



## Nachweis von nicht flüchtigen Inhaltsstoffen in Lösungsmitteln

Markus Keuerleber

Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA

Rückstandsfreie Lösungsmittel sind für viele Bereiche der chemischen Analytik unverzichtbar, insbesondere dann, wenn sie zum Nachweis von Rückständen in Proben vorgesehen sind. Für die meisten Anwendungen, bei denen es nur auf die Reinheit bzgl. der flüchtigen Komponenten in Lösungsmitteln ankommt, wie z. B. bei der Gaschromatografie, sind die kommerziell erhältlichen hochreinen Qualitäten hervorragend geeignet.

Interessiert man sich jedoch für nicht flüchtige Rückstände im Probenmaterial, werden Lösemittel benötigt, die einen besonders geringen Anteil an Fremdstoffen aufweisen, der am Ende im getrockneten Rückstand wiedergefunden wird. Hier müssen für bestimmte Anwendungen oft bis zu 100 ml oder mehr an Lösungsmittel für die Analyse eingesetzt werden, sodass solche Rückstände viel stärker ins Gewicht fallen können.

Um diese Anwendung zu bedienen, werden im Chemikalienhandel besonders reine Qualitäten angeboten, mit der Angabe des maximal vorhandenen Rückstandes (Angabe erfolgt meist in  $< x$  ppm). Typische Werte sind beispielsweise 3-5 ppm für die gängigen Lösungsmittel (Hexan, Isooctan, Dichlormethan u. w.). Zur Art des Rückstandes ist jedoch in der Regel wenig bekannt.

In den Analysenzertifikaten findet man neben allgemeinen Informationen wie Aussehen, Dichte, Molekulargewicht, beispielsweise folgende Angaben:

- Brechungsindex
- Wassergehalt
- nicht flüchtige Substanzen (als Summe)
- ggf. freie Säure

Was sich genau hinter der Bezeichnung „nicht flüchtige Substanzen“ verbirgt, wird nicht ausgeführt und ist nur schwer recherchierbar.

Eine IR-Analyse des Rückstandes kann aber auf einfache Art und Weise einen ersten Überblick verschaffen. Hierzu wird ein bestimmtes Volumen des hochreinen Lösungsmittels unter sehr schonenden Bedingungen im Evaporator unter Stickstoffatmosphäre automatisch auf ein kleines definiertes Volumen eingengt, schließlich bis zur Trockne eingedampft und mittels IR untersucht.

Die erhaltenen Rückstände können zudem mit weiteren Methoden (z. B. ToF-SIMS) ergänzend untersucht werden. Eine gravimetrische, quantitative Bestimmung der nicht flüchtigen Substanzen, um die Angaben im Zertifikat zu überprüfen, erfordert hingegen entsprechend große Einsatzmengen.

Denkbare Verunreinigungen dieser Art können u. a. auf Stabilisatoren zurückgeführt werden, die dem Produkt absichtlich zugesetzt worden sind, um eine vorzeitige Alterung oder Zersetzung zu verhindern, beispielweise phenolische Antioxidantien.

Abhängig vom Produkt finden sich jedoch auch salzartige Stoffe oder unpolare Komponenten, wie paraffinische Kohlenwasserstoffe oder gar Silikone. Die Herkunft dieser Stoffklassen ist nicht in allen Fällen bekannt. Denkbar wären Dichtungen u. ä., mit denen das Lösungsmittel während der Herstellung, Abfüllung oder Lagerung in Kontakt kommt.

Besonders ärgerlich ist es, wenn dabei ein sehr rein gewonnenes Lösungsmittel durch weiteres Handling erneut verunreinigt wird. Dies kann ggf. auch durch ungeeignetes Verpackungsmaterial geschehen. Bei unseren Untersuchungen haben wir vermehrt auffällige Lieferungen aus der neueren Zeit bemerkt. Der Grund hierfür ist unbekannt.

Da die Stoffklassen der vorgenannten Verunreinigungen ebenso auch Gegenstand von Rückstandsanalysen sein können, wirken sich diese als besonders störend aus. Eine Abtrennung ist nur mit verhältnismäßig hohem Aufwand, z. B. durch Destillation oder Reinigung über geeignete Sorbentien möglich und damit auch sehr zeit- und kostenraubend.

Am Ende des Artikels werden Beispiele von IR-Spektren für „gute“ und „schlechte“ Ergebnisse für Chargen oder Lieferungen gebräuchlicher Lösungsmittel bzw. unvermutete Rückstände oder bekannte Zusätze vorgestellt.

Um vor der eigentlichen Rückstandsanalyse sicherzustellen, dass keine störenden nicht flüchtigen Stoffe im verwendeten Lösungsmittel vorhanden sind, empfiehlt sich eine Eingangskontrolle jeder Lösungsmittel-Lieferung. Dies kann elegant und reproduzierbar mit einem Stickstoff-Evaporator und nachfolgender Analytik (IR, ggf. ToF-SIMS) durchgeführt werden.

### Weitere Anwendungen:

Möglich sind neben Chargenvergleichen, der Kontrolle/Bewertung der Produktionsumgebung bei der Herstellung des Lösungsmittels auch Haltbarkeitstests (etwa bei Lösungsmitteln, die bei Überlagerung aufgrund von Oxidation/Reaktion weitere, ggf. nicht flüchtige Folgeprodukte bilden). Im Lackbereich kann letzteres bei einigen Anwendungen durchaus sinnvoll sein, um Fehlchargen bei Produktansätzen zu vermeiden.

### Messequipment:

Turbovap II, Stickstoffevaporator, Fa. Biotage;

Spectrum Frontier, FT-IR Spektrometer Fa. Perkin Elmer

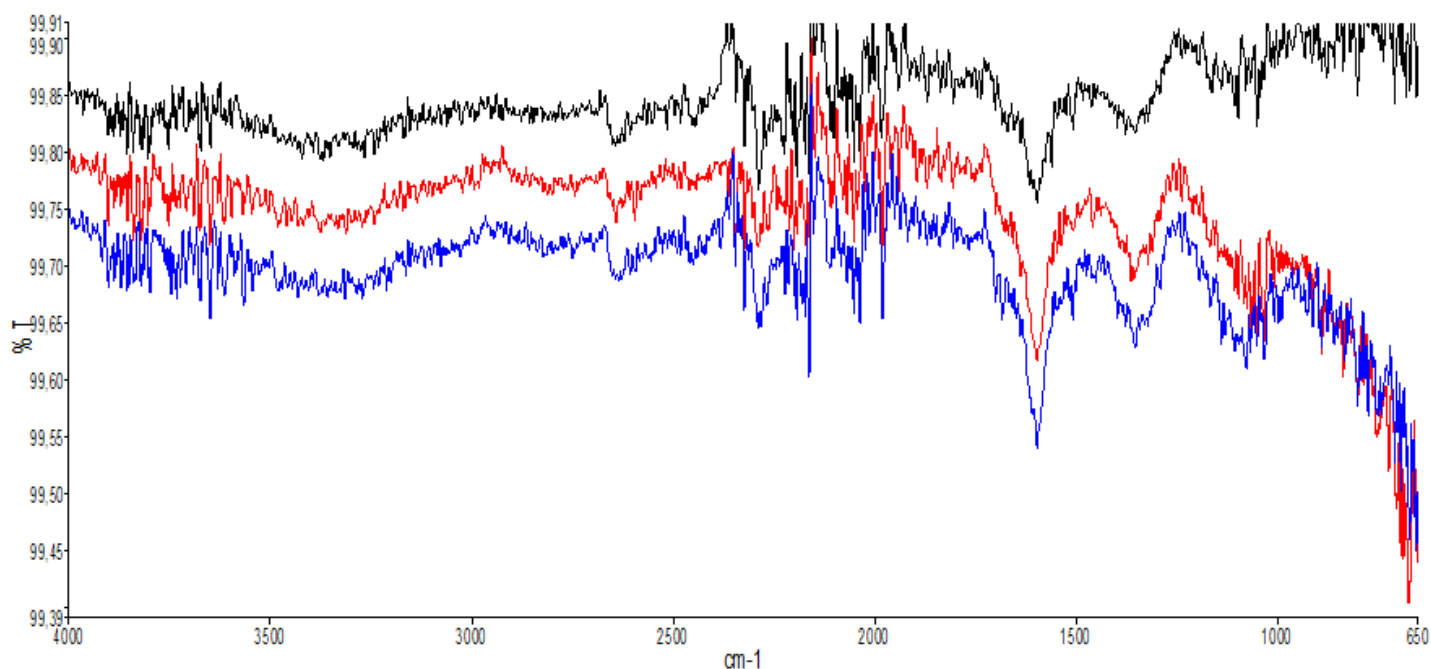


Abb. 1: Drei IR-Spektren vom Rückstand aus je 100 ml n-Hexan, Altbestand hoher Qualität; kaum charakteristische Banden bzw. nur geringe Intensitäten erkennbar, gut geeignet für die Rückstandsanalyse.

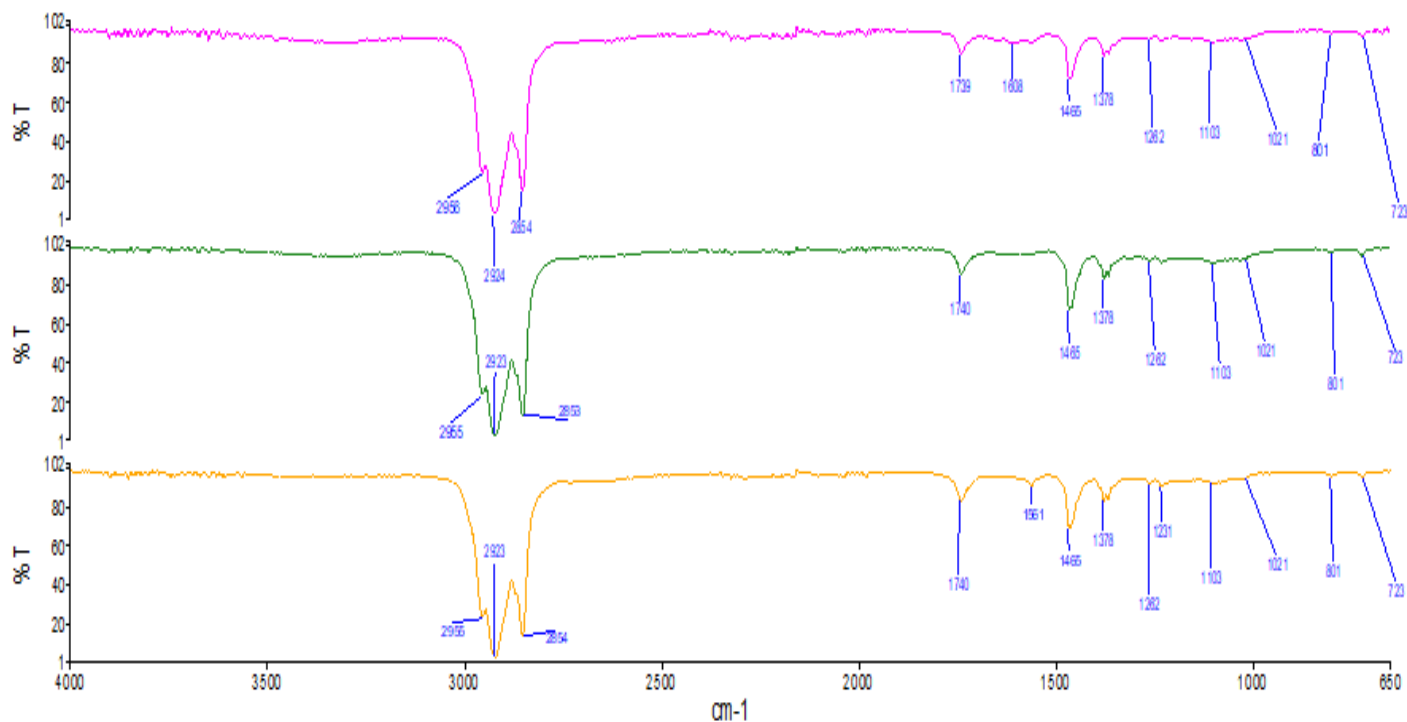


Abb. 2: Drei IR-Spektren vom Rückstand aus je 100 ml Dichlormethan, Neuware mit als „hoch“ angegebener Qualität: deutlich erkennbare Absorptionsbanden, die auf paraffinische Verbindungen und Silikonbestandteile hinweisen, ungeeignet für eine Rückstandsanalytik, Herkunft des Rückstandes ist unbekannt.

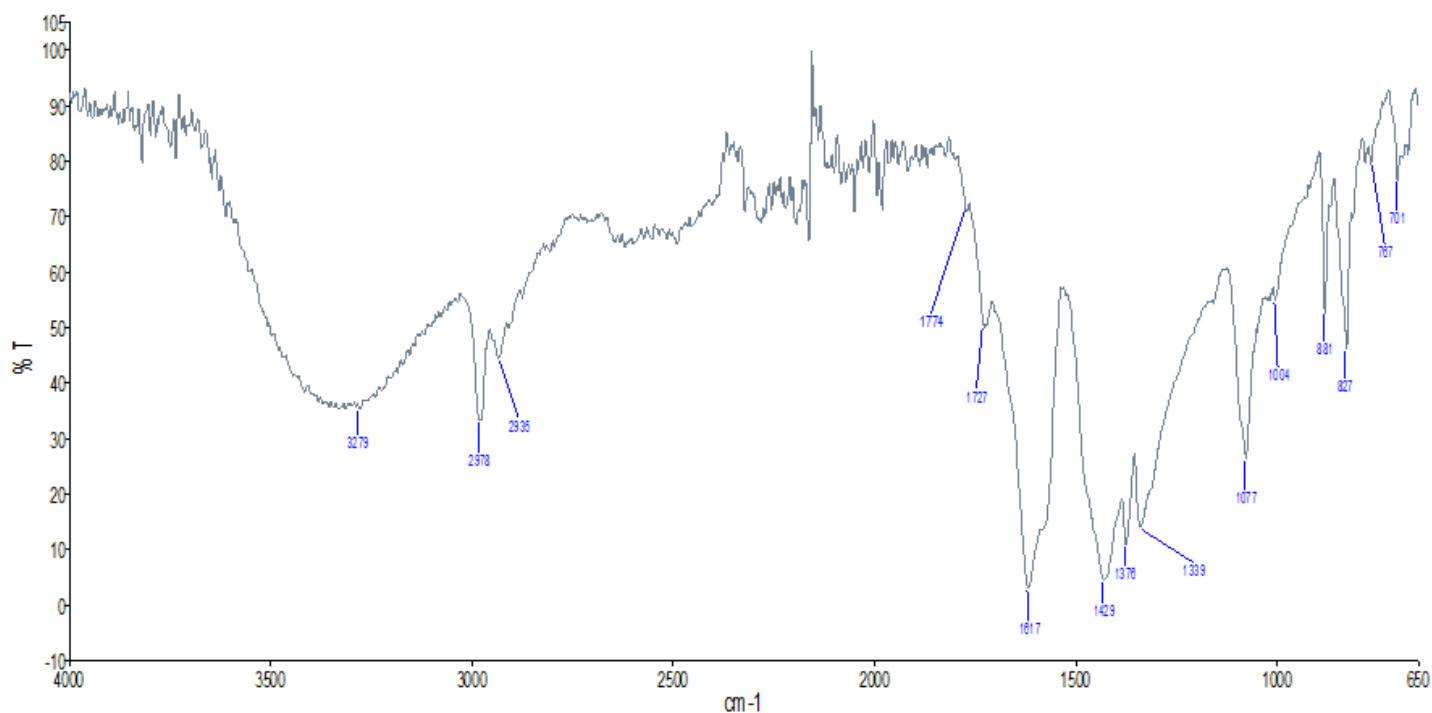


Abb. 3: IR-Spektrum vom Rückstand aus 100 ml Ethanol, Neuware mit als „hoch“ angegebener Qualität: deutlich erkennbare Absorptionsbanden, die polare salzartige (Carboxylat-/und/oder Amin-) Verbindungen bestätigen, ungeeignet für eine Rückstandsanalytik, Herkunft des Rückstandes ist unbekannt.

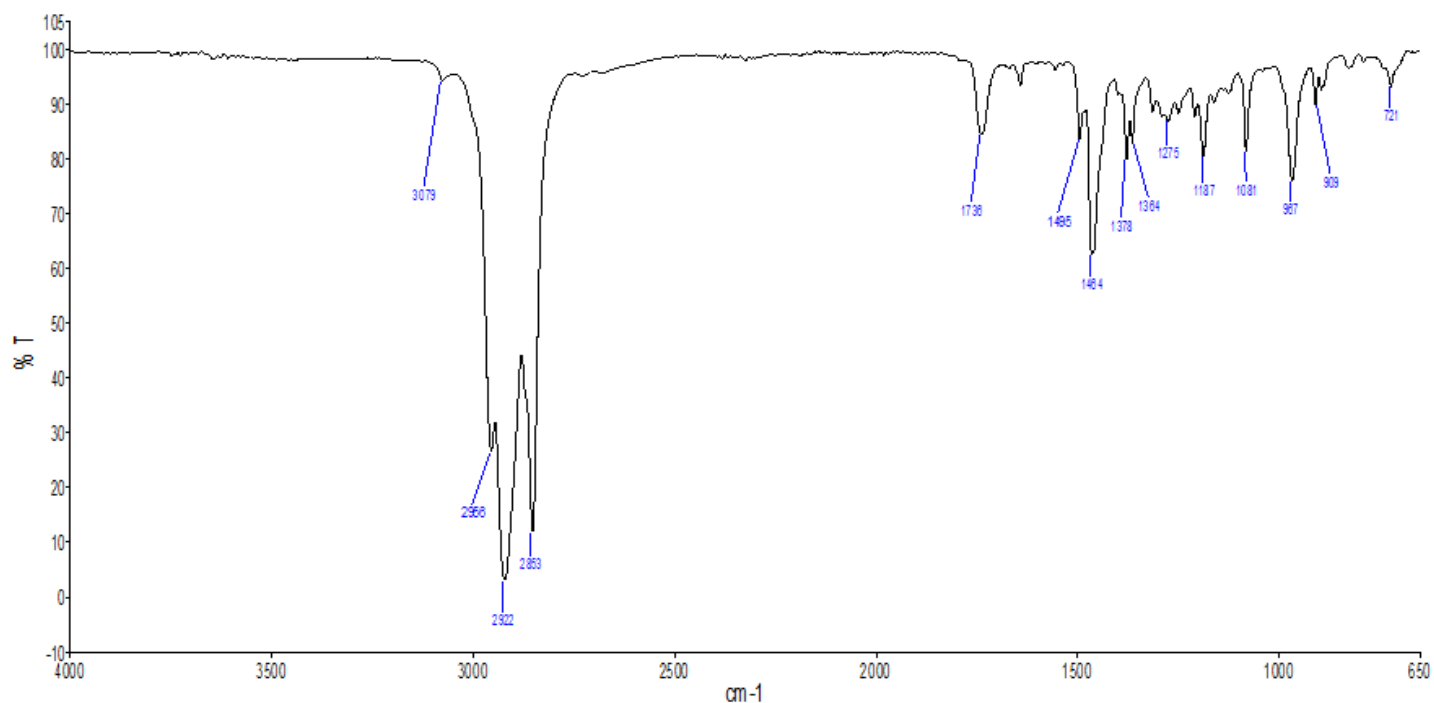


Abb. 4: IR-Spektrum vom Rückstand aus 100 ml Ethanol, Neuware mit als „hoch“ angegebener Qualität: deutlich erkennbare Absorptionsbanden, die u. a. auf den Stabilisator zurückzuführen sind; für Analytik nur bedingt geeignet.