

Stand: Juni 2021

Arbeits-/Prüfanweisung TEGEWA Methode – quantitative Bestimmung von D4 in chemischen Produkten

1. Allgemeine Informationen

Zweck:	Bestimmung von cyclischen Siloxanen (D4) in Silikonölen bzw. wässrigen Silikonemulsionen
Geltungsbereich:	R+T; QC; anwendbar für Chemikalien
Prinzip:	Quantitative gaschromatographische Bestimmung von D4, D5 und D6 in chemischen Produkten
Aufgaben und Verantwortlichkeiten:	CAL

2. Prüfgeräte und Reagenzien

Prüfgeräte	Beschreibung	Mögliche Lieferanten
GC-MS oder GC-FID	Agilent 6890N, MS5973/ Gerstel MPS2	Agilent / Gerstel
Analysenwaage	Genauigkeit 0,1 mg	Mettler-Toledo
Messkolben	10 ml	VWR
Ultraschallbad		
HS-Vials mit Septum	20 ml	VWR
Pipetten	1000 / 500 / 100 / 50 µl	Eppendorff
Injektionspritzen mit PTFE-Filter	SRP15 (0,45 µm)	Satorius
Einmalspritzen	2 ml	
GC-Vials	2 ml	
Reagenzien	Beschreibung	Mögliche Lieferanten
Octamethylcyclotetrasiloxan CAS 556-67-2 (D4-Siloxan)		Merck oder Sigma Aldrich
Dodecamethylpentasiloxan CAS 141-63-9 (lin. D5-Siloxan)		Merck oder Sigma Aldrich
Decamethylcyclopentasiloxan CAS 541-02-6 (zykl. D5-Siloxan)		Merck oder Sigma Aldrich
Dodecamethylcyclohexasiloxan CAS 540-97-6 (D6-Siloxan)		Merck oder Sigma Aldrich
Chloroform ¹		VWR Chemicals
Natriumsulfat, wasserfrei 98.5-101.0%		VWR Chemicals
Magnesiumsulfat, getrocknet 99-100.5% (Magnesiumsulfat, ≥98.0%)		VWR Chemicals (VWR)
Essigsäure (100%)		VWR Chemicals

¹ Eine Prüfung verschiedener Lösemittel wurde durchgeführt, wobei die Reproduzierbarkeit der Testergebnisse mit anderen Lösemitteln als Chloroform nicht gegeben war.

3. Durchführung

Probenvorbereitung:

a. Produktproben (z.B. Silikonöle), die klar in Chloroform löslich sind:

- Einwiegen von 0,3 g – 0,5 g Probe (auf 1 mg genau) in einen 10 ml Meßkolben
- 0,1 ml Essigsäure 100 % dazu pipettieren
- mit Chloroform bis zur Markierung auffüllen und homogenisieren

Diese Lösung wird in ein 2 ml GC-Vial überführt.

b. Bei wasserhaltigen Produktproben:

Ca. 8 g einer 1:1 Mischung (w/w) aus Natriumsulfat, wasserfrei und Magnesiumsulfat, getrocknet werden in ein 20 ml Vial vorgelegt. Zugeführt werden:

- ca. 1 g, auf 1 mg genau eingewogene Probe
- 0,1 ml Essigsäure 100 %
- 10 ml Chloroform

Das 20 ml Vial wird mit einem Septum gasdicht verschlossen. Anschließend wird 30 min im Ultraschallbad bei Raumtemperatur (oder durch starkes Schütteln) extrahiert.

Die überstehende Flüssigkeit wird mit einer Einwegspritze entnommen und durch einen Spritzenfilter (0,45 µm) in ein 2 ml GC-Vial filtriert. Im Regelfall erhält man eine klare Lösung.

Hinweise:

- Die Zugabemenge Essigsäure sollte nicht verändert werden, da ein leicht saurer pH-Wert bei der Messung wichtig ist. Da manche Silikonprodukte einen alkalischen pH-Wert haben oder basischer Gruppe enthalten, verbrauchen sie einen Teil der zugegebenen Essigsäure.
[Anmerkung: In alkalischen oder zu saurem Medium, vor allem bei höheren Temperaturen, ist eine Rückbildung von Silikonzyklen aus den in den Proben enthaltenen Silikonen möglich.]
- Bei wasserhaltigen Produkten kann die Zugabe von Natriumsulfat zu (deutlichen) Verklumpungen führen. Abhilfe bietet die Verwendung einer Mischung aus Natriumsulfat und Magnesiumsulfat (1:1) als Trockenmittel.
- Wird die Lösung nicht klar, kann eine Reduzierung der Einwaage auf beispielsweise 0,5 g Probe und des Trockenmittels auf beispielsweise 4 g hilfreich sein, (vor allem, wenn nur Natriumsulfat als Trockenmittel verwendet wird), da sich die beiden Phasen dadurch eventuell leichter trennen lassen und die Lösung schneller klar wird.

4. Messung (GC-MS oder GC-FID)

<u>GC-Parameter</u>	(Beispielhaft)	
Oven:	Initiale Temperatur:	40 °C / 2 min
	Rate:	10 °C / min
	Finale Temperatur:	280 °C / 15 min
Injector:	Mode:	Split
	Split ratio:	1:25
	Flow:	1,0 ml / min Helium
	Injectionstemperatur:	120 °C (max.) ²
Säule:		Varian CP8771 CP-SIL8 CB
	Länge:	30,0 m
	Durchmesser:	250 µm
	Filmdicke:	1,0 µm
Detector:	MSD (SIM mode: M: 281) oder (FID)	

Hinweise:

- Kontamination mit Silikonen vermeiden, z.B. über Dichtungen, Schmiermittel, Pflege- und Reinigungsprodukte oder Kosmetika (Seifen, Hand- Gesichtcremes) sowie vorbelegte Säulen.
- Wasser in der Meßprobe muss vollständig entfernt werden, das sonst Meßwerte verfälscht werden (Gefahr zu hoher Meßwerte).
- Bei jeder Probensequenz Injektionsröhrchen wechseln, um Kontamination zu vermeiden.
- Es ist wichtig, eine Blindprobe pro Probe zu messen.
- Es wird zusätzlich empfohlen, nach jeder analysierten Probensequenz eine Blindprobe zu messen, um zu kontrollieren, ob es zu Verschleppungen gekommen ist.
- Durch Verwendung von linearem D5 (Dodecamethylpentasiloxan) als internen Standard während der Messung, lässt sich die Reproduzierbarkeit der Messung verbessern (s.a. Hinweis unter Punkt 6 „Validierung“).
- Gleichzeitige Bestimmung von Octamethyltrisiloxan und Hexamethylcyclotrisiloxan (lin. und cycl. D3-Silikone) erhöht die Sicherheit der Bestimmung, da D3-Silikone eher selten vorhanden sind. Daher sind D3-Silikone Indikatoren, dass bei der Messung etwas schief gelaufen ist.
- GC Messungen mit hohen Injektionstemperaturen können zur Rückbildung von Silikoncyclen führen, daher sollte die Injektionstemperatur 120 °C nicht überschreiten.

Mögliche Probleme:

- Restwasser
- Emulgatoren in den Proben
- Probenmatrix

² Die Anwendung höherer Injektortemperaturen wurde geprüft, zeigten aber im Vergleich zur Temperatur 120 °C auch bei den höheren Zyklen D5 und D6 keine Unterschiede, jedoch die Gefahr der Rückspaltung der Silikonpolymere zu D4.

5. Auswertung der Ergebnisse

Auswertung: Externe Standardmethode über lineare Regression (5-Punkt-Kalibration)

6. Validierung

5- Punkt Kalibrierung:

Stammlösung: 10 mg D4-siloxan in 10 ml Meßkolben mit Chloroform auffüllen (= 1 mg/ml D4)

Kalibrierlösung 1: von der Stammlösung: 1 ml entnehmen und in einem 10 ml Meßkolben mit Chloroform auffüllen (= 100 µg/ml D4)

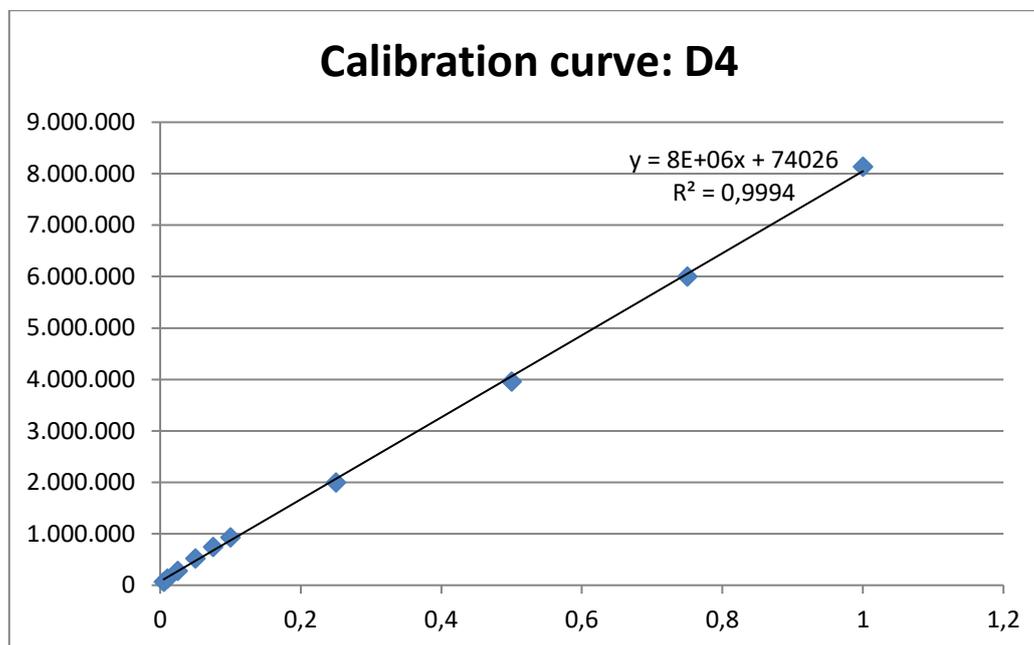
Kalibrierlösung 2: von der Stammlösung: 0,5 ml entnehmen und in einem 10 ml Meßkolben mit Chloroform auffüllen (= 50 µg/ml D4)

Kalibrierlösung 3: von der Stammlösung: 0,1 ml entnehmen und in einem 10 ml Meßkolben mit Chloroform auffüllen (= 10 µg/ml D4)

Kalibrierlösung 4: von der Stammlösung: 0,05 ml entnehmen und in einem 10 ml Meßkolben mit Chloroform auffüllen (= 5 µg/ml D4)

Kalibrierlösung 5: von der Kalibrierlösung 3: 1ml entnehmen und in einem 10 ml Meßkolben mit Chloroform auffüllen (= 1 µg/ml D4)

Diagramm zur Referenzkalibrierung für die Validierung



LoQ: 1 µg/ml D4

Hinweis:

Kalibrierung mit zwei Kalibrierkurven 1.) Mischung D4/D6 sowie 2.) D5 (jeweils mit internem Standard lineares D5) verbessert das Ergebnis im Vergleich zu nur einer Kalibrierkurve mit einer Mischung D4/D5/D6 (Grund: die Stoffe D4, D5 und D6 sind nie rein, d.h. enthalten als Verunreinigung immer auch die anderen beiden Cyclen). Für eine bessere Empfindlichkeit am MSD können folgende Massen D4=281Da / D5=267Da / D6=341Da / L5=281Da (ISTD) verwendet werden.

7. Anmerkungen

Limitierung der Methode:

- Bei hochviskosen und vernetzten Silikonen kann sich die Messung der Restzyklen schwierig gestalten, da diese Verbindungen unter Umständen nicht (vollständig) in Lösung gebracht werden können.
- Bei quaternären Aminosiloxanen in reiner Form kommt es aufgrund autokatalytischer Prozesse zu Neubildung von Si-Zyklen. Die Neubildung findet zwar (z.T. sehr) langsam statt, geht aber bis zur Einstellung des chemischen Gleichgewichts, d.h. bis zu Restgehalten von Restzyklen im Prozentbereich. Daher ist eine Messung dieser Silikonpolymere vor Einstellung des Gleichgewichts, z.B. direkt nach Herstellung und Destillation, nicht aussagekräftig.

Werden quaternäre Aminosiloxane direkt nach der Synthese und Destillation zur Herstellung von Mikro- oder Makroemulsionen in Lösung gebracht, vor allem in wässriger Lösung, findet keine Rückbildung der Si-Zyklen statt.

- Bei reinen Aminosiloxanen kann es zu ähnlichen, jedoch in der Regel deutlich abgeschwächten Effekten kommen. Auch hier findet keine Rückbildung von Si-Zyklen in Lösung statt.
- Gleiches gilt für Siloxane, bei denen nach der Polymersynthese der verwendete Katalysator nicht deaktiviert (d.h. zerstört oder neutralisiert) bzw. abgetrennt werden kann. Auch in diesen Fällen kann es über die Dauer der Lagerung zu Rückbildung von Si-Zyklen kommen.

8. Mitgeltende Unterlagen