

Gaschromatografie, gekoppelt mit Massenspektrometrie (GCMS)

Bei einigen Herstellungs-Verfahren der HiTech-Industrien ist ein besonders hoher Reinheitsgrad der Prozess-Umgebung Voraussetzung für das Erreichen der Prozess-Ziele. Naturgemäß muss der Reinheitsgrad des dort eingesetzten Verbrauchsmaterials dem angepasst sein. Zum Reinraum-Verbrauchsmaterial gehören: Handschuhe, Wischmittel (Reinigungs-Tücher, Schwämme, Swabs und Mopps), Verpackungsmaterial und Klebe-Etiketten sowie die reine Arbeits-Bekleidung. Im Laufe der Zeit haben sich einige Ultra Hi-Tech-Bereiche herausgebildet, in denen die Reinheits-Anforderungen vergleichsweise nochmals um einige Größenordnungen höher sind.

Dazu gehören die Erzeugnisse der Raumfahrt-Industrie, die EUV-Lithographie-Anlagen aus dem Bereich der Halbleiter-Produktion, einige Komponenten der Lasertechnik und viele Produkte auf deren Oberflächen Atmosphären-Kondensat und persistierende Chemikalien-Reste aus vorangegangenen Fertigungs-Verfahren eine potentielle Gefahr für die Produkt-Funktionalität bilden. Während der Beitrag des Reinraum-Verbrauchsmaterials zur Freisetzung atmosphärisch übertragener partikulärer Kontamination denkbar gering ist. Beträgt er doch für den arbeitenden Menschen zusammen mit der speziellen Bekleidung etwa 50 %, für die Freisetzung von Handschuhen und Reinigungstüchern zusammen jedoch lediglich 1,9 % [Lit.]. Anders zeigt sich die Situation bei Betrachtung der Kontakt-Übertragung sowohl filmischer als auch partikulärer Kontamination beispielsweise zwischen Handschuh-Oberfläche und funktionaler Produktoberfläche. Hier steht die Übertragung organischer Filme zumeist im Zusammenhang mit organischen als auch anorganischen Partikeln und Faserfragmenten im Vordergrund und es kommt zur Übertragung filmischer Verunreinigungen im Dickenbereich von 2 bis 200 nm. Um diesen Bereich analytisch abzudecken stehen mehrere Verfahren zur Verfügung, die jedoch alle mit Investitionen von 80 -120.000 USD verbunden sind. Die analytischen Verfahren heißen FTIR-Fourier-Transformations-Infrarot Spektroskopie, Raman-Spektroskopie, GC-MS Massenspektrometer gestützte Gaschromatographie und LC Flüssigkeits-Chromatographie. Der Grund dafür, dass wir vom Clear & Clean-Forschungslabor uns für die GC-MS- Methodik entschieden haben lässt sich wie folgt begründen:

GC-MS ist eine analytische Technik, mit der komplexe Gemische flüchtiger, vorwiegend organischer Verbindungen ggf. bis in den ppt-Bereich hinein getrennt, identifiziert und gegebenenfalls quantifiziert werden können. Für die GC-MS-Analyse ohne Thermodesorptions-Einrichtung, müssen Verbindungen sowohl flüchtig als auch thermisch stabil sein. Der Massenspektrometer-gestützte Nachweis ermöglicht die Bestimmung der Molekülmasse chemischer Verbindungen und die Aufklärung ihrer Molekülstruktur. Letzteres lässt sich aus den spezifischen Fragmentierungs-Mustern ableiten, die organische Verbindungen beim Beschuss mit schnellen Elektronen einer MS-Ionenquelle zeigen. Dieser Modus wird als Elektronen-Ionisation (EI) bezeichnet, bei der Proben-Moleküle ein Elektron verlieren, so dass ein Molekül-Ion - gewissermaßen ein M⁺-Radikalkation entsteht. Aufgrund der relativ hohen auf das Molekül-Ion einwirkenden Energiemenge von etwa 70 eV fragmentiert dieses normalerweise in weitere „Sub“-Ionen mit charakteristischen relativen Häufigkeiten, woraus sich dann der für die betreffende Molekülstruktur charakteristische "Fingerabdruck" ergibt. Mit Hilfe geeigneter Datenbanken können diese Informationen zur Identifizierung chemischer Verbindungen und zur Strukturbestimmung derselben eingesetzt werden. Vom Clear & Clean-Forschungs-Labor wurde eine Agilent-GC-MS-Anlage angeschafft, die sich im Ausbau zur Thermo-Desorptions- und Pyrolyse-GC-MS befindet.

Die Pyrolyse-GC-MS ist eine instrumentelle Bestimmungsmethode, mit deren Hilfe sich auch schwer analysierbare und schwer flüchtige makro-molekulare Komplexe charakterisieren lassen, die in vielen industriell eingesetzten Materialien vorkommen. Anstelle der direkten Injektion organischer Verbindungen in ein Lösungsmittel hinein kann eine geringe Menge von wenigen mg

Probenmaterial (zum Beispiel Textilfasern und Filamente reiner HiTech-Reinigungs-Tüchern und Bekleidungs-Textilien, Nitrilkautschuk-Proben von Arbeits-Handschuhen, Verpackungsfolien für Reinraum-gängige Gebrauchs- oder Fertig-Produkte etc.). Die Proben werden einige Sekunden lang in einer Quarzkammer bei einer bestimmten Atmosphäre wie Helium, Wasserstoff oder Methan belassen und eventuell bei erhöhtem Druck stark erhitzt. Dies führt zu einer durch die hohe Temperatur bedingten Spaltung chemischer Bindungen innerhalb der makromolekularen Struktur, wodurch eine Reihe chemischer Spezies mit niedrigem Molekulargewicht erzeugt wird. Die resultierende Mischung solcher Verbindungen wird dann auf die GC-Säule gespült und das Resultat gibt Aufschluss über die spezifischen Arten der analysierten makromolekularen organischen Substanz (Lignin, Cellulose, Viskose, Polyethylenterephthalat, Poliamid etc.)

Wir versprechen uns von dieser Erweiterung unserer analytischen Möglichkeiten eine vertiefte Kenntnis über die nach den diversen erfolgten Dekontaminations-Schritten unserer Produkte noch auf deren Oberflächen persistierenden Chemikalien-Rückstände im Ultra-Spuren-Bereich. Damit wollen wir einen Beitrag zur Einhaltung der diversen Spezifikation für die Anforderungen z. B. der Space-Agencies und der Hersteller modernster Halbleiter-Technik, sowie der Präzisions-Laser-Spiegel leisten.

Spuren-Analytik mittels SPME-GCMS

Die SPME – Festphasen-Extraktion ist ein relativ neues analytisches Verfahren das 1990 von dem Danziger Professor Janusz Pawliszyn von der Waterloo University in Ontario, Canada vorgestellt wurde. Das Verfahren funktioniert über die Anreicherung organischer Verbindungen aus wässrigen Matrices oder aus dem Dampfraum oberhalb einer Probe (headspace) an eine sogenannte Adsorbens-beschichtete SPME-Faser. Die Faser wird Verfahrens-gemäß in eine flüssige Probe getaucht oder im Dampfraum eines Prüflings positioniert. Die so erhaltenen Analyten lassen sich vollständig und schonend auf ein GC-MS-System überführen. So werden erstklassige, reproduzierbare Ergebnisse erhalten und Messwert-Verfälschungen durch Rekondensierung und Verschleppung sind quasi ausgeschlossen. Eine Derivatisierung kann unmittelbar auf der SPME-Faser erfolgen. Dies erlaubt den Einsatz wasserempfindlicher Derivatisierungs- Reagenzien bei wässrigen Proben durchzuführen und zwar vor oder auch nach der Extraktion. Vorteil der Methode ist der geringe Zeitaufwand für die Probenahme. Das Verfahren lässt sich zur Analyse gasförmiger als auch flüssiger Proben einsetzen. Ein weiterer Vorteil zur Schonung der Grund- und Oberflächenwässer ist der mögliche Verzicht auf organische Lösungsmittel.

Für die messtechnische Erfassung von Kontaminationen des oder durch das Verbrauchsmaterial der Reintechnik z.B nach aquatischer Dekontamination ist das SPME-Verfahren ideal geeignet. So können die winzigen Spuren an Ausgasungs-Rückständen des Verbrauchsmaterials mit der SPME-Dampfraum-Technik bei Raumtemperatur analysiert werden. Dies ist mit anderen, weniger empfindlichen Verfahren erst bei viel höheren Temperaturen möglich. Wird diese Technik mit einer vorgeschalteten Extraktions-Methode kombiniert, kann mittels SPME-Analyse anschließend geprüft werden, ob z.B. aus dem Reinraum-Verbrauchsmaterial möglicherweise Substanzen an das Lösungsmittel, welches zu Reinigungszwecken bei einigen Anwendungen benötigt wird, abgegeben wird.

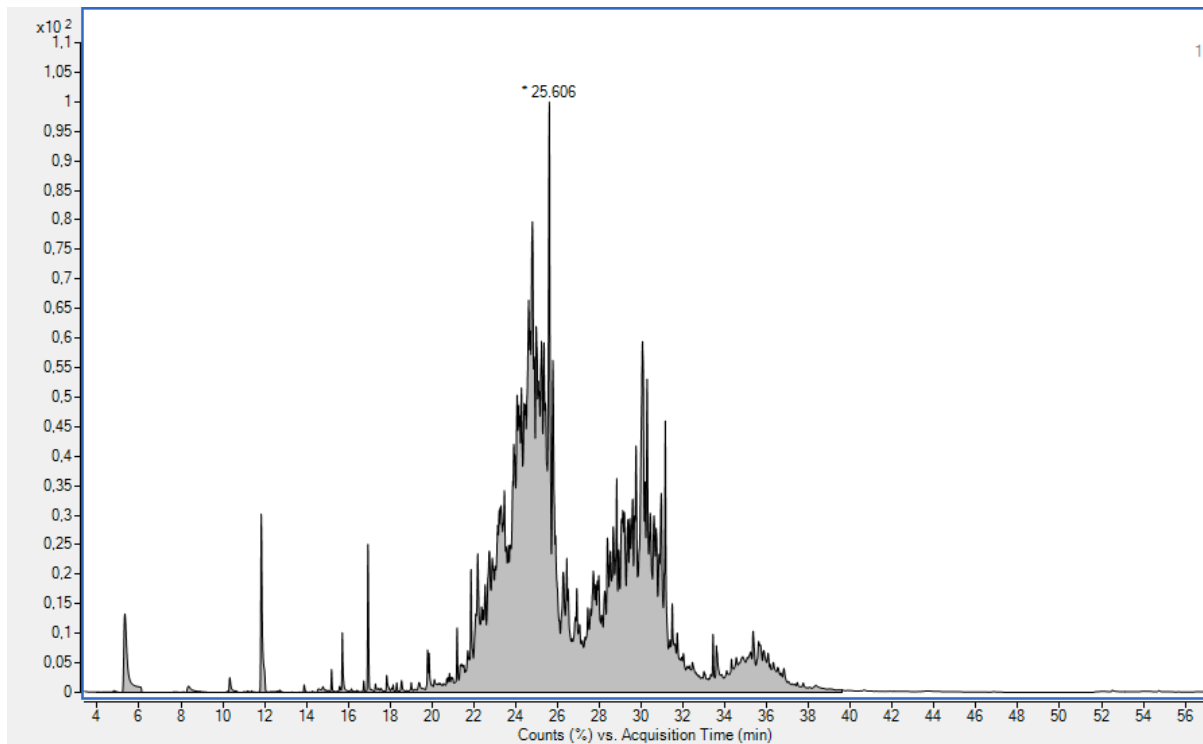


Abb. 1: GCMS-Chromatogramm eines SPME-Analysatorfadens, der dem Dampfraum einer Waschflotte bei der aquatischen Dekontamination eines HiTech-Reinigungstuchs ausgesetzt war. Die Signatur der drei Peaks ab einer Retentionszeit von 22 Minuten ist typisch für ein bestimmtes, nicht-ionisches Tensid.