

Analytik von Tensiden mit „saurer“ Pyrolyse unter Zusatz von Phosphorpentoxid

Für die qualitative und quantitative Bestimmung von Tensiden dürfte aktuell die Flüssigchromatographie (LC), besser noch deren Kopplung mit der Massenspektrometrie die Methode der Wahl sein. Aber auch auf diesem Gebiet gibt es die Möglichkeit mit Pyrolyse-GC qualitative und quantitative Bestimmungen durchzuführen und sogar noch Zusatzinformationen zu generieren.

Praktische Durchführung

Auf einem Uhrglas wird ein Teil wasserfreie Probe (ggf. vorher z.B. bei 70°C im Vakuum trocknen) mit 2-3 Teilen Phosphorpentoxid vermischt und verknetet, bis eine homogene, aber noch nicht feuchte Masse entsteht. Davon wird eine kleine Menge (dazu z.B. die Spitze einer aufgebogenen Büroklammer nehmen) in einen Pyrolysetiegel gegeben, das Ganze mit gereinigter Quarzwatte bedeckt und bei 430°C pyrolysiert.

Auch hier, wie bei der alkalischen und phosphorsauren Pyrolyse, ist nach den Messungen ein Austausch der Komponenten von Pyrolyseeinheit und GC-Einlasssystem dringend notwendig.

Als Trennphase empfiehlt sich eine unpolare Phase oder besser noch eine mittelpolare Phase (z.B. mit 50% Phenylsiloxananteil).

Nichtionische Tenside

Alkoxylierte Fettalkohole

Alkoxylierte Alkohole werden mit P_2O_5 in Polyether- und Fettalkoholanteil getrennt. Der Polyetheranteil wird wie bei der Pyrolyse mit Phosphorsäure zu den entsprechenden Aldehyden bzw. auch möglichen Ketonen abgebaut. In der Praxis sind dies Acetaldehyd für Ethylenoxid und Propionaldehyd und Aceton für Propylenoxid. Der Fettalkoholrest wird zu den entsprechenden Olefinen, wobei bei der Pyrolyse Doppelbindungsisomere entstehen, die im Chromatogramm als charakteristische Peakgruppen in Erscheinung treten. Diese Peakgruppen sind auch sehr gut quantitativ auswertbar. Die Flächenver-

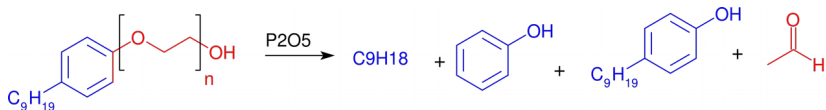
In der Regel liegen die Basisalkohole linear vor. Hier ist die C-Kettenverteilung der Basisalkohole klar erkennbar und auswertbar.

Bei stark verzweigten Alkoholen sieht es anders aus. Hier sind die Zonen stark verbreitert, so dass einzelne Kettenlängen chromatographisch nicht mehr aufgelöst werden können. Hier muss als weitere Dimension die MS-Detektion dazu kommen. Wenn gerätetechnisch möglich, bietet sich hier z.B. die Feldionisation (FI) an. Hier werden praktisch nur Molekülonen gebildet und so können die einzelnen Isomere über ihre Molekülmassen separiert werden. Doch auch wer diese etwas seltenere Ionisationsmethode nicht im Portfolio hat ist nicht ganz ohne Chance. Die Empfindlichkeit ist zwar längst nicht so gut wie bei FI, doch auch die chemische Ionisation mit Ammoniak führt hier zum Ziel.

Eine Besonderheit gibt es noch bei dem Iso-Tridekanolen zu berichten. Diese können nach zwei unterschiedlichen Verfahren hergestellt werden. Zum einen auf Basis eines trimeren Butens und zum Anderen auf Basis eines tetrameren Propens. Hier können am FID zwar nicht die C-Ketten separiert werden, aber die Lage der Verteilung im Chromatogramm lässt einen eindeutigen Rückschluss auf das Herstellungsverfahren zu.

Alkoxylierte Iso-Alkylphenole

Hier werden genauso der Etheranteil und Alkylphenol getrennt. Beim Alkylphenol wird wiederum zum Teil die Seitenkette abgetrennt, so dass folgende Produkte zu erwarten sind:

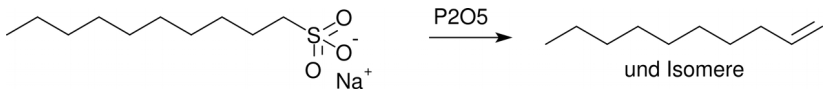


Hier das Beispiel für Iso-Nonylphenol. Der Alkylrest am Phenol durch die Lage der Olefine im Chromatogramm eindeutig zugeordnet werden, der Polyetheranteil durch die Aldehyde.

Anionische Tenside

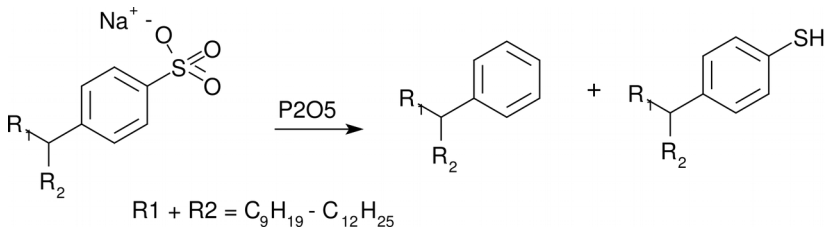
Alkylsulfonate

Bei Alkylsulfonaten wird die Sulfonatgruppe eliminiert und es entstehen die doppelbindungsisomere Olefine, analog den alkoxylierten Alkoholen. Die Chromatogramme sind sich deshalb sehr ähnlich. Eine quantitative Auswertung ist möglich.



Alkylbenzolsulfonate

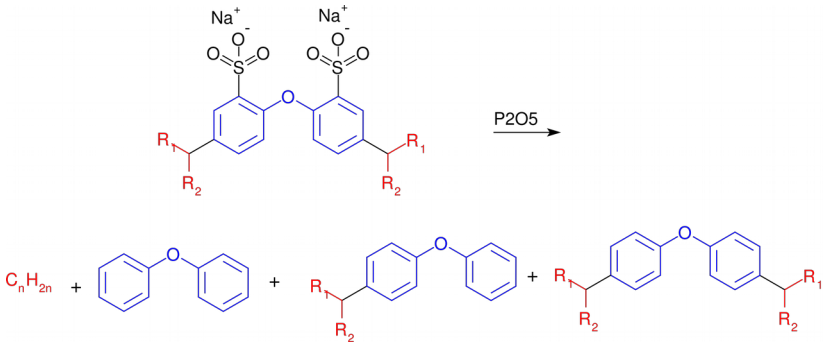
Auch hier wird die Sulfonatgruppe abgespalten, was jedoch nicht quantitativ gelingt. Neben den Alkylbenzolen entstehen deshalb noch die Alkylbezolsulfide. Eine quantitative Auswertung ist hier nicht möglich. Im Chromatogramm ergeben sich für jede Kettenlänge des Alkylrestes charakteristische Peakgruppen, ähnlich denen der Olefine bei den alkoxylierten Alkoholen, hervorgerufen jedoch durch isomere Alkylreste am Aromat und nicht durch Doppelbindungsisomerie.



Liegen in einer Probe sowohl Alkylsulfonat bzw. alkoxylierte Alkohole und Alkylbenzolsulfonate parallel vor, dann erhält man im Chromatogramm eine Überlagerung der längerkettigen Alkene mit den kurz-kettigen Alkylbenzolen. Durch eine Verwendung einer Trennphase mit viel Phenylsiloxananteil kann man die Selektivität verbessern und zumindest eine Teilabtrennung erreichen.

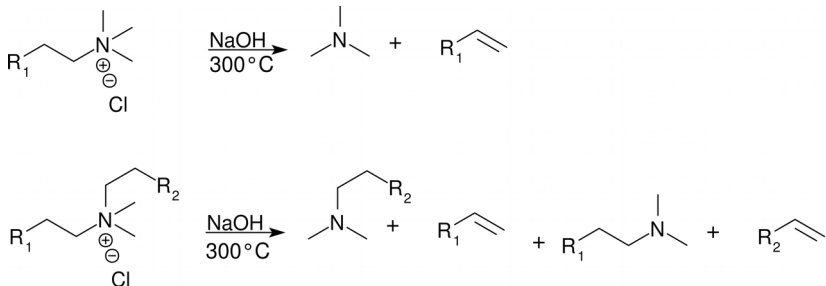
Weitere anionische Tenside

Nach dem obigen Muster sind natürlich noch weitere anionische Tenside mit Pyrolyse-GC charakterisierbar, z.B. auch Di-tert-butyl-Naphthalinsulfonat oder Dowfax. Bei Dowfax z.B. entstehen die Alkene aus den Alkylresten, sowie diverse aromatische Abbauprodukte, z.B. Diphenylether.



Kationenaktive Tenside

Kationenaktive Tenside sind meist quaternäre Ammoniumverbindungen mit mindestens einer langen Alkylkette und ggf. eines weiteren Substituenten. Diese kann man bei 300 °C mit Alkalizusatz pyrolysieren. Man erhält folgenden Hofmannschen Abbau:



Der zweite Substituent muss nicht zwingend aliphatischer Natur sein. Bei unterschiedlichen langen Substituenten kann die C-Kettenverteilung anhand der Peakflächenverhältnisse der Alkene bestimmt werden.