



Hintergrund und Zielstellung

Bei der gekoppelten HPLC-GC wird die HPLC als erste Trenndimension bisher meist zur Abtrennung der Probenmatrix verwendet und die anschließende GC zur eigentlichen Analytik. Ebenso gut kann die HPLC-GC zur Trennung von Vielstoffgemischen genutzt werden, wie in der Analytik von gesättigten und aromatischen Mineralölkohlenwasserstoffen (MOSH/MOAH-Analytik nach *Biedermann und Grob (2012)*). Bei der Analyse von flüchtigen organischen Substanzen (VOC) aus vielen Materialien gibt es trotz gaschromatographischer Trennung Coelutionen, die eine Identifizierung unbekannter Substanzen behindern.

Ziel der Arbeit war es deshalb, komplexe Gemische flüchtiger Stoffe nach Polarität an einer Normalphasen-HPLC in mehrere Fraktionen zu trennen und somit Coelutionen in der GC zu vermeiden. Dazu sollte zunächst eine Optimierung der Methode anhand eines Modellsystems stattfinden und anschließend die Analytik realer LDPE-Proben erfolgen.

Fazit

Die off-line gekoppelte HPLC-GC wurde zur Analytik komplexer Gemische flüchtiger Substanzen optimiert. Dabei ist es gelungen, mittels Normalphasen-HPLC größtenteils nach Substanzgruppen zu fraktionieren, was die massenspektrometrische Identifizierung der gesamten Bandbreite der Oxidationsprodukte von Polyethylen ermöglichte. So konnten **homologe Reihen von Aldehyden, Ketonen, Alkenalen, δ - und γ -Lactonen, Carbonsäuren, Alkoholen sowie Dienen identifiziert** werden, darunter erstmals Homologe der **7-, 6- und 5-Ketone, Diole und Alkensäuren**.

Die Methode wurde angewandt, um **oxidierte Oligomere in realen LDPE-Proben** zu identifizieren. In der Untersuchung von Oxidationsprodukten aus der Schmelzflussextusion konnte ein Teil der Substanzen, die im Modellversuch entstanden sind, wiedergefunden werden. Diese **Aldehyde und 2-Ketone** waren in der schmelzflussextremierten Folie im Gegensatz zum Granulat nachweisbar.

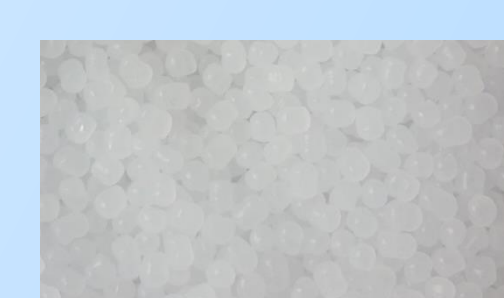
Modellversuch

Reale Proben

Thermische Behandlung



provozierte Oxidation
(250 °C, 30 min, Luft)



Schmelzflussextusion
(ca. 280 °C)

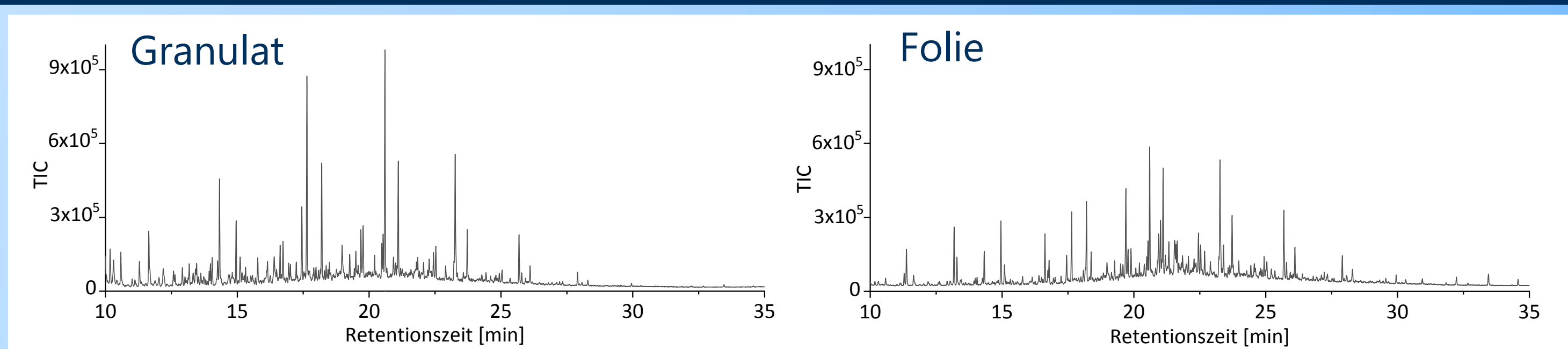
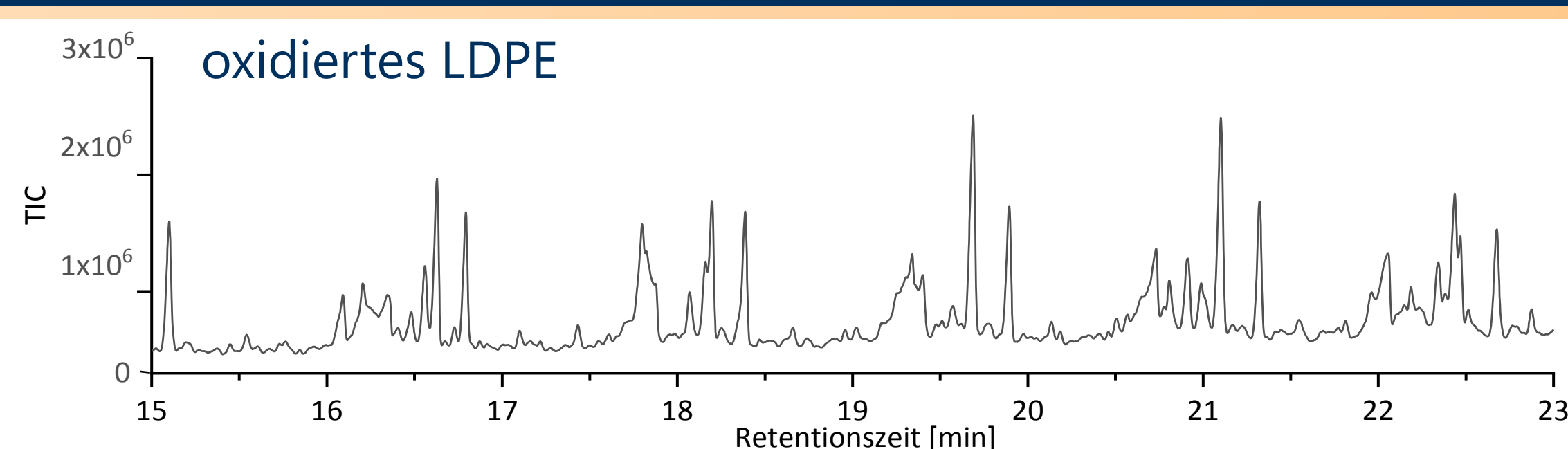


Aufarbeitung

- im Thermodesorptionssofen entstehen im Luftstrom bei 250 °C flüchtige Oxidationsprodukte
- Kondensation der flüchtigen Substanzen in einer Kühlfalle (ca. -70 °C)
- Aufnahme des Kondensats in n-Hexan

- simultane Destillation-Extraktion (SDE) von 10 g Probe mit Dichlormethan
- Konzentrierung der Extrakte auf 10 g Material/1 mL DCM mittels Vigreux-Kolonne und Mikrodestille

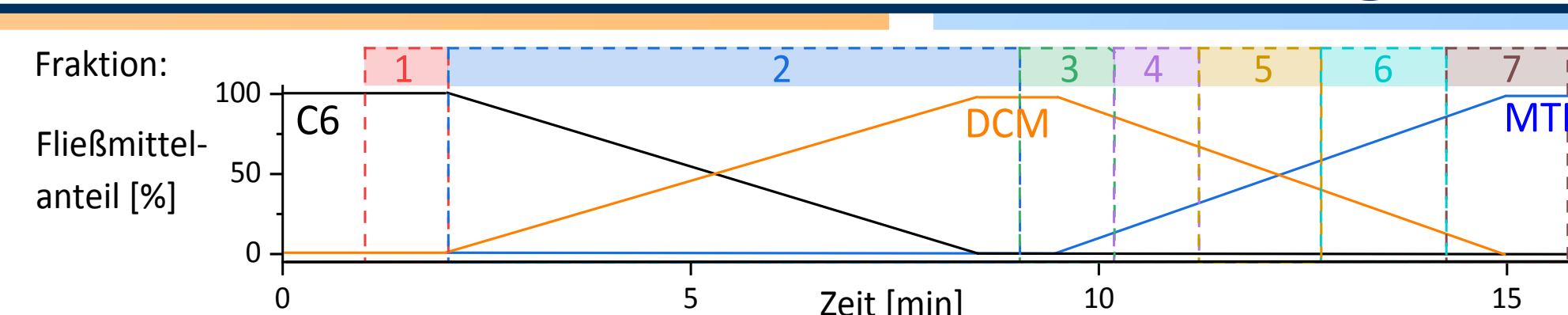
GC-MS der flüchtigen Substanzen



In den GC-MS-Chromatogrammen aller LDPE-Proben treten Coelutionen auf, sodass eine Identifizierung der flüchtigen Substanzen schwer möglich ist.

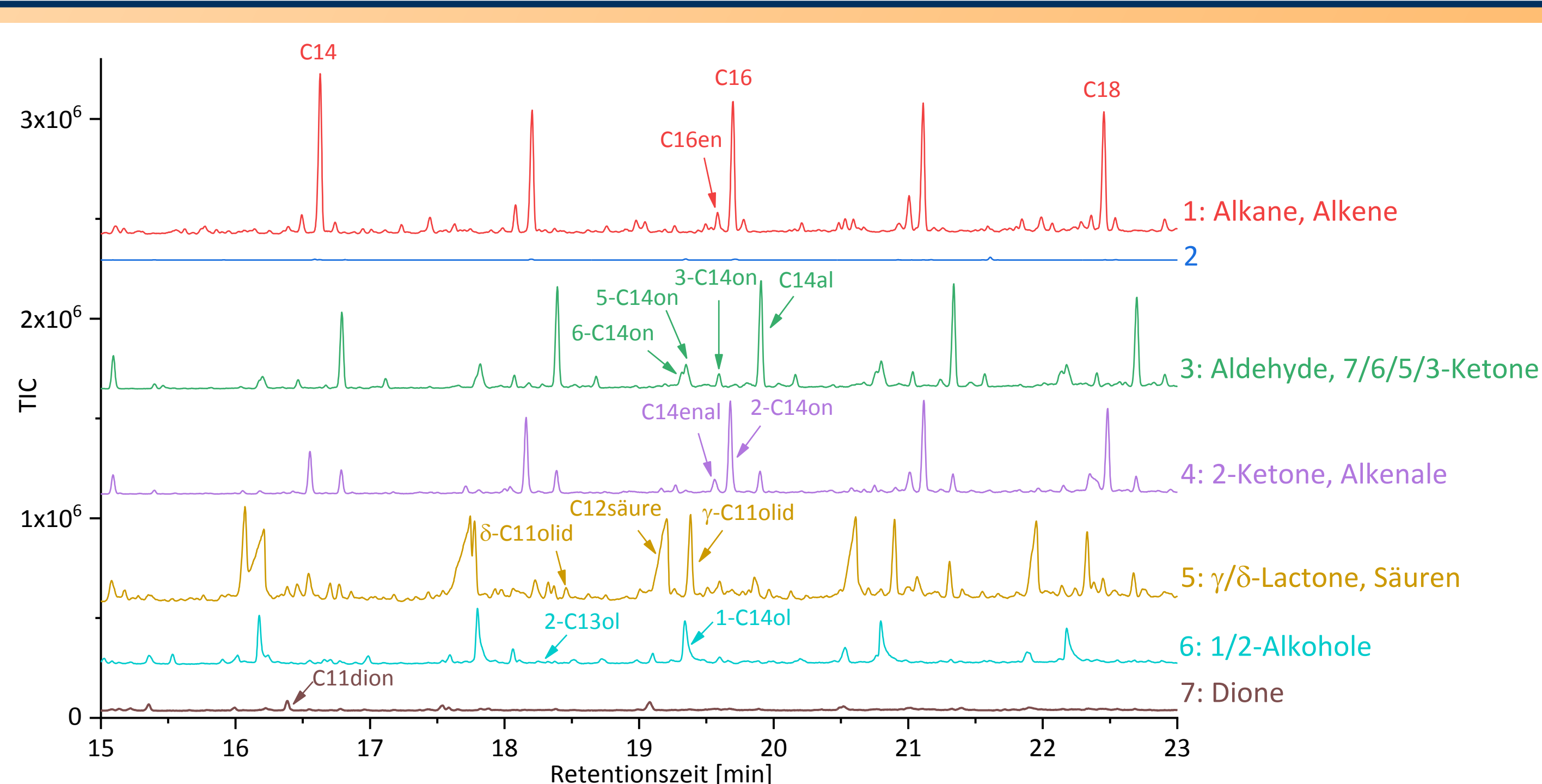
NP-HPLC-Fraktionierung

- Gradient und gesammelte Fraktionen (off-line Fraktionierung mittels Fraktionierventil):



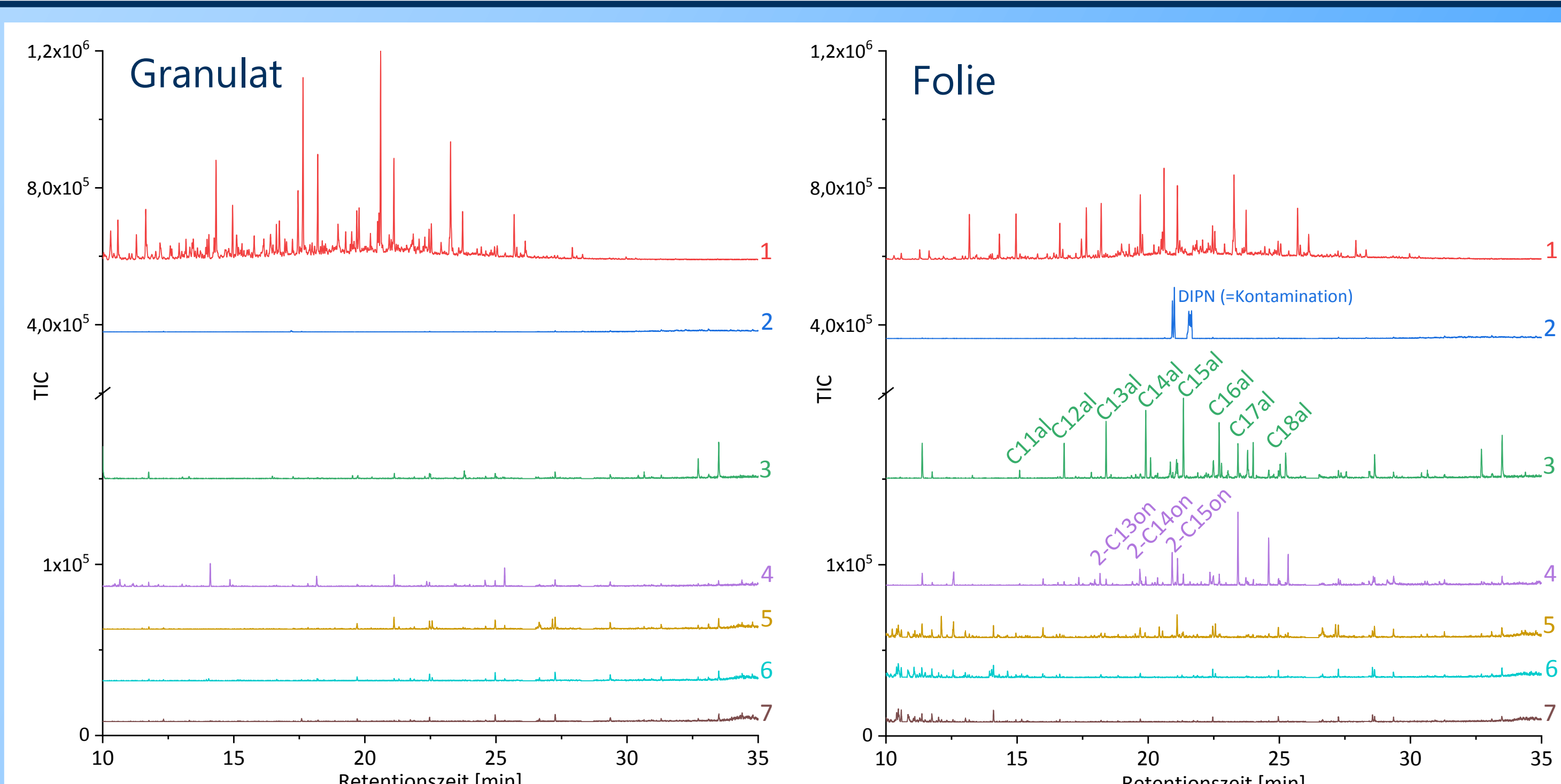
- Säule: LiChrospher Si60, 5 μ m, 250 x 2 mm
- Fließmittel: n-Hexan, Dichlormethan, Methyltertbutylether
- Flussrate: 300 μ L/min

GC-MS der HPLC-Fractionen



Aus den GC-MS-Chromatogrammen der HPLC-Fractionen des Kondensats vom oxidierten LDPE geht hervor, dass größtenteils eine **Trennung nach funktionellen Gruppen** gelungen ist. Beispielhaft ist je eine Substanz aus einer **homologen Reihe** an Verbindungen beschriftet.

In Fraktion 1 sind die Polyolefin-Kohlenwasserstoffe (POH) zu finden. Fraktion 2 enthält theoretisch aromatische Kohlenwasserstoffe, welche im oxidierten PE allerdings nicht vorhanden sind. Oxidierte Oligomere, die bei der thermischen Oxidation von LDPE entstanden sind, befinden sich in den Fraktionen 3 bis 7.



Wie im Modellversuch sind in **Fraktion 1** der LDPE-Extrakte **Polyolefin-Kohlenwasserstoffe** (POH) zu finden. In der Folie sind geringere Mengen an POH vorhanden als im Granulat, da diese während der Schmelzflussextusion teilweise aus dem LDPE verdampfen.

In den Fraktionen 3 bis 7 sind im Gegensatz zum Modellversuch wesentlich weniger **oxidierte Oligomere** vorhanden. Im Granulat sind keine Oxidationsprodukte nachweisbar. Durch die Schmelzflussextusion sind **n-Aldehyde** und **2-Ketone** im LDPE entstanden. Diese befinden sich in **Fraktion 3** (mit einer Kohlenstoffkettenlänge von C₁₁ bis C₁₈) und in **Fraktion 4** (C₁₃ bis C₁₅) der Folie.