenten aus dem Probenmaterial in die Gasphase freigesetzt werden. Aus der Kurve lassen sich optimale Temperaturen für die nachfolgende Detailanalyse mittels Thermo-desorption und/oder Pyrolyse ableiten.

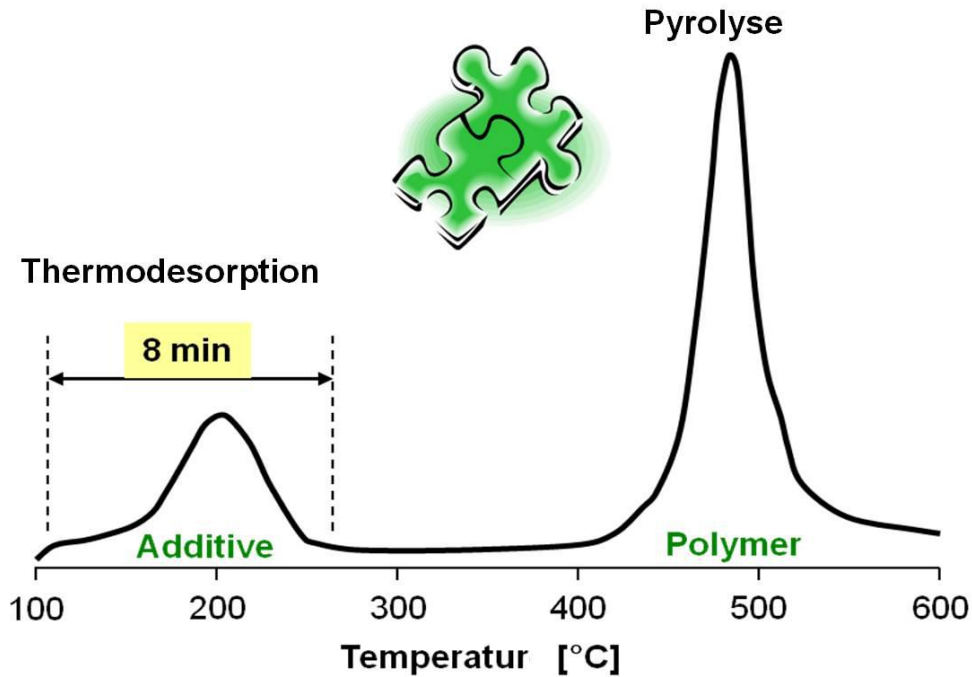


Abbildung 6: EGA-Thermogramm einer Nitril-Butadien-Kautschuk Probe mit zwei deutlich erkennbaren Hauptpeaks. Die Peaks zeigen die Temperaturbereiche zur separaten Analyse leicht flüchtiger Bestandteile (Thermodesorption) und des Polymers (Pyrolyse).

Da bei der EGA keinerlei chromatographische Trennung stattfindet, kommt es zu Überlagerungen der Komponenten. Dennoch ist es möglich, anhand des Thermogramms einzelne Probenbestandteile zu identifizieren. Als Beispiel ist das EGA-Thermogramm einer Kunststoffprobe (TV-Gehäuse) in Abbildung 7 dargestellt. Der erste Hauptpeak zeigt den Temperaturbereich (Zone A) zur Desorption leichtflüchtiger Bestandteile. Aus dem gemittelten Gesamtspektrum des 2. Hauptpeaks konnte Polypropylen als Basispolymer identifiziert werden. Durch die separate Anzeige (Extracted Ion Monitoring) des für eine Verbindung charakteristischen Ions lässt sich auch das thermische Verhalten einer einzelnen Komponente darstellen. Das Beispiel zeigt das bromierte Flammschutzmittel DeBDE ($m/z = 799$), das zwischen 350-390°C in die Gasphase desorbiert.

Die EGA ermöglicht ein schnelles Screening und liefert ein schnelles Hilfsmittel, das die Analyse unbekannter Proben deutlich vereinfacht.

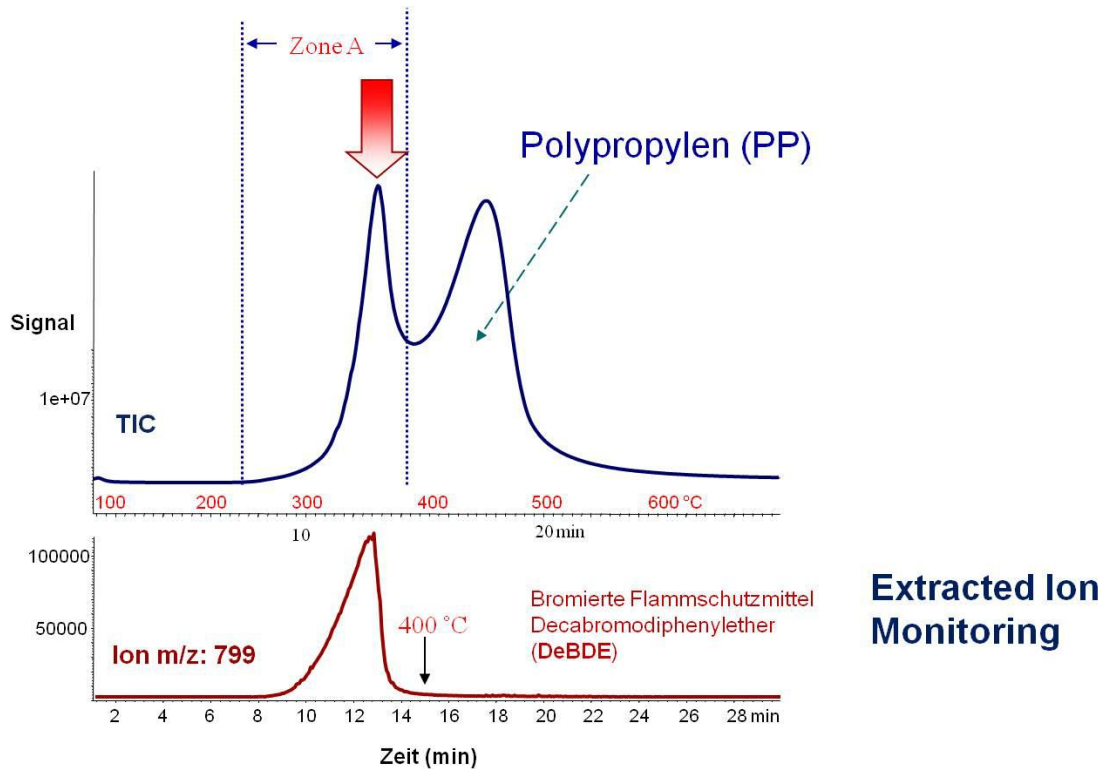


Abbildung 7: Das obere Thermogramm zeigt das thermische Gesamtprofil einer Kunststoffprobe (TV-Gehäuse). Zone A beschreibt den Temperaturbereich der Thermodesorption. Durch das Extracted Ion Monitoring (unteres Thermogramm) lässt sich das thermische Verhalten des bromierten Flammschutzmittels DeBDE aufzeigen.

Die Beispiele zeigen die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten der Multifunktions-Pyrolyse 3030D. Kunststoff-Industrie, Umweltanalytik, Reifenherstellung, Papierindustrie und natürlich die Forensik (Gummi, Kosmetik, Farben und Lacke, Klebstoffe, Fasern) bieten weitere Anwendungsgebiete. Neben der Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung von Proben, ist dieses System aber auch für die Materialforschung von großem Interesse. So lassen sich Aussagen über eine Steigerung der Beständigkeit durch thermische Behandlung (z.B. Bauholz) oder zum Einfluss verschiedener Additive auf die Produktion und die Verwendbarkeit eines Kunststoffes erarbeiten (z.B. Verbesserung der Hitzebeständigkeit). Auch ist das Ausgasen von Schadstoffen als Folge erhöhter Temperaturen eine häufige Fragestellung. Durch speziell für das Pyrolyse-System entwickelte Zusatzoptionen lässt sich der Einsatzbereich erweitern. So können beispielsweise mit Hilfe eines speziellen UV-Strahlers Verwitterungsprozesse an Feststoffoberflächen simuliert werden.