

VOC-Ausgasung, Bestimmung mittels SPME Festphasen-Extraktion nach Pawliszyn

Bei einigen Fertigungs-Prozessen der HiTech-Industrien ist für das Erreichen der Prozess-Ziele ein besonders hoher Reinheitsgrad der Prozess-Umgebung Voraussetzung. Naturgemäß muss der Reinheitsgrad der dort eingesetzten Hilfsstoffe dem angepasst sein: Zur Hilfsstoff-Gruppe Reinraum-Verbrauchsmaterial gehören: Handschuhe, Wischmittel (Reinigungs-Tücher, Schwämme, Swabs und Mops), Verpackungsmaterial und Klebe-Etiketten sowie die reine Arbeits-Bekleidung. Im Laufe der Zeit haben sich zudem einige *Ultra-HiTech-Bereiche* herausgebildet, in denen die Reinheits-Anforderungen nochmals um einige Größenordnungen höher sind. Dazu gehören die Fertigungsanlagen der Raumfahrt-Industrie, die EUV-Lithografie-Anlagen aus dem Bereich der Halbleiter-Produktion, Komponenten der Ultra-Hochleistungs-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 %. 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 messtechnisch qualitativ abzudecken gibt es mehrere Verfahren, die jedoch alle mit Investitionen von bis zu 80 - 120.000 USD für den apparativen Aufwand verbunden sind. Die analytischen Verfahren FTIR-Fourier-Transformations-Infrarot Spektroskopie, Raman-Spektroskopie, GC-MS-Massenspektrometrie gestützte Gaschromatografie 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:

Die *GC-MS-Methode* ist eine analytische Technik, mit deren Hilfe komplexe Gemische flüchtiger, vorwiegend organischer Verbindungen bis in den ppb-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 dann 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 entsteht ein Molekül-Ion - gewissermaßen ein M-Radikal-Kation. Aufgrund der relativ hohen auf das Molekül-Ion einwirkenden Energiemenge von etwa 70 eV fragmentiert das Molekül-Ion 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. Im Clear & Clean-Forschungs-Labor existiert neuerdings eine GC-MS-Anlage, die wir mit viel Erfolg in Verbindung mit der Festphasen-Mikroextraktion nach Pawliszyn nutzen um VOC-Messungen im Spuren-Bereich zu realisieren.

Die Thermo-Desorptions-GC-MS ermöglicht instrumentelle Ausgasungs-Bestimmungen, mit deren Hilfe sich auch schwer analysierbare und nicht 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 Masse

von wenigen mg Probenmaterial (zum Beispiel Textilfasern und Filamente von reinen HiTech-Reinigungs-Tüchern und Bekleidungs-Textilien, Nitrilkauschuk-Proben von Arbeits-Handschuhen, Verpackungsfolien für Reinraum-gängige Gebrauchs- oder Fertig-Produkte etc.). Die Proben werden einige Sekunden lang in einer Quarzkammer unter einer bestimmten Atmosphäre wie Wasserstoff oder Methan belassen und bei eventuell erhöhtem Druck bis zu 1200 °C erhitzt. Dies führt zu einer durch die hohe Temperatur bedingten Spaltung chemischer Bindungen innerhalb der makromolekularen Struktur. Dadurch wird wiederum eine Reihe chemischer Spezies mit niedrigem Molekulargewicht erzeugt. 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, Polyamid etc.).

Wir versprachen uns von dieser erheblichen Erweiterung unserer analytischen Möglichkeiten eine vertiefte Kenntnis über die nach den diversen erfolgten Dekontaminations-Schritten unserer Wischmittel-Produkte noch auf deren Oberflächen persistierenden Chemikalien-Rückstände im Ultra-Spuren-Bereich. Damit wollten wir einen Beitrag zur Einhaltung der diversen Spezifikationen für die Anforderungen der Space-Agencies, der Hersteller modernster Halbleiter-Technik sowie der Präzisions-Laser-Spiegel leisten. Wir lernten dann jedoch eine Analysen-Methode kennen, die uns für unsere Zwecke geeigneter erschien: Die SPME-Festphasen-Mikroextraktion des Danziger Chemikers Janusz Pawliszyn (US-Patent 5691206).

Die Ausgasung einer Block-Auswahl von HiTech-Reinigungstüchern diverser Hersteller wurde bei den Prüftemperaturen 25 und 90 °C bestimmt. Wir haben uns letztendlich für die SPME-Festphasen-Mikroextraktion-Technik nach Pawliszyn et al. und die anschließende Analyse mittels GC-MS-Kopplung entschieden. Damit konnte eine große Probenzahl in kurzer Zeit im Spuren-Bereich untersucht werden. Die weit verbreitete Thermo-Desorption mit der Prüfkammer-Technik mittels Absorber-Röhrchen und anschließender GC-MS-Analyse weist zwar etwas geringere Nachweisgrenzen als die SPME-Technik auf und erlaubt zudem die Bestimmung zeitabhängiger Ausgasungs-Raten. Sie hat jedoch einen hohen Zeitbedarf (teils Wochen und Monate pro Prüfling) für die Analyse einer Vielzahl von Prüflingen und ist zudem nicht automatisierbar. Die noch einfacher durchzuführende Dampfraum-Technik (Headspace-GCMS) ist andererseits nicht empfindlich genug, um die Ausgasung der hochreinen HiTech-Reinigungstücher bei realitätsnahen Prüftemperaturen (zwischen 20 und maximal 90 °C) zu erfassen. Erst bei Prüftemperaturen von 120 bis 170 °C sind bei dieser Technik relevante Ausgasungsmassen nachweisbar, die aber teilweise bereits auf thermische Abbau-Reaktionen zurückzuführen sind (siehe Tabelle 12 und 13). Konkret wurde mittels SPME-GC/MS die Gesamt-Ausgasung diverser HiTech-Reinigungstücher und -Overalls bei den Prüftemperaturen 25 °C und 90 °C in Summe bestimmt. Danach können wir bestätigen: Die erhaltenen Massen sind durchgehend dem Spurenbereich zuzuordnen und leisten aller Wahrscheinlichkeit nach keinen signifikanten Beitrag zur AMC-Belastung (Airborn Molecular Contamination) im Reinraum. Da zudem bei Reinigungsprozeduren oftmals Lösungsmittel-Gemische eingesetzt werden, sind bei allen untersuchten Prüflingen die Ausgasungen des Tuch-Materials im Sinne einer Kontamination der Reinraum-Luft vernachlässigbar.

Dennoch lohnt sich die genaue Betrachtung der erhaltenen Ergebnisse: Beispielsweise lassen sich die Prüflinge auf bestimmte chemische Substanzen mit Gefährdungspotenzial für den jeweiligen Anwender untersuchen. Solche Substanzen unterliegen der Regulierung durch die REACH- und RoHS-Richtlinien, zu denen entsprechend Listen potenziell gefährlicher Substanzen gehören. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchung sind dies zahlreiche Weichmacher und Polymer-Additive. In einigen Prüflingen konnten Rückstände solcher Verbindungen nachgewiesen werden, auch wenn die Schwelle zur Deklarations-Pflicht (bei REACH beispielsweise bei einem Anteil der Substanz von mehr als 0,1 %) in keinem einzigen Fall erreicht wurde.

Zur Anreicherung von Ausgasungen in wiederaufbereiteten HiTech-Overalls

Generell ist die Masse an Ausgasungen von dekontaminierten Reinraumoveralls aus Polyester sehr ähnlich denen der HiTech-Reinigungstücher. Da diese aber in ihrer Gesamt-Tragezeit im Gegensatz zu Tüchern bis zu 100 x wiederaufbereitet werden, lässt sich die Historie eines solchen Reinraum-Overalls mittels Spurenanalyse rekonstruieren. Natürlich variiert der lokale Verunreinigungsgrad auf dem Overall sehr stark, wenn etwa Prozess-Medien auf den Overall gelangen. Es lassen sich aber auch Rückstände der zur Dekontamination genutzten Reinigungschemikalien sehr gut nachweisen (beispielsweise Perchlorethylen oder dessen Ersatzstoffe). Zudem weisen getragene Overalls anthropogene Rückstände auf. Das sind insbesondere Riechstoffe aus Körperpflegeprodukten, Parfums oder Deodorants. Unsere Untersuchungen zeigten, dass die Masse der Ausgasung im Lebenszyklus eines Reinraum-Overalls durch die bis zu 100 Dekontaminationszyklen allmählich abnimmt. Stark verunreinigte Overalls werden ohnehin aus dem Verkehr gezogen. Für Overalls gilt, dass die Konformität mit den REACH- und RoHS-Bestimmungen durch den Hersteller belegt werden sollte, da der Träger ansonsten im Polyester enthaltenen Weichmacher und Hilfsstoffen ausgesetzt sein könnte.

Die Prüfmethode der SPME-Technik nach Pawliszyn (Festphasen-Mikroextraktion): Solid Phase Micro Extraction

Ein Abschnitt der Masse $2 \text{ g} \pm 10 \%$ des Tuch-Prüflings wird zugeschnitten und gravimetrisch genau bestimmt. Der Abschnitt wird aufgerollt, in ein geeignetes Headspace-Glasfläschchen überführt und dasselbe luftdicht verschlossen. Durch ein Septum im Verschluss des Gaschromatographen wird der SPME-Faden-Analysator (Typ SUPELCO PDMS/DVB $65 \mu\text{m}$) in das Vial eingeführt und dem Dampfraum des Vials für eine Stunde bei $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ oder 30 Minuten bei $90 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgesetzt, wobei sich die Ausgasung am Adsorptions-Faden anreichert. Als Adsorbentien finden eine Mischung aus Polydimethylsiloxan (PDMS) und Divinylbenzol (DVB) Einsatz. Die Freisetzung der adsorbierten Ausgasung erfolgt im Einlass des Gas-Chromatographen bei 230 Grad für 5 Minuten. Es wird mittels eines Massenspektrometers analysiert. Die Angabe des Ergebnisses erfolgt als Gesamtionenzahl des GCMS-Chromatogramms in Megacounts pro Gramm Prüflings-Einwaage. Vorteil dieser Prüfmethode ist ihre vergleichsweise hohe Empfindlichkeit und die relativ geringe Analysenzeit.

Tab. 1: Chemische Reinheit ausgewählter HiTech-Reinigungstücher bei Angabe des Mittelwerts aus jeweils 6 Einzel-Messungen pro Tuch. Der durchschnittliche Variationskoeffizient beträgt bei der SPME-Technik bei 25 °C 14,2 % und bei 90 °C 9,9 %. Bei der Messung des extrahierbaren, organischen Gesamtkohlenstoffs beträgt er 10,1 %.

	Prüfung	Prüftemperatur 25 °C SPME-Technik nach <i>Pawliszyn</i>			Prüftemperatur 90 °C SPME-Technik nach <i>Pawliszyn</i>			Extrahierbarer, organischer Gesamtkohlenstoff TOC	
		Ausgasung pro Gramm [µg/g]	Ausgasung pro m ² -Filament-Ofil. [µg/m ²]	Ausgasung pro Masche [ng/Masche]	Ausgasung pro Gramm [µg/g]	Ausgasung pro m ² -Filament-Ofil. [µg/m ²]	Ausgasung pro Masche [ng/Masche]	TOC pro Masseinheit [µg/g]	TOC pro m ² -Filament-Ofil. [mg/m ²]
Gestrick-Tücher Block I	2-1 (0)	1,49	12,2	0,03	4,38	36,0	0,07	572,7	4,71
	2-1 (1)	0,99	8,1	0,02	4,53	37,3	0,08	281,0	2,31
	2-3	0,88	9,1	0,06	5,77	59,7	0,39	49,7	0,51
	2-4	0,36	11,0	0,01	7,71	234,8	0,29	195,0	5,94
	2-2	3,16	25,0	0,09	5,41	42,8	0,16	790,4	6,24
Gestrick-Tücher Block II	2-5	0,59	25,4	0,03	5,25	226,5	0,23	72,5	3,12
	4-4	1,58	88,6	0,07	6,35	355,0	0,27	140,7	7,86
	4-2	1,18	76,0	0,04	4,47	288,2	0,15	92,8	6,0
	4-1	0,57	33,2	0,02	4,18	242,1	0,16	102,5	5,65
	4-5	0,72	48,5	0,04	5,25	352,0	0,28	91,1	6,14

Tab. 2: Chemische Reinheit ausgewählter HiTech-Reinigungsvliesstoffe bei Angabe des Mittelwerts aus jeweils 6 Einzel-Messungen pro Tuch. Der durchschnittliche Variationskoeffizient beträgt bei der SPME-Technik bei 25 °C 18,1 % und bei 90 °C 9,9 %. Bei der Messung des extrahierbaren, organischen Gesamtkohlenstoffs beträgt er 28,3 %.

NA: nicht anwendbar

	Prüfung	Prüftemperatur 25 °C SPME-Technik nach <i>Pawliszyn</i>			Prüftemperatur 90 °C SPME-Technik nach <i>Pawliszyn</i>			Extrahierbarer, organischer Gesamtkohlenstoff TOC	
		Ausgasung pro Gramm [µg/g]	Ausgasung pro m ² -Filament-Ofil. [µg/m ²]	Ausgasung pro Masche [ng/Masche]	Ausgasung pro Gramm [µg/g]	Ausgasung pro m ² -Filament-Ofil. [µg/m ²]	Ausgasung pro Masche [ng/Masche]	TOC pro Masseinheit [µg/g]	TOC pro m ² -Filament-Ofil. [mg/m ²]
Vliesstoff-Tücher Block I	1-4	0,56	NA	NA	3,89	NA	NA	382,5	NA
	1-5	0,67	NA	NA	4,23	NA	NA	810,5	NA
	1-1	0,75	103,9	NA	3,34	461,5	NA	441,1	18,51
	1-2	1,33	68,3	NA	5,04	258,4	NA	1262,4	64,9
	1-3	0,27	91,3	NA	3,16	1067,5	NA	5162,3	347,07