

GC/MS-Analyse an Elastomeren und anderen Polymeren – Einsatzgebiete verschiedener Messmethoden –

Ein Bericht von Dr. Benedikt Ritschel, O-Ring Prüflabor Richter GmbH

Unter einer GC/MS-Analyse versteht man die Identifikation eines Substanzgemischs durch die Verwendung eines an einen Gaschromatographen gekoppelten Massenspektrometers. Das Prinzip dieser Messmethode wurde in den 1950er Jahren von Roland Gohlke und Fred McLafferty beschrieben und führte in den 1990er Jahren das erste Mal zu einer Auftrennung und Identifizierung eines Stoffgemischs.^[1, 2] Bei dieser Analysemethode wird ein gasförmiges Substanzgemisch zunächst in einen Gaschromatographen injiziert. Mittels eines Trägergases wie zum Beispiel Helium wird dieses durch eine Kapillar-Trennsäule geleitet und es kommt zu einer chromatographischen Auftrennung der einzelnen Substanzen. Um eine bestmögliche Trennung zu erhalten, stehen hierbei verschiedenste Trennsäulen bezüglich der Länge, dem Innendurchmesser sowie der stationären Phase zur Verfügung. Des Weiteren sind diese in einem programmierbaren Ofen positioniert, wodurch mit anpassbaren Heizprogrammen die Trennleistung optimiert werden kann. Nach der gaschromatographischen Auftrennung werden die Substanzen am gekoppelten Massenspektrometer detektiert und mit den erhaltenen Massenspektren über einen Datenbankabgleich identifiziert und zugeordnet.

Die verschiedenen GC/MS-Messmethoden im Überblick



*Abb. 1: GC/MS mit Pyrolyseeinheit
der Firma FrontierLab*

Im Bereich der Polymere wird häufig die sogenannte **Pyrolyse-Gaschromatographie (PY-GC/MS)** eingesetzt um die Struktur dieser Systeme sowie deren organische Additive zu untersuchen. Hierbei ist es möglich auch geringste Probenmengen (5-200 µg) zu verwenden, welche durch Temperaturen von 500-1400 °C pyrolysiert werden. Auf eine große Probenvorbereitung, wie beispielsweise einer nasschemischen Extraktion, kann in der Regel verzichtet werden.^[3- 5] Anschließend an die Pyrolyse werden die flüchtigen Substanzen, wie Zersetzungsprodukte der Polymermatrix oder der Additive mit Hilfe der GC/MS aufgetrennt und analysiert. Durch die charakteristischen Chromatogramme und Massenspektren der jeweiligen Polymerverbindungen und Additive können die Polymere in Bezug auf deren Beschaffenheit und auf

den Polymerisationsprozess analysiert werden. Diese Analysemethode eignet sich dementsprechend für eine Beurteilung neu entwickelter Materialien, zur Qualitätskontrolle, zur Charakterisierung, zur Schadensanalyse und für Vergleichsanalysen.^[3-5] Zu beachten ist bei dieser Methode jedoch, dass auf Grund der geringen Probenmenge eine große Streuung der Messergebnisse bei (teil-)zersetzten Verbindungen oder bei heterogenen Polymeren mit z. B. schlechter Durchmischung, Phasentrennung oder ähnlichem erfolgen kann.^[4] Weiterhin kommt es bei der PY-GC/MS durch die große Anzahl an Substanzen im Stoffgemisch schnell zu unübersichtlichen oder überlagerten Chromatogrammen was eine Zuordnung der einzelnen Substanzen erschwert.^[5]

Um eine Zersetzung der Polymermatrix zu verhindern und somit ein übersichtlicheres Chromatogramm der Probe zu erhalten, empfiehlt es sich eine **Thermodesorptions-Gaschromatographie (TD-GC/MS)** durchzuführen. Hierbei wird die Probe – in Abhängigkeit der gesuchten Substanzen – auf Temperaturen unter der Zersetzungstemperatur des Polymers erhitzt.^[5] Die Herausforderung dieser Methode ist es die richtige Temperatur der Thermodesorption zu finden, welche einen Kompromiss zwischen der Mobilisierung des unzerstörten Additivs und der Zersetzungsprodukte durch eine Pyrolyse z. B. der Polymermatrix darstellt.^[5] Durch die große Vielzahl an erhältlichen Elastomeren und Kunststoffen (Matrix) unterschiedlichster Zusammensetzungen (Additive) muss eine Überladung der Säule durch (leicht-)flüchtige Substanzen vermieden werden. Um hierfür Abhilfe zu schaffen empfiehlt es sich, bei unbekanntem Polymerproben zunächst eine thermogravimetrische Analyse (TGA) durchzuführen. Durch die erhaltenen Daten der TGA, insbesondere durch den Anteil der flüchtigen Komponenten, kann die Probenmenge entsprechend angepasst werden.^[6] Um auch geringe Mengen an Additiven zu detektieren kann unter Umständen die Probenmenge erhöht werden, was jedoch schnell zur zuvor erwähnten Überladung führen kann. Um dies zu vermeiden aber dennoch Substanzen mit geringem Dampfdruck bzw. mit geringen Konzentrationen im Polymer zu detektieren, kann ein **Kaltaufgabesystem (KAS; engl.: cooled injection system (CIS))** verwendet werden.^[7] Durch Kryofokussierung können Substanzen zunächst durch tiefe Temperaturen angereichert, anschließend schlagartig erhitzt und somit gesammelt auf die Säule gegeben zu werden. Diese Methode ermöglicht es, neben variablen Probenmengen bis hin zu 200 mg schönere *Peakshapes* und eine bessere Auflösung zu erhalten sowie die Lebensdauer des System zu verlängern.^[8, 9]

Die Pyrolyse- und die Thermodesorptions-Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie stellen daher ein wichtiges Verfahren zur Analyse von Polymeren bezüglich deren Zusammensetzung der Polymermatrix sowie der verwendeten Additive dar. Neben der separaten Analyse (*single-shot*) werden sie zudem häufig als Tandemanalyse (*double-shot*) durchgeführt. Dies birgt vor allem für die PY-GC/MS den Vorteil eines übersichtlicheren Totalionenchromatogramms (TIC), da die leichtflüchtigen Komponenten mittels der vorgeschalteten TD-GC/MS aus der zu untersuchenden Probe entfernt werden.



Abb. 2: Thermodesorptionseinheit (TD3.5+) mit Kaltaufgabesystem (CIS 4) der Firma Gerstel.



Abb. 3: heizbarer (Schüttel)Rührer der statischen Headspace der Firma Gerstel.

Eine weitere Methode der Gaschromatographie ist die sogenannte **Headspace-Technik (HS-GC/MS)**. Durch das Erhitzen eines Feststoffes oder einer flüssigen Probe in einem geschlossenen, abgedichteten Glas stellt sich nach einer Zeit ein Gleichgewicht von (leicht-)flüchtigen Substanzen zwischen der festen bzw. flüssigen Phase und der darüber stehenden Gasphase ein.^[6, 10] Diese Methode eignet sich unter anderem für Proben mit geringer thermischer Stabilität, da in der Regel Temperaturen von unter 150 °C verwendet werden – es wird daher eine Zersetzung von z. B. der Polymermatrix vermieden.^[10] Zudem können durch die Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln Additive zunächst ohne Auflösen des Polymers in die flüssige Phase extrahiert und anschließend mit der *Headspace*-Methode untersucht werden.^[6] Bei der sogenannten **statischen Headspace (S-HS-GC/MS)** Methode wird ein Teil der Gasphase mittels einer Spritze entnommen und direkt auf die Säule gegeben. Trotz der, im Vergleich zu den zuvor beschriebenen

Methoden, eher geringen Empfindlichkeit (Bereich: hohe ppm bis %) wird die statische *Headspace*-Methode auf Grund ihrer hohen Automatisierbarkeit häufig als Analyseverfahren verwendet.^[11, 12] Um (leicht-)flüchtige Komponenten im niedrigen ppm- bis ppt-Bereich zu analysieren, empfiehlt sich die sogenannte **dynamische Headspace (D-HS-GC/MS)**. Hier werden die flüchtigen Komponenten durch einen permanenten Gasstrom auf Adsorbentien oder in eine Kühlfalle geleitet, was zu einer Anreicherung der Komponenten führt. Durch das Aufwärmen der Adsorbentien oder der Kühlfalle – vergleichbar mit der TD-KAS-GC/MS-Methode – werden die (leicht-)flüchtigen Verbindungen erneut desorbiert und gesammelt auf die GC-Säule gegeben.^[10-12]

Neben der indirekten Injektion von Flüssigkeiten mittels PY-, TD(-KAS)- und HS-GC/MS, bei denen die flüssigen Proben in den jeweiligen „Gefäßen“ zunächst in die Gasphase gebracht werden, können Lösungen auch direkt injiziert werden. Hierbei gibt es verschiedene Techniken: die *(cool)-On-Column-*, die *direct-*, die *splitless-*, die *split-* und die Kaltaufgabe-Technik. Bei der *On-Column*-Technik wird die flüssige Probe direkt auf die Säule gegeben und dort mittels programmierbaren Temperatur-programmen/Öfen in die Gasphase gebracht und aufgetrennt. Im Gegensatz hierzu wird bei der direkten Injektion die Probe zunächst im heißen Einsatz verdampft, bevor die gesamte Probe auf die Säule gelangt. Vergleichbar hierzu ist die *splitless*-Methode, bei welcher die Probe ebenfalls zunächst im heißen Injektor verdampft wird. Der Unterschied zur direkten Injektion liegt darin, dass bei der *splitless*-Methode nicht die gesamte Probe auf die Säule gelangt, sondern der Hauptteil der Probe innerhalb der ersten Zeit der Analyse (1 bis 2 Min) durch den *split*-Ausgang abgeführt wird. Da diese Methode einfacher automatisiert werden kann als die *direct*-Methode wird sie im niedrigen ppm-Bereich bevorzugt. Die *split*-Methode ist die bei weitem am Häufigsten durchgeführte Methode und eng mit der *splitless*-Methode verwandt. Das sogenannte *split*-Verhältnis gibt das Verhältnis zwischen dem Anteil der gasförmigen Probe welches auf die Säule gelangt und dem aus dem *split*-Ausgang entweichenden Anteil an. Bei einem *split*-Verhältnis von 100:1 verlässt 99% der Probe, getragen vom Trägergas, durch den *split*-Ausgang das



Abb. 4: Probengläschen zur Flüssiginjektion.

System und nur 1% gelangt auf die Säule. Es ist somit möglich die Probenmenge welche auf die Säule gelangen soll, gemäß der vorhandenen Proben beliebig zu variieren. Aus diesem Grund wird diese Methode insbesondere bei unbekanntem Proben sowie bei hohen Analytkonzentrationen verwendet, um ein Überladen der Säule zu verhindern. Die Kaltaufgabe-Technik oder auch PTV-Technik (*programmed temperature vaporizing*) kann als universelles Injektorsystem gesehen werden. Die Temperatur des Einlasses liegt hierbei unter den Siedetemperaturen des Lösungsmittels sowie der Analyten. Anschließend wird die Probe mit Hilfe eines Temperaturprogrammes verdampft. Der große Vorteil der PTV-Technik liegt darin, dass diese sowohl im *direct-*, *split-*, *splitless-* und *solvent-vent-* Modus sowie inklusive eines Kaltaufgabesystems (KAS) zur weiteren Probenfokussierung betrieben werden kann. Der *solvent-vent-* Modus nutzt das *split-* Ventil um Lösungsmittel aus dem System zu entfernen. Diese Art der Injektionsmethode ermöglicht es, unbekannte, dreckige und hochkonzentrierte Proben sowie große Probenmengen, mit einem Injektor zu untersuchen.^[11, 13-16]

Die Probenvorbereitung



Abb. 5: Feststoffproben für die Headspace- (100 mg, links), Thermodesorption- (1.5 mg, Mitte) und Pyrolyse-GC/MS (0.15 mg, rechts).

Ein wichtiger, nicht zu vernachlässigender Aspekt bei der GC/MS-Analytik ist die Probenvorbereitung. Bei der Verwendung von festen Proben wie z. B. Elastomeren oder anderer Polymeren für die Thermodesorption- oder Pyrolyse-GC/MS werden lediglich geringe Mengen an Probenmaterial benötigt, was den Aufwand der Probenvorbereitung auf ein Minimum beschränkt.^[5] Im Falle der *Headspace*-GC/MS können auch größere Probenmengen (> 100 mg) eingesetzt werden. Hierbei ist es zwar möglich Proben „zerstörungsfrei“, z. B. bei der Analyse von Kleinteilen oder kleinen O-Ringen, zu untersuchen, was die Probenvorbereitung ebenfalls auf ein Minimum reduziert. Dies in der Regel ist jedoch eine Seltenheit. Da bei der *Headspace*-GC/MS, wie zuvor beschrieben, die Gasphase analysiert wird, ist es essenziell das Gleichgewicht zwischen der festen Phase und der Gasphase optimal einzustellen. Hierfür muss zwischen dem Gesamtvolumen des *Headspace*-Gläschens, der Probe (bzw. deren Oberfläche) und dem entstehenden Analytvolumen in der Gasphase das beste Verhältnis gefunden werden.^[8] Um eine geringere Nachweisgrenze zu erhalten, kann auf die dynamische *Headspace* oder die *Solid-Phase-Microextraktion* (SPME) zur Anreicherung der Analyten zurückgegriffen werden^[6, 8].

Für eine Untersuchung von Analyten in der Gasphase (z. B. Umgebungsluft an Arbeitsplätzen) können die Proben entweder direkt und ohne Anreicherung analysiert werden oder vor der Analyse *via* Adsorption, Absorption oder Reaktion/Derivatisierung angereichert werden. Letzteres geschieht in

der Regel mittels Probenahmepumpen, Adsorptionsröhrchen, Impingern/Waschflaschen, Reaktionsammlern oder Denudern.^[17]

Als aufwändigste Probenvorbereitung kann die der flüssigen Proben gesehen werden. Die gängigsten Probenvorbereitungsschritte beinhalten eine flüssig/flüssig oder fest/flüssig Extraktion.^[16] Für Polymere können z. B. Additive wie Weichmacher durch eine Soxleth-Extraktion oder eine *solid-phase-extraction (SPE)* aus der Matrix entfernt und getrennt von dieser analysiert werden. Die Migration von löslichen Stoffen einer Matrix in ein hochsiedendes Lösungsmittel wird ebenfalls bei der *Headspace*-Methode genutzt. Hier wird der zu untersuchende Feststoff in einem geeigneten, hochsiedenden Lösungsmittel direkt im heizbaren (Schüttel)Rührer extrahiert und die löslichen und flüchtigen Bestandteile der Probe in die Gasphase gebracht und analysiert.^[6, 18] Analyten wie Öle und Fette sowie wässrige oder organische Medien können durch flüssig/flüssig Extraktionen wie z. B. mittels eines Scheidetrichters aufgearbeitet werden. Je nachdem ob eine qualitative oder quantitative Bestimmung der Proben durchgeführt werden soll, birgt die Art der Probenvorbereitung von Flüssigkeiten eine Vielzahl an genauen und zeitaufwändigen Schritten.



Abb. 6: Soxleth-Extraktionsapparaturen zur Extraktion von Additiven aus Elastomeren und anderen Polymeren.

Anwendungen der GC/MS-Analysemethoden im O-Ring Prüflabor Richter

Das O-Ring Prüflabor Richter befasst sich nicht wie der Name vermuten lässt ausschließlich mit O-Ringen, sondern ist know-how-Träger rund um die bauteilübergreifende Analyse von Elastomeren und anderen polymeren Werkstoffen. Einen wesentlichen Bestandteil des Unternehmens stellt neben dem Prüflabor, welches für die physikalische Prüfung und Beständigkeitsprüfungen von Polymerwerkstoffen und Bauteilen zuständig ist, die kontinuierlich wachsende Analytik Abteilung dar. Für eine tiefgehende Analyse von Werkstoffen z. B. im Rahmen einer Schadensanalyse oder vergleichenden Analysen wird neben den Prüfverfahren der FTIR-Spektroskopie, der Thermogravimetrischen Analyse (TGA), der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC, *differential scanning calorimetry*), der Dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) und der Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenstrahlen-Analyse (REM/EDX, *energy dispersive X-ray spectroscopy*) ebenfalls die Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie (GC/MS) eingesetzt. Der Analytik Abteilung stehen hierbei zwei GC/MS-Geräte zur Verfügung:

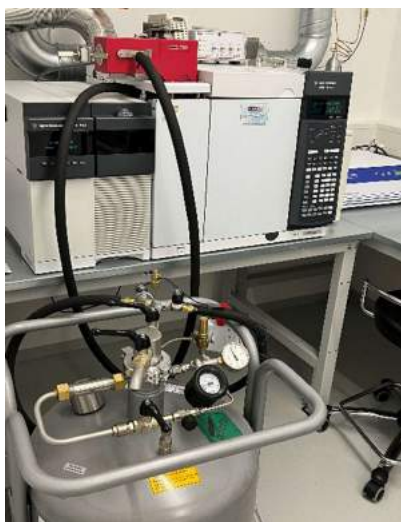


Abb. 7: GC/MS mit EI-Quelle, einer TD/PY- und einer TD/LN-KAS-Einheit.

Das in Abbildung 7 gezeigte System (EI-Quelle, EI: Elektronenstoß-Ionisation) ermöglicht es mit Hilfe von *single* und *double-shot* Thermodesorptionen bzw. Pyrolysen sowie Thermodesorptionen mit Flüssigstickstoff gekühltem Kaltaufgabesystemen, die Beschaffenheit der Polymere eindeutig zu identifizieren sowie Spezifikationen wie z. B. die VDA 278 (Charakterisierung organischer Emissionen nichtmetallischer KFZ-Werkstoffe) präzise durchzuführen.

Als weiteres System steht eine GC/MS mit EI- und CI-Quelle (CI: Chemische Ionisation) inklusive *Autosampler* zur Verfügung (Abb. 8). Diese ermöglicht die Anwendung der Flüssiginjektion, der statischen *Headspace* und der Thermodesorption mit Ethanol gekühltem Kaltaufgabesystem. Zudem kann unter der Verwendung des KAS in Verbindung mit der statischen *Headspace*-Einheit, eine „pseudo-dynamische“ *Headspace* durchgeführt werden (HIT-Methode (*hot injection method*): Mehrfachinjektion und Kryofokussierung zur Probenanreicherung). Die statische *Headspace* kann z. B. zur Bestimmung der Gaskonzentration flüchtiger Siloxane (PV 3040), die Flüssiginjektion zur Gehaltsbestimmung extrahierbarer Siloxane (PV 3055) oder der Bestimmung von Nitrosaminen eingesetzt werden. Neben diesen quantitativen Methoden kann zudem eine Vielzahl an qualitativen Aussagen über die Zusammensetzungen von Elastomeren und anderen Polymeren getroffen werden. Im Zusammenspiel mit der FTIR-Spektroskopie, TGA, DSC, DMA, REM/EDX, hochauflösender Mikroskopie und dem *know-how* der Werkstoffe sowie deren Einsatzgebiete kann das O-Ring Prüflabor Richter z. B. im Zuge einer Schadensanalyse tiefe Einblicke in den Aufbau und mögliche Schadensmuster von Elastomeren und Kunststoffen gewinnen.

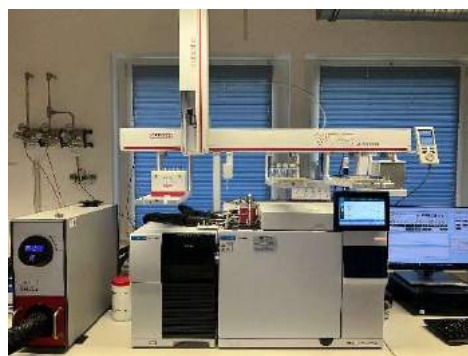


Abb. 8: GC/MS mit EI-/CI-Quelle, Autosampler, SHS-, Flüssiginjektions- und TD/KAS-Einheit.

Informationen über den Autor

Dr. Benedikt Ritschel schloss an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg in den Jahren 2012-2017 das Studium in der Fachrichtung Chemie ab und erlangte am Institut für Anorganische Chemie II unter der Leitung von Prof. Holger Braunschweig im Jahr 2021 den Abschluss zum Doktor der Naturwissenschaften. Nach einer halbjährigen Anstellung als Postdoktorand in derselben Arbeitsgruppe schloss sich Dr. Ritschel unserem Team im O-Ring Prüflabor Richter im März 2022 als Business Development Manager an. Neben seiner Aufgabe des Ausbaus der Analytischen Abteilung ist er zuständig für die Instandhaltung und die sachgemäße Durchführung unserer GC/MS-Geräte. Mit unserem Analytik-Team führt er zudem analytische Prüfungen im Bereich der Qualitätskontrolle und Schadensanalyse an Elastomeren und anderen Polymeren durch.

Literaturverzeichnis

- [1] F. W. McLafferty, *Analytical Chemistry* **1956**, 28 (3), 306–316.
- [2] R. S. Gohlke and F. W. McLafferty, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **1993**, 4 (5), 367–371.
- [3] S. Tsuge, H. Ohtani, *Polymer Degradation and Stability* **1997**, 58 (1–2), 109–130.
- [4] P. Kusch *et al.*, *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Chemicals, Concrete and Power Industries*, Butterworth-Heinemann, **2016**, 441–469, ISBN 9780081001165.
- [5] F. Akoueson *et al.*, *Science of The Total Environment* **2021**, 773, 145073.
- [6] M. Gröning *et al.*, *Advances in Polymer Science* **2008**, 211, 51–84.
- [7] C. R. Field *et al.*, *Journal of Chromatography A* **2013**, 1282, 178–182.
- [8] J. C. J. Bart, *Polymer Testing* **2001**, 20(7), 729–740.
- [9] E. Duemichen *et al.*, *Journal of Chromatography A* **2019**, 1592, 133–142.
- [10] A. C. Soria *et al.*, *Trends in Analytical Chemistry* **2015**, 71, 85–99.
- [11] N. H. Snow, G. S. Slack, *Trends in Analytical Chemistry* **2002**, 21(9-10), 608–617.
- [12] Y. Wang *et al.*, *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies* **2008**, 31, 1823–1851.
- [13] Choosing the right GC Injection Technique - Wiki - Consumables - Agilent Community (zuletzt aufgerufen am 06.07.2022).
- [14] S. K. Bhardwaj *et al.*, *International Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2016**; 6(1), 1–7.
- [15] E. Poy *et al.*, *Journal of Chromatography* **1981**, 217, 81–90.
- [16] H. G. J. Mol *et al.*, *Journal Of High Resolution Chromatography* **1996**, 19, 69–79.
- [17] Probenahme und analytische Bestimmung von Gasen und Dämpfen [Air Monitoring Methods in German language, 2006] **2012** (doi: 10.1002/3527600418.amsampgasd0015)
- [18] M. Rütters, F. Schels, *Adhäsion Kleben und Dichten* **2021**, 65, 22–31.