

Spurensuche in Polymeren mittels Pyrolyse-GCMS – Der kleine, feine Unterschied

Dr. Ute Potyka

Shimadzu Europa GmbH

Sie sind allgegenwärtig, werden zu Müllsäcken aus Polyethylen, Fahrradhelmen aus Polypropylen oder hochspeziellen Werkstoffen für Medizintechnik, Sport, Bau oder Forschung verarbeitet – die künstlichen Polymere oder Kunststoffe. Anfangs dienten sie nur als Ersatz für wertvolle oder seltene Werkstoffe. Doch sie besitzen auch ungewöhnliche Eigenschaften, die andere Materialien nicht bieten. So können die Kunststoffe auf die Erfordernisse des jeweiligen Anwendungsbereichs abgestimmt werden, um bestimmte chemische, mechanische oder elektrische Eigenschaften zu erzielen. Das geschieht über die Wahl der Ausgangsmaterialien, das Herstellungsverfahren und die Zugabe von Additiven – letztere als chemische Wirkstoffe verändern schon in geringer Konzentration die Eigenschaften eines Produkts, etwa Antioxidantien, Stabilisatoren oder Flammschutzmittel.

Charakterisierung von Polymeren durch Pyrolyse

Die Erwartungen an die Materialeigenschaften der Kunststoffe sind hoch – sie sollen je nach Einsatzgebiet witterungs-, form- und temperaturstabil sein, inert gegen Lösungsmittel und Feuer. Deshalb ist die Überprüfung

der gewünschten Eigenschaften während der Materialentwicklung bzw. die Kontrolle nach der Produktion von großem Interesse. Es gibt physikalische und chemische Prüfverfahren, die helfen, die Merkmale von Polymeren zu charakterisieren. Um die chemische Zusammensetzung eines Kunststoffs oder die Art der eingesetzten Additive zu bestimmen, werden spezielle, progressive Analyseverfahren eingesetzt. Eine hervorragende Methode zur Analyse und Charakterisierung von Polymeren ist die Pyrolyse-GCMS (gekoppelte Gas-Chromatographie-Massenspektrometrie). Mit Hilfe dieser Technik, die ohne aufwändige Probenvorbereitung auskommt, können minimale Unterschiede zwischen zwei Proben aufgespürt werden, wie Verunreinigungen oder schwankende Konzentrationen der Ausgangsmaterialien und Zusätze.

Bei der Pyrolyse-GCMS werden ca. 200 µg des Probenmaterials direkt in einem vorgeheizten Ofen zersetzt – üblicherweise bei Temperaturen zwischen 400 und 800°C. Die entstandenen Pyrolyseprodukte werden auf einer GC-Kapillarsäule chromatographisch getrennt und anschließend mit einem Massenspektrometer detektiert. Durch die Art der Probenaufgabe und



Abb. 1: Pyrolyse-GCMS

die chromatographische Trennung können nicht nur sehr kleine Mengen analysiert, sondern auch wertvolle, detaillierte Zusatzinformationen erhalten werden – im Vergleich zu anderen Methoden der Polymeranalytik wie FTIR, TGA oder HPLC.

Wahl des Detektors

Sowohl mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) wie auch einem Massenspektrometer als Detektor werden zunächst charakteristische Chromatogramme, beziehungsweise „Pyrogramme“ erhalten. Wie ein Fingerabdruck identifizieren sie durch Vergleich ein Polymer eindeutig – deshalb nennt man sie auch „Fingerprints.“ Zur Identifizierung eines einzelnen Peaks

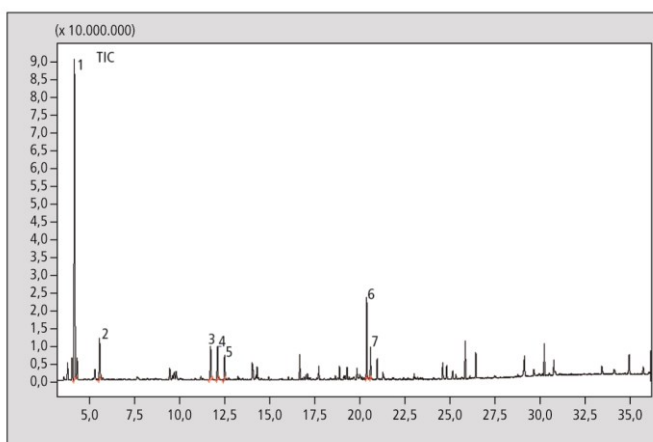


Abb. 2: Pyrogramm der Elastomerprobe A, Butyl-Kautschuk [Ergebnis der Bibliothekssuche einiger signifikanter Peaks: 1) Isobuten; 2) Isopren, 3) 2,4-Dimethyl-1,3-Pentadien; 4) 2,4,4-Trimethyl-1-Penten; 5) 2,4,4-Trimethyl-2-Penten; 6) 2,4,4,6-Tetramethyl-2-Hepten, 7) l-Limonen]

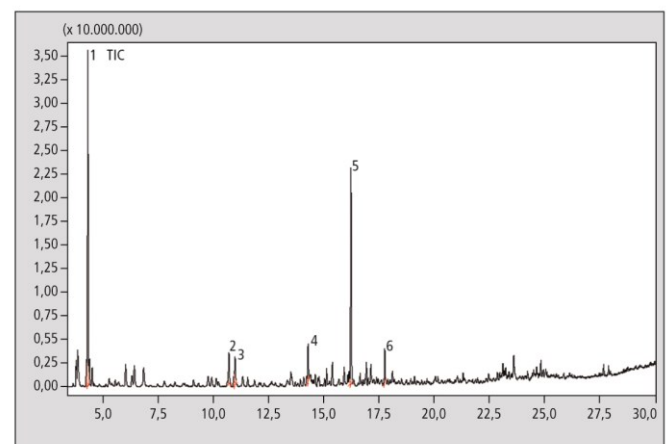


Abb. 3: Pyrogramm der Elastomerprobe D, Butadiene-Kautschuk [Ergebnis der Bibliothekssuche einiger signifikanter Peaks: 1) Cyclobuten; 2) Benzol; 3) 1,3-Cyclohexadien; 4) Methyl-Benzol; 5) 4-Ethenyl-Cyclohexen; 6) Styrol]

kann bei Nutzung eines FID nur die Retentionszeit herangezogen werden. Wird ein Massenspektrometer als Detektor genutzt, erhält man zusätzlich ein Massenspektrum zu jedem Peak, das Informationen über die Struktur einer Substanz liefert. Durch den Vergleich der Massenspektren mit speziellen Bibliotheken können einzelne Komponenten eindeutig identifiziert werden. Mit Hilfe charakteristischer Massenspektren lassen sich auch in sehr komplexen Pyrogrammen Substanzen geringerer Konzentration aufspüren und quantifizieren.

Spurenanalytik in Kautschukproben

Das folgende Beispiel zeigt die Leistungsfähigkeit eines Pyrolyse-GCMS-Systems beim Aufspüren selbst minimaler Konzentrationen einer Verbindung in einer Polymerprobe. In Abbildung 2 ist das Pyrogramm einer Elastomerprobe A dargestellt. Es handelt sich dabei um einen Butyl-Kautschuk (Copolymerisat aus 95 - 99% Isobuten und 1 - 5% Isopren). Elastomerprobe D ist ein reiner Butadien-Kautschuk (siehe Abbildung 3), wie er oftmals in der Kautschukindustrie verarbeitet wird. Auch Probe C ist ein Butadien-Kautschuk, wie sich anhand des nahezu identischen Fingerprints schnell erkennen lässt (Abbildung 4). Aber dieses Elastomer ist ein Blend aus Butadien-, und Butyl-Kautschuk (siehe Probe A). Die Konzentration des Butyl-Kautschuks liegt bei 0,5 - 3%, also im Spurenbereich. Lässt sich diese minimale Konzentration von Butyl-Kautschuk im Pyrogramm der Probe C aufspüren? Dazu werden die Pyrogramme der drei Proben direkt miteinander verglichen. Bei einer intensiven Betrachtung einzelner vergrößerter Abschnitte lassen sich in Probe C Peaks finden, die sich eindeutig als Pyrolyseprodukte eines Butyl-Kautschuks herausstellen.

Um die Zuordnung klarer darzustellen, wird aus dem TIC (Total Ion Current) eine bestimmte Massenspur (hier: m/z 112) heraus-

gerechnet und der entsprechende Ausschnitt der Pyrogramme vergrößert. Bei den Retentionszeiten 12,17 und 12,56 Minuten finden sich zwei Peaks, die sich nur in Probe A (schwarze Massenspur) und in Probe C (rote Massenspur), nicht aber in Probe D (blaue Massenspur) nachweisen lassen (Abbildung 5).

Der Vergleich der Massenspektren in Abbildung 5a und 5b zeigt, dass es sich eindeutig um die gleiche Substanz handelt. Auf diese Art und Weise lassen sich noch weitere Peaks finden, die das Vorhandensein von Spuren des Butyl-Kautschuks im Butadien-Kautschuk bestätigen (Abbildung 6 und 6a).

Reproduzierbarkeit der Daten

Eine wichtige Voraussetzung für diese effiziente Spurenanalyse ist die Reproduzierbarkeit der Daten. Diese hängt bei der Pyrolyse unter anderem stark von der Aufheizzeit der Probe ab.

Charakteristisch für einen Ofenpyrolyзатор ist der vorgeheizte, exakt temperierte Ofen, in den die Probe fällt (free fall) und in einem Bruchteil von Millisekunden erhitzt wird. Die Aufgabe der Probe erfolgt in einem deaktivierten Edelstahlriegel, der sich schnell und einfach durch Ausglühen reinigen lässt.

Durch die minimale Aufheizzeit kann der Verlust leichtflüchtiger

Komponenten verhindert und eine hohe Reproduzierbarkeit erreicht werden. Durch das optimierte Interface zwischen Pyrolyзатор und Gas-Chromatograph werden Totvolumina und 'Cold spots' und damit schlecht reproduzierbare Peaks vermieden.

Abbildung 7 verdeutlicht in acht aufeinanderfolgenden Messungen eines Styrol-Butadien-Polymerblends die exzellente Reproduzierbarkeit des Pyrolyse-GCMS-Systems. Auf Wunsch kann das System zusätzlich mit einem FID (Flammenionisa-

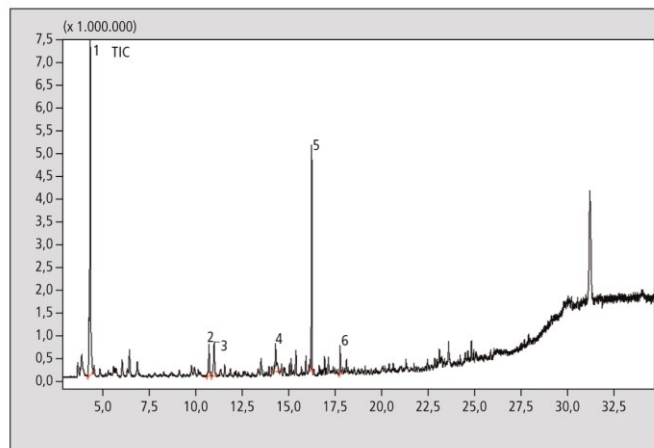


Abb. 4: Pyrogramm der Elastomerprobe C, Butadien-Kautschuk mit Spuren der Probe A verunreinigt [Ergebnisse der Bibliothekssuche einiger signifikanter Peaks: 1) Cyclobuten; 2) Benzol; 3) 1,3-Cyclohexadien; 4) Methyl-Benzol; 5) 4-Ethynyl-Cyclohexen; 6) Styrol]

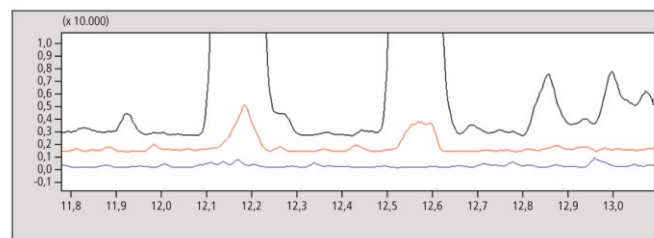


Abb. 5: Ausschnitt des Vergleichs der Massenspur m/z 112 von 11,8 bis 13 Minuten der Probe A (schwarz), Probe C (rot) und Probe D (blau)

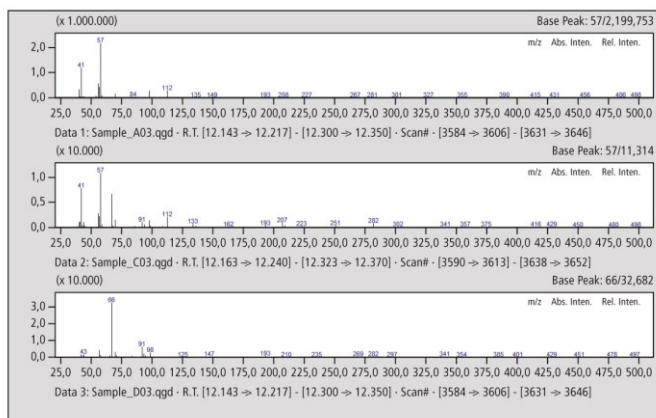


Abb. 5a: Vergleich der Massenspektren der Peaks bei 12,17 Minuten

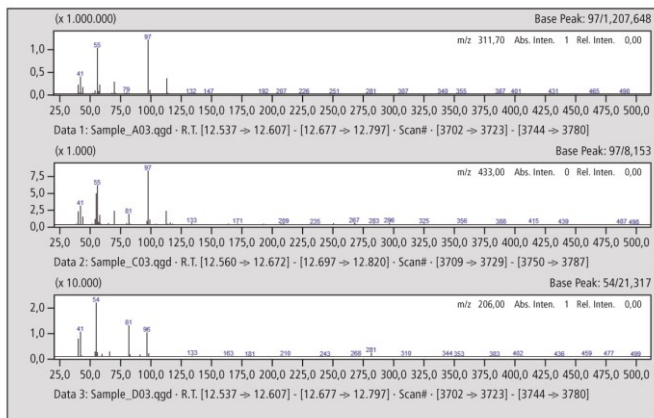


Abb. 5b: Vergleich der Massenspektren der Peaks bei 12,56 Minuten

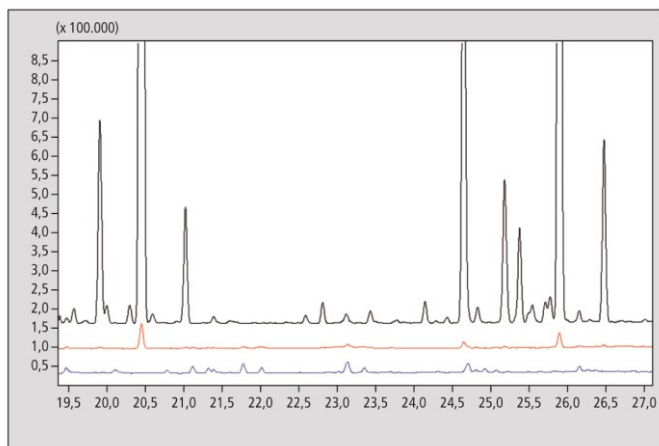


Abb. 6 Ausschnitt des Vergleichs der Massenspur m/z 97 von 19,5 bis 27 Minuten der der Probe A (schwarz), Probe C (rot) und Probe D (blau). Spuren des Butyl-Kautschuks finden sich bei 20,45 und 25,92 Minuten.

tionsdetektor) ausgerüstet werden. Auch mit diesem Detektor wurden Reproduzierbarkeitsmessungen des Styrol-Butadiene-Polymer blends durchgeführt.

In Tabelle 1 sind einige statistische Details der Auswertung von einem signifikanten Peak (Peak C: Butadien Dimer) aufgelistet. Die Quantifizierung erfolgte über die Area Normalization, oder Area %-Methode, die sehr gute Ergebnisse liefert, auch wenn die einzelnen Proben nicht eingewogen werden konnten. Für die quantitative Auswertung von Pyrolyse-GCMS-Daten wird die Quantifizierung von charakteristischen SIM-Massenspuren (Single Ion Monitoring) mit der Internen Standardmethode empfohlen.

Wertvolle Zeitersparnis durch einen Autosampler

Bei allen hier gezeigten Messungen wurden die Proben mit dem Autosampler für den Pyrolyзатор EGA/PY-3030D aufgegeben – er leistet wertvolle Dienste, gerade wenn viele Proben analysiert werden müssen. Das Probenkarussell des Autosamplers kann mit 48 Tiegel aus Edelstahl bestückt werden und die Programmierung einer Sequenz erfolgt über eine einfache, bedienerfreundliche Oberfläche.

Zusammenfassung

Die Pyrolyse GCMS ist eine moderne, leistungsfähige Methode, um künstliche Polymere und Biopolymere genau zu charakterisieren und zu quantifizieren. Die Einsatzmöglichkeiten sind breit gefächert und reichen von der Kunststoffherstellung und -verarbeitung, Autoindustrie, Papierindustrie, Holzanalytik, über die Analyse von Harzen, Farben, Lacken, Klebstoffen bis zu Anwendungen in der Forensik, Kunst und Archäologie.

Dabei kann der Ofenpyrolyзатор EGA/PY-3030D viel mehr leisten, als bei diesem besonderen Anwendungsbeispiel gezeigt wurde. Durch spezielle Probengeber kann zwischen verschiedenen Aufgabetechniken gewählt werden – wie der Double-Shot Technik, der Reaktiven Pyrolyse oder der Bestrahlung der Polymere mit UV-Licht, um Alterungsprozesse zu simulieren.

Standardmäßig sind darüber hinaus EGA-Messungen (Evolved Gas Analysis) mit einer extrem kurzen Kapillarsäule ohne stationäre Phase möglich, um unter anderem die optimale Pyrolysetemperatur einer Probe zu bestimmen.

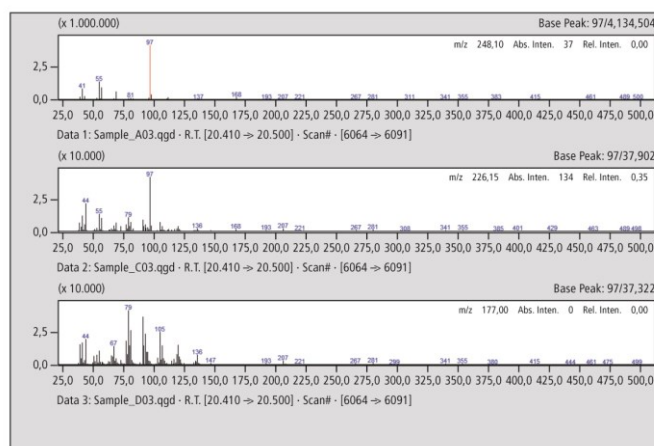


Abb. 6a Vergleich der Massenspektren der Peaks bei 20,45 Minuten

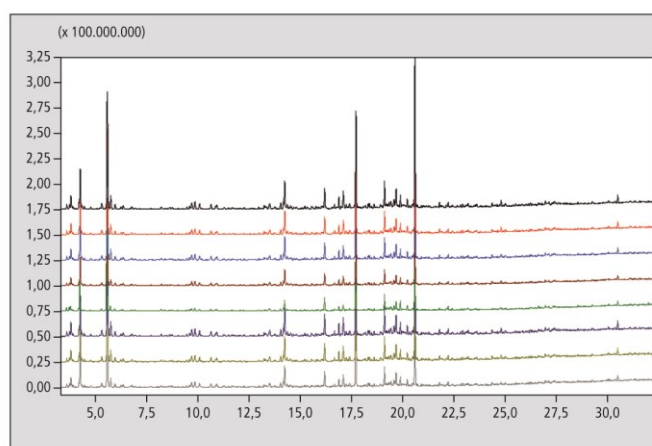


Abb. 7 Vergleichbarkeitsmessungen (8 Läufe) eines Styrol-Butadiene-Polymerblends mit der Pyrolyse-GCMS

Tab. 1 Statistische Auswertung von Vergleichbarkeitsmessungen (10 Läufe) mit Pyrolyse-FID

ID#1 Präparat Name: C			
Datei	Ret.-Zeit	Fläche	Kon. [%]
FID_Sample_E_repro02.gcd	9,314	1160042	22,115
FID_Sample_E_repro03.gcd	9,314	1313027	21,300
FID_Sample_E_repro05.gcd	9,325	1595818	22,281
FID_Sample_E_repro06.gcd	9,316	1308772	21,753
FID_Sample_E_repro07.gcd	9,314	1534222	21,344
FID_Sample_E_repro08.gcd	9,312	1095007	22,265
FID_Sample_E_repro09.gcd	9,321	1516246	22,459
FID_Sample_E_repro10.gcd	9,315	1318044	21,940
FID_Sample_E_repro11.gcd	9,317	1396971	21,947
FID_Sample_E_repro12.gcd	9,319	1512641	22,112
Durchschnitt	9,317	1375079	21,952
Rel. Standardabweichung (%)	0,040	12.110	1,765
Maximum	9,325	1595818	22,459
Minimum	9,312	1095007	21,300
Standard Deviation	0,004	166521	0,387