

Summenparameter (TOC - Total Organic Carbon)

Zur TOC-Analytik (Total Organic Carbon)

Wir teilen die industrielle Reinheits-Validierung in *Wirkstoff-spezifische* und *Wirkstoff-unspezifische* Validierung. In der Wirkstoff-unspezifischen* Reinheits-Validierung hat sich zur Analyse von Verunreinigungen in Wässern wie Laborwässern vor Allem die TOC-Analytik durchgesetzt. Sie ist sowohl für die Reinheits-Prüfung von hochreinem Wasser als auch für die Reinigungs-Validierung von Anlagen und Fertig-Produkten die Methode der Wahl. Dies gilt insbesondere dann wenn die Gesamt-Verunreinigung als Summenparameter bei einer Nachweisgrenze von 2 ppb für das gestellte Prüfziel ausreichend ist. Normalerweise ist ein LOD (limit of detection) von 2 ppb selbst für die Wirkstoff-spezifische Spuren-Analyse ausreichend für die meisten Applikationen.

Die Problematik der Reinheitsmessung im Spurenbereich liegt denn auch weniger bei der Reinheits-Messtechnik sondern viel eher im Bereich der Probenahme. Diese erfolgt an den zu evaluierenden Objekten auf zwei Wegen:

- 1- durch SSM-Technik (Spülen-Sammeln-Messen) an den zu bewertenden Objekten. Das Verfahren beschränkt die prüfbaren Objekte naturgemäß in ihren physikalischen Abmessungen.
- 2- durch Abstrich-Entnahme mittels ultrareiner Swabs oder aber durch Abspülen der zu validierenden Objekte mittels hochreiner, deionisierter Testflüssigkeit. (z. B. DI-Wasser 18,2 M-Ohm oder als Gemisch von IPA + DIW in Analysen-Reinheit). Dabei wird die Testflüssigkeit -im Anschluss an den Spülvorgang auf ihre organischen Anteile hin analysiert.

Auch zur Bestimmung der Oberflächen-Reinheit des Reintechnik- Verbrauchsmaterials (reine Handschuhe, HiTech-Reinigungstücher, Reines Papier etc.) kann als Summen-Parameter die TOC-Analytik für viele von ausreichender Aussagekraft sein. Die Methode ist insbesondere zur Ermittlung der organischen Gesamt-Verunreinigung funktionaler Oberflächen geeignet. Der Einsatz derselben ist also insbesondere dann angezeigt, wenn die Kenntnis einzelner Verunreinigungs-Spezies nicht vonnöten ist und zudem die wässrige Extraktion die Reinigungs-Prozeduren praxisnah simuliert.

Diese funktioniert mittels katalytischer Oxidation bei 680 °C und anschließender NDIR-Bestimmung der gasförmigen Proben (Nicht-dispersive Infrarot-Sensor IK).

Der NDIR-Detektor besteht aus einer Infrarot-Quelle, Gasproben-Kammer (Küvette) Filter und IR-Sensor. Der Filter hat einen sehr schmalen spektralen Durchlassbereich, dessen Frequenz so gewählt ist, dass er auf die Molekülabsorption des untersuchten Gases abgestimmt ist, bzw. absorbiert wird. Mit Hilfe eines oszillatorischen Systems erfolgt ein ständiger Vergleich zwischen dem Kohlenstoffdioxid in der Probekammer und einem Referenzgas wie z. B. Stickstoff, so dass der Messwert aus selbiger Differenzbildung gewonnen wird. Bei diesem System ergibt sich ein eindrucksvoller Messbereich von 4µg/L bis hin zu 30.000 mg/L.

Um beispielsweise Reintechnik-Verbrauchsmaterial - insbesondere HiTech-Reinigungstücher aus Polyester oder Polyamid-Gestrick - auf seinen TOC-Bestand hin zu analysieren, wird das Tuch zunächst im DI-Wasser mit Hilfe der Mikrowellen-Extraktion bei 100 °C für die Dauer von 20 min extrahiert. Der Extrakt, besteht dann aus den folgenden Stoff-Gruppen:

1- aus den abspülbaren Fertigungs-Hilfsstoffen von den Verbrauchsmaterial-Oberflächen und der

2- aus dem analysierten Material, das durch den Extraktions-Vorgang bei 680 °C katalytisch verbrannt wird. Dabei wird Kohlenstoff frei, der als nicht Wirkstoff-spezifischer Summen-Parameter als Maß für die Summe aller organischen Verunreinigungen dient.

Die TOC-Analytik ermöglicht somit eine umfassende Reinheits-Kontrolle des Laborwassers oder aber der Extraktions-Wässer. Das ist anders als bei der GC/MS oder der SPME-Analytik [8] die neuerdings im Laborbetrieb vermehrt Einsatz findet.

Zur Disproportionalität von Wischmittel-indigener Kontaminations-Masse einerseits und der Objektoberflächen-Kontamination nach Reinigung andererseits:

Bei allen Prüfmethode mit deren Hilfe es möglich ist die Masse der Inhaltsstoffe dreidimensionaler textiler Gebilde wie HiTech-Reinigungstücher, Schwämme und Swabs zu bestimmen, muss beobachtet werden, dass die Masse der Inhaltsstoffe von HiTech-Reinigungstüchern für ein Lösungsmittel nur bedingt zugänglich ist. nämlich nur dann wenn die Oberflächen-Spannung des bestimmten Lösungsmittels im beschränkten Kavitäten-Raumgebilde eine Benetzung der zu lösenden Inhaltsstoffe zulässt.

Bedeutsame Parameter für die Ermittlung der nach einem wischenden Reinigungsvorgang auf der Objektoberfläche verbliebenen Verunreinigung sind:

Schlüsselparameter für wischendes Reinigen

v lin-cont	Bewegungsgeschwindigkeit des Wischmittels über der Objektoberfläche
v lin-sep	Bewegungsgeschwindigkeit des Wischmittels über der Objektoberfläche zum Trennungzeitpunkt von Wischmittel und Oberfläche
K vol /su	Kavitäten-Volumen des Wischmittels pro Flächeneinheit
K n	Kavitätenanzahl/Flächeneinheit
Vis	Viskosität der Verunreinigungs-Masse
St	Schubspannung $T=E/A$
Pv	Vertikaler Verschiebedruck
Ot	Oberflächen-Topografie Rz
Tumg	Umgebungs-Temperatur

Erläuterungen zur Kontaminations-Analyse textiler Flächengebilde

Wegen der Vielzahl der Stoffvariablen und physikalischen und chemischen Interdependenzen bei wischenden Reinigungs-Vorgängen allgemein ist es bisher nicht möglich gewesen Applikations-spezifische technische Direktiven für die unterschiedlichen Arten der wischenden Reinigungsprozedur zu publizieren.

Wir von Clear & Clean haben es uns zum Ziel gesetzt, die wischende Reinigungs-Prozedur zu erforschen und so weit wie möglich zu beschreiben. Zu diesem Zweck haben wir im Jahre 1990 ein umfangreiches Forschungslabor ins Leben gerufen und ständig erweitert, so dass wir heute

glauben in der Lage zu sein, eine Reihe fundamentaler Aussagen zum Thema wischende Reinigungs-Prozeduren in Buchform publizieren zu können. Die vorliegende Arbeit zum Thema *Ausgasungen aus textilen Werkstoffen* ist die letzte umfangreiche Arbeit die dem Gründer des Forschungslabors Win Labuda in Zusammenarbeit mit Christian Wendt, der den experimentellen Teil betreute, aus der Feder geflossen ist.

Bei einem wischenden Reinigungs-Vorgang bestimmen maximal vier Stoffinhalte die chemische post purgatio-Reinheit der Objekt-Oberfläche:

- 1: Der - ggf - durch ein Lösemittel gelöste wirksame Anteil der Wischmittel-indigenen Kontaminations-Masse.
- 2: das Lösungsmittel mit dem das Wischmittel - ggf - getränkt ist. Die Art des Lösungsmittels bestimmt die indigene Kontaminations - Masse nach der Tränkung.
- 3: die von der Objekt-Oberfläche post purgatio im Wischmittel befindliche Kontaminations-Masse.
- 4: die aus der Filament-Matrix herausgelösten chemischen Inhaltsstoffe, die lediglich mit spezifischen Lösungsmitteln lösbar sind. (Beispiel: Aceton löst Oligomere aus der PET-Matrix, IPA hingegen nicht.)

Bei der Untersuchung der Wirksamkeit des Dekontaminations-Prozesses im Rahmen der Herstellung von HiTech-Reinigungstüchern ergab sich, dass über 80 % der verbleibenden chemischen Rückstände in der dekontaminierten Fertigware wasserlöslich sind. Die textile Reinheit der Tücher vor und nach einer Dekontamination kann daher mittels einer TOC-Analyse (Total Organic Carbon) erfasst werden. Da die TOC-Analyse anhand eines wässrigen Extrakts aus den Prüflingen erfolgt, kann dabei auf andere Lösemittel vollständig verzichtet werden.

Das textile Rohmaterial für die Herstellung von HiTech-Fein- und Präzisions-Reinigungstüchern sowie Reinraum-Overalls wird aus Polyester und Polyamid-Multifilamentgarn gestrickt bzw. selten: gewebt. Im unbearbeiteten Zustand haben diese Polymere wasserabweisende (hydrophobe) Eigenschaften. Beim Spinnen der Multifilament-Garne als auch beim Weben bzw. Verstricken derselben werden den Garnen chemische Fertigungs-Hilfsstoffe hinzugefügt ohne dieselben eine Fertigung der Rohtextilien nicht möglich ist. Das sind Fadengleitmittel aus bestimmten Ölen und Detergentien, die bei der Dekontamination aus Reinheits-Erwägungen (zum allergrößten Teil) wieder entfernt werden müssen.

Die Kunst der Herstellung ultrareiner Reinigungs-Wischmittel muss im direkten Zusammenhang mit der Beherrschung der Dekontaminations-Prozesse der Rohtextilien gesehen werden. So ist es im Rahmen einer Dekontamination durchaus erwünscht, eine Minimalmasse nicht-ionischer Detergentien auf der Filament-Oberfläche im Sinne einer weitgehend Applikations-angepassten Hydrophilie derselben zu belassen. Da dieser gewollte Detergentien-Rückstand wasserlöslich ist, wird er im Rahmen der TOC-Analyse mit erfasst, wodurch die Gesamt-Messgenauigkeit also relativ hoch ausfällt. Die Masse-Anteile der TOCs sind in der Regel derart gering, dass sie bei wischenden Standard-Reinigungsprozeduren von *unkritischen* Oberflächen keine entscheidende Rolle spielen. Bei der Fertigung von Präzisions-Reinigungstüchern für die Reinigung *kritischer* Objekt-Oberflächen hingegen muss auf den Verbleib der Detergentien-Masse im HiTech-Reinigungstuch genau geachtet und möglicherweise ganz darauf verzichtet werden. Andernfalls kommt es zur Übertragung der Detergenzien aus dem Wischmittel auf die Objekt-Oberfläche mit dem entsprechenden Verunreinigungs-Effekt, dieser macht sich beispielsweise bei feuchten Wischprozeduren auf glatten Oberflächen im mikroskopischen Schräglicht deutlich bemerkbar.

In unseren Labor-Tests wurden ausgewählte HiTech-Reinigungstücher und -Overalls einiger bekannter Hersteller mittels TOC-Analyse auf lösliche Rückstände hin untersucht. Die entsprechenden Ergebnisse sind in den Tabellen 10, 11 und 12 für die verschiedenen Kategorien (HiTech-Gestrick-Tücher, HiTech-Vliesstofftücher und Overalls) separat aufgeführt. Die Angabe der Ergebnisse erfolgt einerseits als Kontaminations-Masse in µg pro Gramm Reinigungstuch. Da sich die untersuchten Prüflinge allerdings in ihrer Garnfeinheit und ihrem Flächengewicht voneinander stark unterscheiden, wurde zudem die TOC-Masse pro Filament-Oberfläche errechnet. Dieses Ergebnis zeigt uns die TOC-Belastung der Filament-Oberfläche. Es ist symptomatisch für die wischende Reinigungs-Prozedur mit Gestrick-Tüchern, dass lediglich der geringere Anteil der Filamente eines Garnstrangs im Zuge des Wischvorgangs mit der Objekt-Oberfläche bzw. der Verunreinigung in Berührung kommt. Inwieweit die Filamentzahl pro Garnstrang, der Filamentdurchmesser und die Texturierung der Garne einen Einfluss auf die Reinigungs-Effektivität bei der Präzisionsreinigung haben muss noch erforscht werden. Wir gehen auf der Basis von Erfahrungswerten mit der Laserfluoreszenzmessung der Reinigungs-Effektivität aber davon aus, dass die Reinigungs-Effektivität (für die Präzisions-Reinigung bei Topographien < 5 µm mit abnehmendem Garndurchmesser zunächst einmal zunimmt

Die Prüfungs-Durchführung zur Bestimmung der TOC (Organischer Gesamtkohlenstoff): Total Organic Carbon

Der Prüfling mit den Abmessungen 23 x 23 cm wird in das Extraktions-Gefäß eingewogen. Mittels Pipette werden 50,00 ml DI-Wasser hinzugegeben und der Behälter anschließend dicht verschlossen. Es folgt die automatisierte Extraktion im Labor-Mikrowellen-Extraktions-System bei 100 °C für die Dauer von 20 Minuten. Nach Abkühlung der Probe wird ein Aliquot des Extrakts von 40 ml in ein hochgradig gereinigtes Probengläschen abgefüllt und zur Messung in die TOC-Anlage gegeben. Dort wird die Probe zur CO₂-Austreibung automatisch angesäuert und anschließend mittels Verbrennungs-Analyse bei 680 °C der Gehalt an organischen Kohlenstoff-Verbindungen ermittelt. Die Verbrennungs-Analyse wird 2 oder wahlweise 5 Mal wiederholt und der Mittelwert der Einzel-Ergebnisse errechnet.

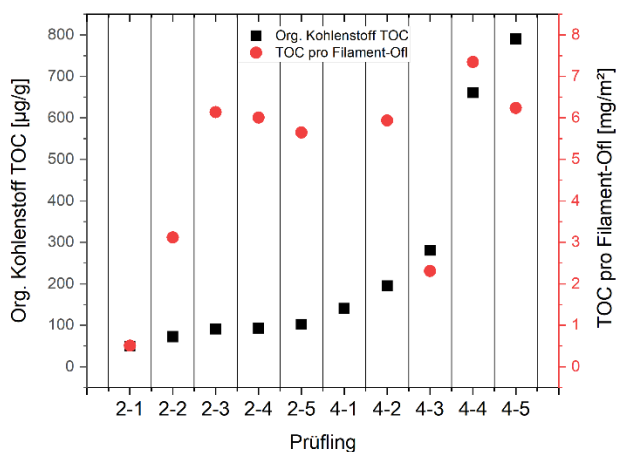


Abb. 1: TOC-Gehalt ausgewählter HiTech-Reinigungstücher nach Extraktion der Prüflinge bei 100 °C in DI-Wasser (18,2 Megaohm) sowie der TOC-Gehalt pro Filament-Oberfläche.