

Halbleitersilicium-Reinigungchemie mit Komplexbildnern
Untersuchung der Komplexbildnerstabilität mit
Hochdruckflüssigkeitschromatographie und
Massenspektrometrie

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von
Sven Metzger
aus Frankfurt am Main

Frankfurt 2004
(D F 1)

Vom Fachbereich Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften der Johann
Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen

Dekan:	Prof. Dr. H. Schwalbe
1. Gutachter:	Prof. Dr. B.O. Kolbesen
2. Gutachter:	Prof. Dr. W. Püttmann
Datum der Disputation:	16.12.2004

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde vom September 1998 bis April 2003 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. B.O. Kolbesen am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität angefertigt. Mein erster Dank gilt Herrn Prof. Dr. Kolbesen für die interessante Aufgabenstellung, die Bereitstellung des Arbeitsplatzes und die Einführung in die faszinierende Welt der Halbleitertechnik.

Mein weiterer Dank gilt

- Herrn Prof. W. Püttmann und Herrn Prof. W. Jaeschke für die Bereitstellung der HPLC-Anlagen an denen wesentliche Teile dieser Arbeit durchgeführt wurden.
- Herrn Prof. N. Auner und Dr. B. Solouki für den Zugang zu der HPLC-MS-Anlage mit der die HPLC-MS-Analysen durchgeführt wurden.
- Herrn Prof. M. Karas und Frau Dr. U. Bahr für den Zugang zu der Nanospray-ESI-MS-Anlage mit der die MS²-Untersuchungen durchgeführt wurden.
- Herrn Dr. U. Braumann von der Firma Bruker für die HPLC-NMR-Spektren.
- Der Firma Ashland Chemical Company für einen Teil der HPLC-Lösemittel.

Unter den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe um Prof. Kolbesen gilt mein Dank Herrn Dipl.-Chem. O. Doll für seine Diskussionsbereitschaft und die Synthese der untersuchten Komplexbildner. Frau Y. Filbrandt-Rozario danke ich für die Unterstützung beim Verfassen mehrerer Publikationen. Beiden danke ich für die gute Zusammenarbeit und manche lustige Stunde.

Den Mitarbeitern der anderen, insgesamt sechs Arbeitsgruppen danke ich für die offene und freundliche Aufnahme des „Gastarbeiters“.

Herrn Dr. G. Dürner danke ich für die Ratschläge rund um die HPLC.

Ich danke Allen nicht genannten die zu dieser Arbeit beitrugen.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. S. Hohmann für das gemeinsam durchlebte Studium, die vielen Diskussionen und die moralische Unterstützung und Anteilnahme während der gesamten Zeit.

Last but not least danke ich meinen Eltern und meinem Bruder für die ununterbrochene Unterstützung während Studium und Promotion.

Abkürzungen und Begriffe

amu	<u>A</u> tomic <u>M</u> ass <u>U</u> nit, atomare Masseneinheit = $1,66 \times 10^{-27}$ kg
API	<u>A</u> tmospheric <u>P</u> ressure <u>I</u> onisation, Sammelbegriff für Ionisationsverfahren in der Massenspektrometrie
APM	<u>A</u> mmونيا/Hydrogen <u>P</u> eroxide <u>M</u> ixture, anderer Name für die SC-1-Lösung
APM+	SC-1-Lösung mit Komplexbildnerzusatz, soll die RCA-Reinigung ersetzen
A.U.	<u>A</u> rbitrary <u>U</u> nits, Skalenteile des Detektors, keine physikalische Einheit
CMP	<u>C</u> hemisch- <u>m</u> echanische <u>P</u> lanarisierung, Polierverfahren in der Halbleiterfertigung, benutzt ebenfalls organische Additive
dHF	<u>D</u> iluted <u>H</u> F, verdünnte Flußsäure, zur Ätzung von SiO ₂ auf Wafern
DI-Wasser	<u>D</u> eionisiertes Wasser, vergleichbar mit bi-distilliertem Wasser
ESI	<u>E</u> lectro <u>S</u> pray <u>I</u> onisation, ein Ionisationsverfahren für die MS
Gew.-ppm	<u>P</u> art <u>p</u> er <u>M</u> illion, bezogen auf das Lösungsgewicht, entspricht mg/kg
Gew.-%	<u>G</u> ewichtsprozent
HPLC	<u>H</u> igh <u>P</u> ressure <u>L</u> iquid <u>C</u> hromatography, Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie
kV	<u>K</u> ilovolt, 1000 V
M	<u>M</u> ol/l, molare Konzentration
mM	<u>M</u> illimol/l, molare Konzentration
Matrix	Das den Analyten enthaltende Medium, meist in hoher Konzentration gegenüber dem Analyten, kann unter Umständen die analytische Methode stören
Millipore-Wasser	Hochreines Wasser aus Ionenaustauscheranlage
MPa	<u>M</u> egapascal = 10^6 Pascal, Druckeinheit, Pascal = N/m ²
MS	<u>M</u> assenspektrometrie
MS ² oder MS/MS	Zweidimensionale Massenspektrometrie
m/z	Das Verhältnis aus Masse und Ladung eines Ions

Abkürzungen und Begriffe

NC	<u>N</u> ew <u>C</u> lean, H ₂ O ₂ /Cholin/Wasser-Mischung, hat die gleiche Funktion wie die SC-1-Lösung
RCA-Reinigung	<u>R</u> adio <u>C</u> orporation of <u>A</u> merica Reinigung, besteht aus der Abfolge von SC-1-Lösung/HF-Dip/SC-2-Lösung
RP	<u>R</u> eversed <u>P</u> hase, Umkehrphase, Chromatographie mit einer unpolaren stationären Phase
SC-1-Lösung	<u>S</u> tandard <u>C</u> lean 1, eine H ₂ O ₂ /NH ₃ /Wasser-Mischung
SC-2-Lösung	<u>S</u> tandard <u>C</u> lean 2, eine H ₂ O ₂ /HCl/Wasser-Mischung
SIM	<u>S</u> electe <u>d</u> <u>I</u> on <u>M</u> onitoring, Darstellungsweise für mit HPLC-MS gemessenen Chromatogramme
SPM	<u>S</u> ulfuric acid/Hydrogen <u>P</u> eroxide <u>M</u> ixture, eine H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /Wasser-Mischung
TIC	<u>T</u> otal <u>I</u> on <u>C</u> urrent, Darstellungsweise für mit HPLC-MS gemessenen Chromatogramme
TMAH	<u>T</u> etra <u>m</u> ethyl <u>a</u> mmonium <u>h</u> ydroxid, eine Base; Alternative zu NH ₃
TPM	<u>T</u> MAH/Hydrogen <u>P</u> eroxide <u>M</u> ixture, eine H ₂ O ₂ /TMAH/Wasser-Mischung, hat die gleiche Funktion wie die SC-1-Lösung
ULSI	<u>U</u> ltra <u>L</u> arge <u>S</u> cale <u>I</u> ntegration, 10 ⁷ -10 ⁹ Transistoren pro Chip
UV/VIS	<u>U</u> ltravio <u>l</u> et/ <u>v</u> isibel (sichtbarer) Bereich des Lichtes mit 200-700 nm Wellenlänge
VLSI	<u>V</u> ery <u>L</u> arge <u>S</u> cale <u>I</u> ntegration, 10 ⁵ -10 ⁷ Transistoren pro Chip
Vol.-ppm	<u>P</u> art <u>p</u> er <u>M</u> illion, bezogen auf das Lösungsvolumen, entspricht mg/l
Wafer	Runde Scheibe aus Silicium zur Herstellung von Mikrochips

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	Problemstellung	3
1.2	Anwendung von Komplexbildnern zur Siliciumreinigung	5
1.3	Aufgabenstellung	6
1.4	Untersuchte Komplexbildner	7
1.4.1	Die Pyridinone	7
1.4.2	Tiron	10
1.4.3	ABS-BAMTPH	11
1.4.4	Pyrinan	12
2.	Analytische Methoden	13
2.1	Hochdruckflüssigkeitschromatographie HPLC	13
2.2	Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie ESI-MS	17
2.3	Nanospray-ESI-MS mit Ionenfallendetektor	22
2.4	Zweidimensionale Massenspektrometrie MS²	23
3.	Experimenteller Teil und Ergebnisse	24
3.1	Versuchsbedingungen	24
3.2	Kalibration und Validierung	25
3.2.1	Methodenentwicklung HPLC mit UV/VIS-Detektion	25
3.2.2	Quantifizierung	27
3.2.2.1	Quantifizierung mittels Kalibrationsgerade	28
3.2.2.2	Quantifizierung mittels Einpunktkalibration	29
3.3	Auswertung	30
3.4	Probenhandhabung	31
3.4.1	Probenkonservierung	31
3.4.2	Präparation von Proben gelöst in 30% H ₂ O ₂	34
3.4.3	Präparation von Proben gelöst in APM, NC und TPM	35
3.5.	Die Pyridinone	38
3.5.1	Pyridinone in 30% H ₂ O ₂	38
3.5.1.1	Einfluss der funktionellen Gruppe auf die Stabilität	38
3.5.1.2	Einfluss der Kettenlänge des Substituenten auf die Stabilität	40
3.5.2	Pyridinone in APM	44

Inhaltsverzeichnis

3.5.2.1	Einfluss der funktionellen Gruppe auf die Stabilität der Pyridinone im APM-Bad	44
3.5.2.2	Einfluss der Badtemperatur auf die Stabilität von DEHP	47
3.5.2.3	DEHP in APM-Bädern mit den alternativen Basen Cholin und TMAH	47
3.5.3	Unterschiedliche relative Stabilität der Pyridinone	49
3.5.4	Zersetzungsprodukte der Pyridinone	50
3.5.4.1	Massenspektrometrische Untersuchung der Pyridinon-Zersetzungsprodukte	51
3.5.4.2	Oxidationsverhalten von DEHP	54
3.6.	Tiron	56
3.6.1	Untersuchung der Stabilität von Tiron in 30 % H ₂ O ₂	56
3.6.2	Versuch der Untersuchung von Tiron in APM	57
3.7.	ABS-BAMTPH	59
3.7.1	Stabilität von ABS-BAMTPH in 1/4/20 APM	59
3.7.2	Versuch der Untersuchung von ABS-BAMTPH in 30% H ₂ O ₂	61
3.7.3	HPLC-MS Analyse der Synthesenebenprodukte von ABS-BAMTPH	61
3.8.	Pyrinan	66
3.8.1	Stabilität von Pyrinan in 30% H ₂ O ₂	66
3.8.1.1	Zersetzungsprodukte des Pyrinans	67
3.8.2	Bestimmung des H ₂ O ₂ -Gehaltes mit jodometrischer Titration	69
3.8.3	Untersuchung der Zersetzungsprodukte	72
3.8.3.1	Informationen aus HPLC-MS	73
3.8.3.2	Informationen aus MS ²	74
3.8.3.3	Informationen aus HPLC-NMR	76
3.8.4	Mögliche Zersetzungsreaktionen des Pyrinan	78
3.8.4.1	Zersetzungsreaktionen des Pyrinan in 30% H ₂ O ₂	78
3.8.4.2	Gegenüberstellung der möglichen Zersetzungsprodukte des Pyrinans mit den Informationen aus HPLC-MS und MS ²	83
4.	Diskussion	88
4.1	HPLC-Untersuchungen	88
4.1.1	HPLC-MS-Untersuchungen	90
4.1.2	MS ² -Untersuchungen	91
4.2	Untersuchte Komplexbildner	91
4.2.1	Die Pyridinone	91
4.2.2	Tiron	95
4.2.3	ABS-BAMTPH	96
4.2.4	Pyrinan	98
5.	Zusammenfassung	102
6.	Anhang	104

Inhaltsverzeichnis

6.1	Verwendete Geräte und Materialien	104
6.1.1	HPLC-Anlagen	104
6.1.2	HPLC-Trennsäulen	105
6.1.3	Nanospray-ESI-MS-Anlage für MS ²	105
6.1.4	Laborgeräte	105
6.2	Verwendete Chemikalien	106
6.2.1	Lösemittel für die HPLC	106
6.2.2	Chemikalien für die Lagerungs- und Zersetzungsversuche	106
6.2.3	Komplexbildner	106
6.2.4	Chemikalien für die Jodometrische Titration	106
6.3	Messbedingungen	107
6.3.1	HPLC-Gradienten	107
6.3.2	ESI-MS-Bedingungen für Pyrinan und Pyridinone am ThermoFinnigan AQA	109
6.3.3	Nanospray-ESI-MS-Bedingungen für Pyrinan und Pyridinone am ThermoFinnigan LCQ	109
6.4	Berechnung der Halbwertszeit	110
6.5	Literaturverzeichnis	112

1. Einleitung

Die große Verbreitung elektronischer Geräte in den letzten Jahrzehnten wurde maßgeblich durch die ständige Miniaturisierung der elektronischen Schaltungen ermöglicht. Die Miniaturisierung erlaubte eine Leistungssteigerung der elektronischen Schaltkreise, bei gleichzeitiger Preissenkung. Grundlage der Mikroelektronik ist die Integration vieler Schaltungen und Bauelemente, wie Transistoren und Speicherzellen, auf einem Stück einkristallinem Silicium, dem Mikrochip. Die Anzahl der Transistoren auf einem Chip hat sich im Schnitt alle 18 Monate verdoppelt [1]. Die Halbleitereigenschaften des Siliciums werden durch die gezielte Dotierung mit Fremdatomen eingestellt [2 S.24]. Die Strukturen dieser Schaltkreise werden mittels Fotolithographie auf dem Silicium erzeugt. Die Herstellung der integrierten Schaltkreise ist sehr empfindlich gegen Verunreinigungen. Fremdatome, die auf der Siliciumoberfläche anhaften, können bei Hochtemperaturprozessen in das Silicium eindiffundieren [3] und eine unerwünschte Dotierung erzeugen. Partikel auf der Siliciumoberfläche können Kurzschlüsse zwischen den Leiterbahnen verursachen. Die Reinigung von Siliciumoberflächen ist deshalb ein wichtiger Aspekt bei der Herstellung von integrierten Schaltungen [3]. Von den über 400 Prozessschritten, die zur Herstellung eines Mikrochip nötig sind, entfallen $\sim 1/6$ auf Reinigungsschritte [5].

Zu den häufig angewendeten Reinigungsprozeduren gehört die RCA-Reinigung [6]. Sie umfasst die aufeinander folgende Behandlung des Wafers in 3 Reinigungsbädern. Zuerst werden mit dem SC-1-Bad, einer Mischung aus NH_3 , H_2O_2 und Wasser, Partikel abgelöst und organische Kontaminationen entfernt. Dann wird mit verdünnter Flußsäure, abgekürzt bezeichnet als dHF, die im SC-1-Bad gebildete SiO_2 -Schicht auf der Waferoberfläche abgeätzt. Diese kann aufgrund der alkalischen Bedingungen in SC-1-Bad Metallverunreinigungen eingelagert haben [7]. Eine Neubildung der SiO_2 -Schicht auf dem Wafer durch die Behandlung mit der SC-2-Lösung, einer Mischung aus HCl , H_2O_2 und Wasser, schließt die RCA-Reinigung ab. Die sauren Bedingungen des SC-2-Bades verhindern eine Metalleinlagerung im neugebildeten SiO_2 [8]. Die SiO_2 -Schicht wird für die folgenden Prozeßschritte benötigt. Diese Sequenz von Bädern erfordert Zeit und Reinraumfläche, verbraucht eine große Menge an teuren, hochreinen Chemikalien

1 Einleitung

und raut die Siliciumoberfläche auf. Seit längerem bestehen Bestrebungen, diesen Zeit- und Chemikalienaufwand zu reduzieren [9]. Ein Ansatz dazu, neben anderen [5, 10, 11], ist diese Sequenz durch eine einzige Reinigungslösung zu ersetzen. Dieser Ansatz ist als Single Chemistry Clean bekannt [12, 13, 8].

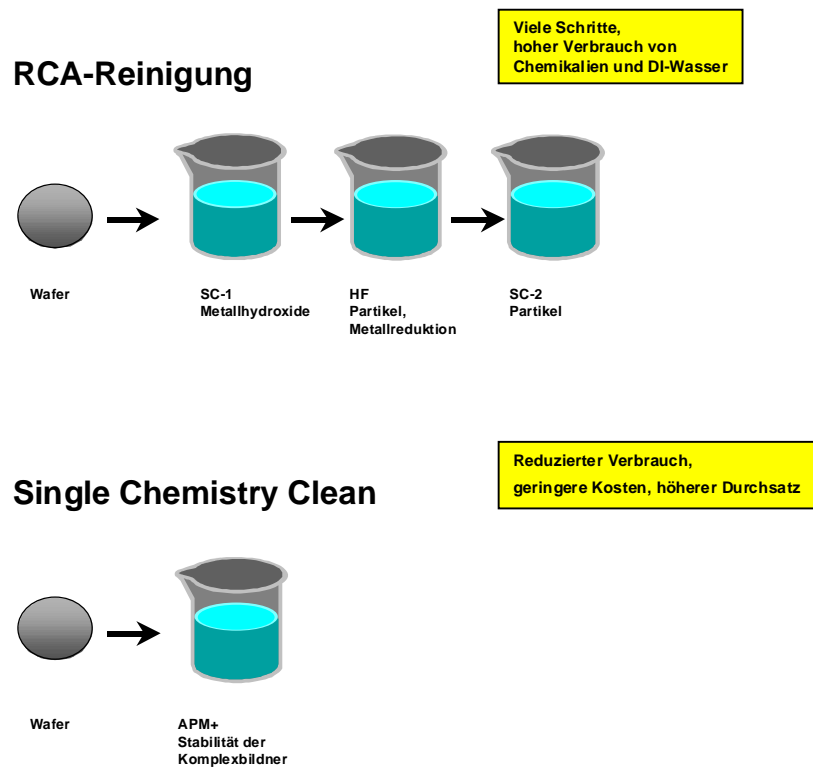


Abb. 1.-1 Vergleich der RCA-Reinigungssequenz mit dem Single Chemistry Clean. Bei jedem Reinigungsbad sind die spezifischen Probleme angegeben.

Eine solche Reinigungslösung muss die Partikelentfernung (SC-1) mit der Vermeidung von Metallkontamination (SC-2) verbinden. Für die Partikelentfernung ist ein hoher pH-Wert nötig [7]. Dieser begünstigt aber die Metallkontamination, weil Übergangsmetalle wie Eisen, Zink, Mangan, Chrom oder Nickel unlösliche Hydroxide bilden. Diese werden in die entstehende SiO_2 -Schicht eingeschlossen [7]. Das SiO_2 bildet sich durch das H_2O_2 , das für die Oxidation organischer Kontaminationen ebenfalls in der Reinigungslösung enthalten sein muss. Eine dünne SiO_2 -Schicht auf dem Wafer ist erwünscht, weil eine reine Si-Oberfläche hydrophob ist, die Anhaftung von Partikel begünstigt und sich Metalle mit einem positiverem Redoxpotential als Silicium, wie zum Beispiel Kupfer, darauf reduzieren und elementar abscheiden können [14]. Es wird

1 Einleitung

also ein Additiv benötigt, dass Übergangsmetallhydroxidniederschläge verhindert. Als ein solches Additiv können Komplexbildner dienen. Diese müssen mit den Metallionen lösliche Komplexe bilden, damit das Löslichkeitsprodukt der Hydroxide nicht überschritten wird. Die so modifizierte SC-1-Lösung erfüllt die Funktion von SC-1-Bad (alkalisch, Partikelentfernung) und SC-2-Bad (Verhinderung von Metallhydroxidadsorption). Dieses Konzept wird als APM+ bezeichnet [13, 8, 15]. APM, (Ammونيا Hydrogen Peroxide Mixture) ist eine andere Bezeichnung für die SC-1-Lösung.

1.1 Problemstellung

Komplexbildner sind meistens organische Verbindungen. Diese werden von dem im APM+ enthaltenen H_2O_2 angegriffen. Damit entsteht das Problem der Stabilität des Komplexbildners in APM+. Zur Evaluierung von Komplexbildnern für den Einsatz in APM+ bedarf es einer Analysenmethode, welche die Konzentration des Komplexbildners in APM+ direkt bestimmt. Bisher benutzte Methoden für die Untersuchung von SC-1-Bädern bestimmen die Wirkung und Stabilität des SC-1-Bades, die mittelbar auch von der Komplexbildneraktivität abhängt. Sie detektieren aber nicht den Komplexbildner selbst. Eine kurze Erläuterung von 2 dieser Methoden soll den Unterschied zu einer direkten Bestimmung der Komplexbildnerkonzentration zeigen.

Eine Methode besteht in der Beobachtung der Kontaminationswirkung eines absichtlich mit Metallionen versetzten APM+-Bades [13]. Nacheinander werden Testwafer in diesem Bad „gereinigt“. Zu Anfang des Versuches tritt noch keine Steigerung der Metallbelegung des Wafers auf. Die Metallionen werden von dem Komplexbildner in Lösung gehalten. Mit steigendem Badalter nimmt jedoch die Metallkontamination der Testwafer zu. Daraus kann man schließen, dass der Komplexbildner weitgehend abgebaut ist. Die Metallionen werden nicht mehr in Lösung gehalten und adsorbieren als Hydroxide auf der Silicioberfläche.

Die zweite Methode nutzt den Sauerstoffpartialdruck über dem APM+-Bad als Indikator für die Wirksamkeit des Komplexbildners [16, 17]. Die Disproportionierung des Wasserstoffperoxides nach

1 Einleitung



wird durch Übergangsmetallionen katalysiert [16]. Durch Maskierung der freien Metallionen wirkt der Komplexbildner stabilisierend auf das Wasserstoffperoxid. Durch Messung der freigesetzten Sauerstoffmenge kann auf die Wirksamkeit des Komplexbildners zurückgeschlossen werden. Die völlige Zersetzung des Komplexbildners zeigt sich in einem Anstieg des Wasserstoffperoxidzerfalls. Auch diese Methode ist eine indirekte Methode.

Beide Methoden messen genau genommen nicht die Konzentration, sondern die Wirksamkeit des Komplexbildners. Ein Komplexbildner mit niedriger Komplexbildungskonstante, oder einer langsamen Komplexierungsreaktion, wird eine geringere Konzentration vortäuschen, als tatsächlich noch vorhanden ist. Um mit den angeführten Methoden genauere Aussagen über die Komplexbildnerstabilität zu erhalten, müssen zusätzliche Informationen über den Komplexbildner vorliegen, wie die Komplexbildungskonstante, die Dauer bis zur vollständigen Komplexierung der Metallionen (kann bis zu 14 Tage dauern [18]) oder einen möglicher Eintrag von Metallionen in die Versuchslösung durch den Komplexbildner. Da aber die mangelnde Stabilität des Komplexbildners gegen Zersetzung eine wesentliche Einschränkung für seine Anwendung in APM+ ist, ist es ökonomischer zuerst seine Stabilität zu prüfen, bevor weiterer Aufwand und Kosten für Bestimmung der Komplexbildungskonstante oder Abtrennung von Metallspuren investiert werden. Dazu wird eine einfache, schnelle, direkte und, wenn möglich, kostengünstige Bestimmungsmethode für die Stabilität eines Komplexbildners in APM benötigt. Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, eine Screeningmethode für Komplexbildner zu entwickeln, um zersetzungsresistente Verbindungen nachweisen zu können. Anschließend können diese mit aufwendigeren Methoden zu ihren weiteren, für ihre Anwendung in APM+ wichtigen Eigenschaften, untersucht werden.

1 Einleitung

1.2 Anwendung von Komplexbildnern zur Siliciumreinigung

In unserer Arbeitsgruppe wurden Komplexbildner synthetisiert [19] und auf ihre Komplexbildungseigenschaften getestet [20]. Kriterien für die Auswahl von Komplexbildnersynthesen aus der Literatur waren:

- Eine einfache Synthese, die von möglichst wenigen Edukten ausgeht, so daß nur wenige Möglichkeiten für den Eintrag von Metallen aus den Edukten bestehen. Der Anspruch an die Reinheit von Chemikalien zur Halbleiterprozessierung ist, im Bezug auf Metallionen, wesentlich höher als bei den in der Chemie üblichen Reinheitsgraden „zur Synthese“ oder „pro analysi“. Gerade unter diesem Gesichtspunkt ist es wichtig, einen Komplexbildner frühzeitig zu seiner Eignung für APM+ beurteilen zu können, bevor Anstrengungen zur Reinigung von Edukten oder zur Beschaffung entsprechend teurer Chemikalien mit „Halbleiterreinheitsgrad“ unternommen werden. Der Reinheitsgrad von Halbleiterchemikalien wird mit den Bezeichnungen VLSI-Grad/ULSI-Grad angegeben. VLSI/ULSI bezeichnet den Miniaturisierungsgrad von integrierten Schaltkreisen. Je kleiner die Strukturen auf einem Mikrochip sind, desto höher ist der Anspruch an die Reinheit der notwendigen Prozesschemikalien.
- Der Komplexbildner muss in der alkalischen APM+ ausreichende Komplexbildungskonstanten mit Übergangsmetallionen haben. In der Chemie häufig eingesetzte Komplexbildner wie z.B. EDTA verhindern nicht das Ausfallen von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bei pH 9 [18].
- Ein ungiftiger Komplexbildner ist in der industriellen (Zulassungs)praxis unproblematischer als eine gesundheitsgefährdende Verbindung. Ein Teil der vorliegenden Arbeit wurde im Rahmen eines Kooperationsprojektes mit einem Hersteller von Halbleiterprozesschemikalien durchgeführt. Die Anforderungen der Halbleiterindustrie konnten somit in die Auswahl einfließen. Als Folge wurde eine Reihe von Komplexbildnern ausgewählt, die ursprünglich für medizinische Zwecke entwickelt wurden.

1 Einleitung

Aus dieser Kooperation wurde die Versuchsreihe in 30 Gew.-% Wasserstoffperoxid initiiert. Da, wie schon erwähnt, die Disproportionierung von H_2O_2 durch Übergangsmetallionen katalysiert wird, kann das H_2O_2 mit einem Komplexbildner stabilisiert werden. Die Produktidee des Kooperationspartners, eines H_2O_2 -Herstellers, war ein mit Komplexbildner versetztes H_2O_2 welches während seiner Lagerzeit im Chemikaliendepot (shelf lifetime) gegen Disproportionierung stabilisiert ist und bei seiner Verwendung in der SC-1-Reinigung ein APM+-Bad liefert. Die Einführung von APM+ in der Halbleiterindustrie wäre so ohne apparative Änderungen an den vorhandenen SC-1-Bädern möglich gewesen. Das angestrebte Produkt war ein „APM+- H_2O_2 “.

1.3 Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit soll untersuchen, ob die Stabilität von organischen Komplexbildnern in Reinigungslösungen für Halbleiteroberflächen mit der Hochdruckflüssigkeitschromatographie untersucht werden kann.

Es soll versucht werden, die etablierte Routinemethode HPLC, gekoppelt mit photometrischer (UV/VIS) und massenspektrometrischer (MS) Detektion, auf diese Fragestellung aus der Halbleiterprozessierung anzuwenden. Das Ziel ist die Entwicklung eines möglichst einfachen Verfahrens, ohne aufwendige Probenpräparation. Die HPLC wurde gewählt weil sie ein quantitatives Trennverfahren ist. Als Zusatzinformation zu der Komplexbildnerkonzentration soll versucht werden, Zersetzungsprodukte der Komplexbildner aus dem APM+-Bad abzutrennen und mit der HPLC-MS zu identifizieren. Aus den Zersetzungsprodukten soll auf die Zersetzungsreaktion und damit auf Schwachstellen in der Struktur der Komplexbildner zurückgeschlossen werden. In einer späteren Phase könnte die Struktur der Komplexbildner modifiziert und zersetzungsbeständiger gestaltet werden.

Aufgrund der Suche nach Zersetzungsprodukten wurde die Anwendung der Gaschromatographie nicht erwogen. Bei der notwendigen Verdampfung der Probe wurde eine thermische Fragmentierung der Komplexbildner befürchtet. Die Unterscheidung zwischen Zersetzungsprodukt, der gesuchten Zielverbindung, und

1 Einleitung

Fragment, das einen Artefakt darstellt, wäre schwierig. Außerdem wäre die wässrige Probenmatrix problematisch. Als Sprachregelung für diese Arbeit werden nur Abbauprodukte der Komplexbildner in APM oder in H_2O_2 als Zersetzungsprodukte bezeichnet. Produkte aus sonstigen Abbau- und Zerfallsprozessen, z.B. der Fragmentierung im MS^2 , werden als Fragmente bezeichnet.

Die Identifizierung der Zersetzungsprodukte sollte keinen zusätzlichen, experimentellen Aufwand gegenüber der reinen Konzentrationsbestimmung erfordern. Angestrebt wurde eine Technik, die „Konzentration und mehr“ liefert.

1.4 Untersuchte Komplexbildner

Insgesamt 4, strukturell unterschiedliche, Typen von Komplexbildnern wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Von 3 dieser Komplexbildnertypen, Tiron, Pyrinan und ABS-BAMTPH, lag nur jeweils eine Verbindung vor. Die Untersuchung konzentrierte sich bei diesen 3 Komplexbildnern auf deren Stabilität gegen Zersetzung in den Halbleiter-Reinigungschemikalien und auf die dabei entstehenden Zersetzungsprodukte, sofern diese detektiert werden konnten. Von dem 4. Typ von Komplexbildner, den Pyridinonen, lag eine Reihe von Verbindungen mit identischem Grundgerüst vor, das mit unterschiedlichen Substituenten verbunden war. Dies erlaubte es die Möglichkeit der Verbesserung der Komplexbildnerstruktur zu untersuchen. Wenn es möglich wäre, mit den unterschiedlichen Substituenten Einfluss auf die Stabilität gegen Zersetzung zu nehmen, dann wäre eine Optimierung der Komplexbildnerstrukturen, aufbauend auf Ergebnissen von Stabilitätsuntersuchungen, denkbar.

1.4.1 Die Pyridinone

Die Gruppe der 3-Hydroxy-4(1*H*)-pyridinone wurde ursprünglich als oral applizierbare Komplexbildner zur Behandlung der Thalassämie entwickelt [21]. Bei dieser Form der Blutarmut wird dem Patienten Spenderblut zugeführt. Dies führt zu einer Anreicherung

1 Einleitung

von Eisen im Körper des Patienten. Der Komplexbildner soll dieses binden und der Ausscheidung zuführen [22]. Die Struktur der 3-Hydroxy-4(1*H*)-pyridinone lehnt sich an die Struktur biologischer Liganden für Fe^{3+} an, wie sie z.B. in der Gruppe der Siderophore vorkommen. Die 3-Hydroxy-4(1*H*)-pyridinone sind 2-zählige Liganden, sie bilden mit Fe^{3+} Komplexe in Verhältnis 3:1 [23]. Weil die 3-Hydroxy-4(1*H*)-pyridinone für eine medizinische Anwendung konzipiert wurden, sind keine Umwelt-/Toxizitätsprobleme bei dem industriellen Umgang mit den Pyridinonen zu erwarten. Umweltunbedenklichkeit war auch ein Punkt im Pflichtenheft des Kooperationspartners. Da diese zweizähligen Komplexbildner eine hohe Affinität für Fe^{3+} besitzen [24], einem der häufigsten Übergangsmetallkontaminanten in der Halbleitertechnik, wurden sie in die Evaluierung für APM+ aufgenommen.

Ausgehend von dem 3-Hydroxy-4(1*H*)-pyridinon-Grundgerüst (Abb. 1.4-1), wurde eine Anzahl von Varianten mit unterschiedlichen Substituenten in Position R1 am Stickstoff synthetisiert [19].

Der Substituent R2 in ortho-Stellung zu dem Stickstoffatom war durch die verwendete Ausgangsverbindung für die Synthese vorgegeben. Es handelte sich entweder eine Methyl- oder eine Ethylgruppe. Er kann als konstant betrachtet werden. Seine Variation hätte eine wesentlich aufwendigere Synthese erfordert, was im Widerspruch zu der Vorgabe einer einfachen Synthese mit wenig Möglichkeiten zum Metalleintrag stand, und wurde deshalb unterlassen.

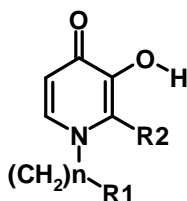


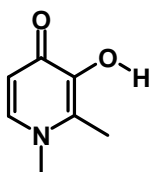
Abb. 1.4-1 Grundgerüst der 3-Hydroxy-4(1*H*)-pyridinone

Die funktionellen Gruppen, -COOH, -OH und -SO₃H, waren über eine unterschiedlich lange Alkylkette mit dem Stickstoff des Heterocyclus verbunden. Einige der 3-Hydroxy-4(1*H*)-pyridinone trugen nur eine Alkylkette ohne funktionelle Gruppe am

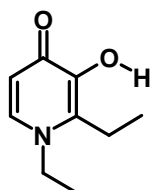
1 Einleitung

Ende. Man kann diese als Pyridinone mit der funktionelle Gruppe $-\text{CH}_3$ auffassen. Diese werden als Alkylpyridinone bezeichnet.

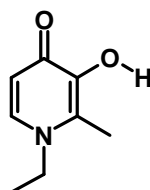
Die Abkürzungen für die einzelnen 3-Hydroxy-4(1*H*)-pyridinone sind als Laborbezeichnungen entstanden. Sie sind keine systematischen Namen. Sie sind aber praktisch zur Kennzeichnung von Grafiken und Tabellen und werden daher durchgängig verwendet.



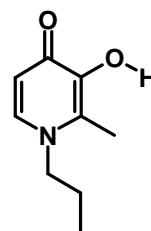
DMHP
Alkylpyridinon



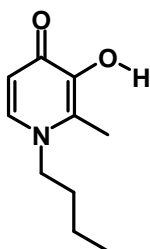
DEHP
Alkylpyridinon



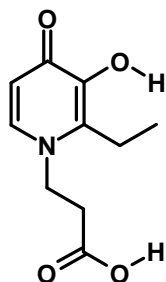
1-EMHP
Alkylpyridinon



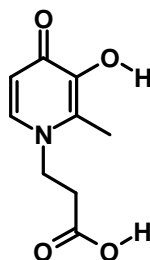
PMHP
Alkylpyridinon



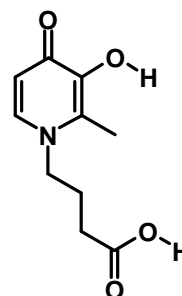
BMHP
Alkylpyridinon



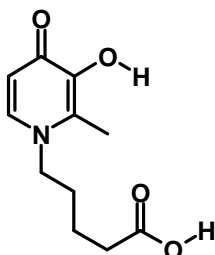
ECEHP
Carboxylpyridinon



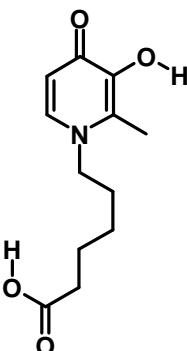
ECMHP
Carboxylpyridinon



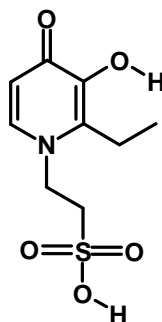
PCMHP-3
Carboxylpyridinon



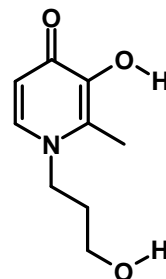
BCMHP
Carboxylpyridinon



PCMHP-5
Carboxylpyridinon



ESEHP
Sulfoniumpyridinon



HPMHP
Hydroxylpyridinon

Abb. 1.4-2 Strukturen der Pyridinone in Tab. 1.4-1

1 Einleitung

Pyridinon	Funktionelle Gruppe	Formel	M _L [amu]	Systematischer Name
DMHP	CH ₃	C ₇ H ₉ NO ₂	139,15	1,2-Dimethyl-3-hydroxy-4(1 <i>H</i>)-pyridinon
DEHP	CH ₃	C ₉ H ₁₃ NO ₂	167,20	1,2-Diethyl-3-hydroxy-4(1 <i>H</i>)-pyridinon
1-EMHP	CH ₃	C ₈ H ₁₁ NO ₂	153,18	1-Ethyl-3-methyl-3-hydroxy-4(1 <i>H</i>)-pyridinon
PMHP	CH ₃	C ₉ H ₁₃ NO ₂	167,21	1-Propyl-2-methyl-3-hydroxy-4(1 <i>H</i>)-pyridinon
BMHP	CH ₃	C ₁₀ H ₁₅ NO ₂	181,23	1-Butyl-2-methyl-3-hydroxy-4(1 <i>H</i>)-pyridinon
ECEHP	COOH	C ₁₀ H ₁₃ NO ₄	211,21	1-Propansäure-2-ethyl-3-hydroxy-4(1 <i>H</i>)-pyridinon
ECMHP	CH ₃	C ₉ H ₁₁ NO ₄	197,19	1-Propansäure-2-ethyl-3-hydroxy-4(1 <i>H</i>)-pyridinon
PCMHP-3	CH ₃	C ₁₀ H ₁₃ NO ₄	211,22	1-Butansäure-2-methyl-3-hydroxy-4(1 <i>H</i>)-pyridinon
BCMHP	CH ₃	C ₁₁ H ₁₅ NO ₄	225,24	1-Pentansäure-2-methyl-3-hydroxy-4(1 <i>H</i>)-pyridinon
PCMHP-5	CH ₃	C ₁₂ H ₁₇ NO ₄	239,27	1-Hexansäure-2-methyl-3-hydroxy-4(1 <i>H</i>)-pyridinon
ESEHP	SO ₃ H	C ₉ H ₁₃ NO ₅ S	247,27	1-Sulfonylethyl-2-ethyl-3-hydroxy-4(1 <i>H</i>)-pyridinon
HPMHP	OH	C ₉ H ₁₃ NO ₃	183,20	1-Hydroxypropyl-2-methyl-3-hydroxy-4(1 <i>H</i>)-pyridinon

Tab. 1.4-1 Die Pyridinone in Abb. 1.4-2

1.4.2 Tiron

Zu den, in der Halbleitertechnik eingesetzten, Metallen gehört Aluminium. Es ist als Material für Leiterbahnen weit verbreitet [2 S. 98]. In neuerer Zeit wird es in dieser Funktion durch Kupfer abgelöst. Für jedes in der Halbleitertechnik eingesetzte Element muss auch eine Reinigungsmethode zur Verfügung stehen.

Aluminium als Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems ist weniger gut komplexierbar als die Übergangsmetalle. Das macht eine Reinigung nach dem APM+-Konzept schwieriger. Dazu kommt, dass Al³⁺ mit NH₃ keine Komplexe bildet, der Komplexbildner also nicht von der APM-Lösung unterstützt wird, wie im Falle von Cu²⁺. Von den untersuchten Komplexbildnern [19] waren die meisten nur mäßige Liganden für Al³⁺.

1 Einleitung

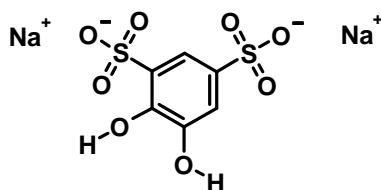


Abb. 1.4-3 Tiron (Dinatrium-1,2-Dihydroxybenzen-3,5-Disulfonsäure)

Eine Ausnahme bildete Dinatrium-1,2-Dihydroxybenzen-3,5-Disulfonsäure (Abb. 1.4-3), Formel $C_6H_4Na_2O_8S_2$, Molmasse 314,20 amu, das unter dem Namen Tiron kommerziell erhältlich ist, siehe Abschnitt 6.2.3 im Anhang. Tiron bildet mit Al^{3+} Komplexe im Verhältnis 3:1, es ist ein 2-zähliger Ligand [25].

1.4.3 ABS-BAMTPH

Die funktionellen Gruppen -CONHOH des Komplexbildners N,N',N''-tris [2-(N-hydroxycarbamoyl) propyl]-1,3,5-benzentricarboxamid, Summenformel $C_{21}H_{30}N_6O_9$, Molmasse 510,46 amu, im Folgenden als ABS-BAMTPH bezeichnet (Abb. 1.4-4), sind Hydroxamsäuren. Die Anregung für diesen Komplexbildner stammte aus der Natur. Hydroxamsäuren sind eine häufige funktionelle Gruppe von mikrobiellen Liganden, wie den Ferrichromen, zur Komplexbildung von Fe^{3+} . Dieses Vorbild aus der Natur sollte benutzt werden, um einen Komplexbildner für Fe^{3+} zu synthetisieren [26]. Dazu wurden 3 Hydroxamsäuresubstituenten mit den Positionen 1, 3, und 5 eines Benzenkerns verbunden. Substituentenlänge und -abstand begünstigen eine Chelatisierung von Fe^{3+} und anderen 3-wertigen Metallionen.

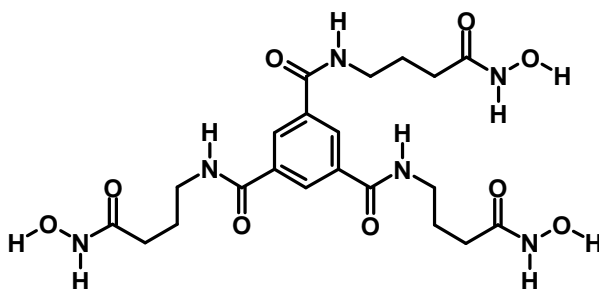


Abb. 1.4-4 Strukturformel von ABS-BAMTPH

1 Einleitung

Die Länge n der Alkylkette $\text{O}=\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CONHOH}$ in dem Substituenten wurde in unserer Gruppe variiert. Die in [26] beschriebene Verbindung wurde von den Autoren BAMTPH genannt. Die Alkylkettenlänge war $n=2$. Die in unserer Gruppe synthetisierten Derivate wurden, nach den Edukten Amino-Buttersäure und Amino-Valeriansäure als ABS-BAMTH ($n = 3$) und AVS-BAMTPH ($n = 4$) bezeichnet.

1.4.4 Pyrinan

Der Komplexbildner N, N', N''-Tris (3-hydroxy-6-methyl-2-pyridylmethyl) 1, 4, 7-Triazacyclononan [27], Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_3$, Molmasse 492,62 amu, im Folgenden Pyrinan genannt (Abb. 1.4-5), ist für die Komplexierung 3-wertiger Metallionen, besonders Fe^{3+} , unter physiologischen Bedingungen gut geeignet [18, 28]. Der pH-Wert menschlichen Bluts beträgt 7,4. Bei der Anwendung in APM muss der Fe^{3+} -Komplex bei vergleichbaren und höheren pH-Werten eine ausreichend große Stabilitätskonstante haben, um die Konzentration des freien Fe^{3+} niedrig zu halten. Sonst wird das Löslichkeitsprodukt von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ überschritten und $\text{Fe}(\text{OH})_3$ fällt aus. Zum Vergleich, der verbreitete Komplexbildner EDTA hat unter diesen Bedingungen keine ausreichende Stabilitätskonstante [18]. Pyrinan hingegen ist für den neutralen und schwach alkalischen pH-Bereich geeignet. Das legt den Einsatz in APM nahe. Da der Ursprung dieses Komplexbildners, wie bei den Pyridinonen, im medizinischen Bereich liegt, waren keine Toxizitätsprobleme bei der evtl. industriellen Anwendung zu erwarten.

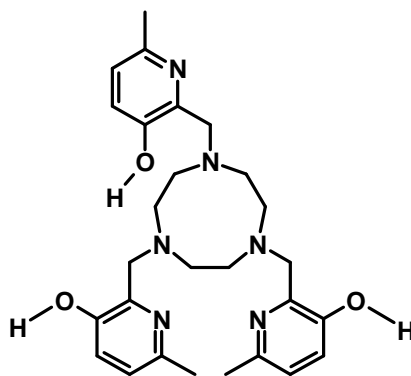


Abb. 1.4-5 Pyrinan

2. Analytische Methoden

Im Rahmen dieser theoretischen Einleitung soll nur eine kurze Darstellung der verwendeten analytischen Methoden gegeben werden. Diese sind als etablierte Methoden ausführlich in den Lehrbüchern beschrieben. Die Eigenschaften der angewendeten Methoden werden behandelt, soweit wie sie relevant für diese Arbeit sind.

2.1 Hochdruckflüssigkeitschromatographie HPLC

Die Hochdruckflüssigkeitschromatographie HPLC gehört zu den chromatographischen Trennverfahren wie die Gaschromatographie oder die Papierchromatographie. Jede Chromatographie arbeitet mit zwei nicht mischbaren Phasen: der stationären und der mobilen Phase. Viele Kombinationen von Phasen sind möglich, z.B. stationäre Phase fest + mobile Phase flüssig, stationäre Phase fest + mobile Phase gasförmig, stationäre Phase flüssig + mobile Phase flüssig.

In Abb. 2.1-1 ist das Prinzip der chromatographischen Trennung skizziert. Das Gemisch aus den Verbindungen A und B, die getrennt werden sollen, wird in die mobile Phase injiziert. Voraussetzung für eine Trennung ist eine unterschiedlich starke Affinität der einzelnen Verbindungen zu der stationären Phase. Die mobile Phase fließt entlang der stationären Phase. Die Verbindung mit der stärkeren Affinität zu der stationären Phase, Verbindung B, symbolisiert durch die schwarzen Punkte, bleibt für einen längeren Zeitraum an der stationären Phase adsorbiert als die Verbindung A, rote Punkte, mit der schwächeren Affinität. Verbindung A hält sich länger in der mobilen Phase auf und legt pro Zeiteinheit einen längeren Weg entlang der Flussrichtung zurück als Verbindung B. Die vielfache Wiederholung von Adsorption und Desorption bewirkt schließlich eine Trennung der beiden Verbindungen, selbst wenn diese nur geringe Unterschiede in der Affinität aufweisen. Jeder Adsorptions- und Desorptionsvorgang wird auch als theoretischer Boden bezeichnet. Eine handelsübliche HPLC-Trennsäule kann rund 10000 theoretische Böden haben [29 S. 14].

2 Analytische Methoden

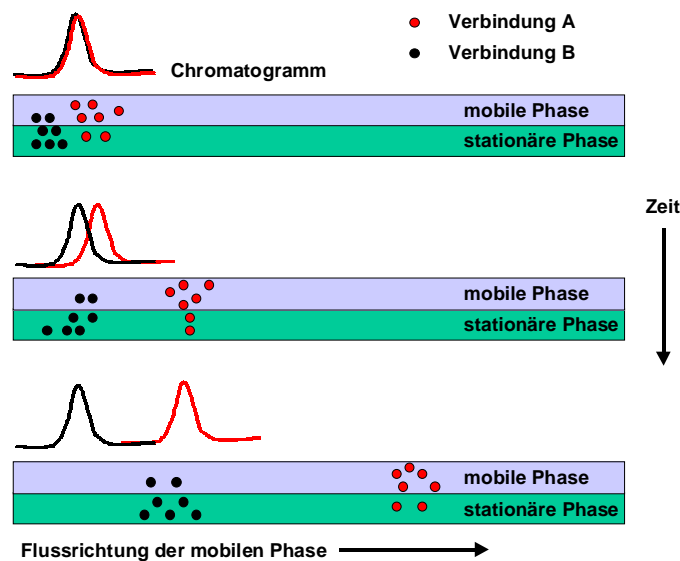


Abb. 2.1-1 Prinzip der chromatographischen Trennung [nach 30]

Mit einem geeigneten Detektor wird die Konzentration der Verbindungen in der mobilen Phase nach Verlassen der Trennsäule gemessen. Die Auftragung des Detektorausschlages gegen die Zeit, ab dem Zeitpunkt der Injektion der Probe in die mobile Phase, wird als Chromatogramm bezeichnet (Abb. 2.1-2).

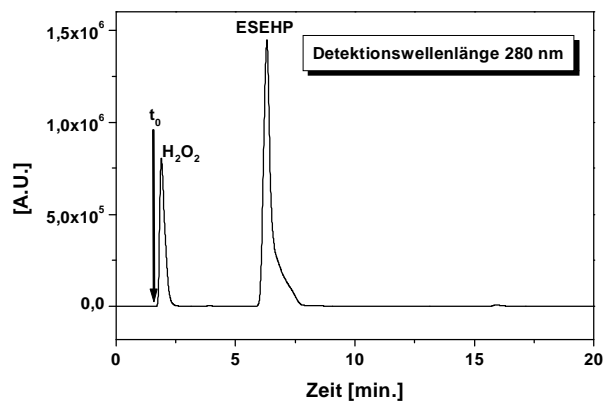


Abb. 2.1-2 Chromatogramm von ESEHP in H₂O₂. Markiert sind t_0 , der geringfügig retardierte Peak des H₂O₂ und der Peak von ESEHP. Beide Peaks sind basisliniengetreunt, der Peak des ESHP kann integriert werden.

Wichtige Parameter in einem Chromatogramm sind die Totzeit t_0 , die Retentionszeit t_R und die Peakfläche. Die Zeit t_0 ist die Zeit, die die mobile Phase zum Durchfließen der Trennsäule braucht. In Abb. 2.1-2 sind dies 1,6 min. Eine Verbindung, die keine Wechselwirkung mit der stationären Phase hat, eluiert, d.h. verlässt die Trennsäule

2 Analytische Methoden

unmittelbar nach t_0 . In dem Beispiel ist dies das Wasserstoffperoxid, der 1. Peak im Chromatogramm. Der 2. Peak ist der Komplexbildner ESEHP, der mit der Retentionszeit von 6 Minuten eluiert. Die Fläche unter dem Peak ist proportional der Stoffmenge. Aufgezeichnet wurde das Chromatogramm mit einem UV/VIS-Detektor bei der Wellenlänge von 280 nm. Zur Wahl der chromatographischen Bedingungen siehe Abschnitt Kalibration und Validierung.

Zur Ermittlung geeigneter chromatographischer Bedingungen gibt es 2 Ansätze. Entweder die Suche nach einer geeigneten stationären Phase oder die Verwendung der Standardphase für die HPLC und Suche nach einer geeigneten mobilen Phase. Aus Kostengründen wurde der letztere Weg gewählt.

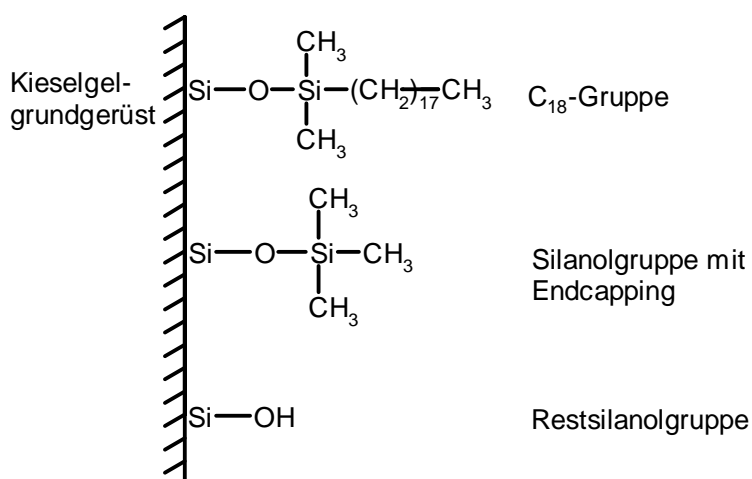


Abb. 2.1-3 C_{18} -Umkehrphase [nach 29 S. 113]. Die Silanolgruppen des Kieselgels sind mit Octadecylsilan kovalent verbunden (oben). Nicht umgesetzte Silanolgruppen sind mit Trimethylsilan ebenfalls hydrophob modifiziert. Freie Silanolgruppen (unten) sind unerwünscht und können die Trennung stören. Durch die Technik des „Endcapping“ soll der Anteil an Restsilanolgruppen minimiert werden.

Die am weitesten verbreitete stationäre Phase für die HPLC ist die C_{18} -Umkehrphase (Abb. 2.1-3). Ca. 65 % aller HPLC-Analysen werden mit dieser Phase durchgeführt [30]. Die Umkehrphasenchromatographie arbeitet mit einer unpolaren stationären Phase und einer polaren mobilen Phase. Die stationäre Phase besteht aus sphärischen Kieselgelpartikeln mit typischerweise 3-5 μm Durchmesser. Auf der normalerweise

2 Analytische Methoden

polaren Oberfläche des Kieselgels sind Octadecylsilanmoleküle kovalent an die Silanolgruppen des Kieselgels gebunden. Zur mobilen Phase hin wird das Kieselgel durch die Octadecylsilangruppen abgeschirmt. Die stationäre Phase aus Kieselgel verhält sich dadurch wie ein unpolares, aliphatisches Wachs. Das Octadecylsilanmolekül hat eine unverzweigte Alkankette aus 18 C-Atomen, daher die Bezeichnung C₁₈-Umkehrphase. Die polare, mobile Phase ist immer Wasser, gemischt mit einem organischen Lösemittel. Ein hoher Anteil des organischen Lösemittels bewirkt eine schnellere Elution. Die Veränderung des Mischungsverhältnisses während einer Trennung wird als Gradientenelution bezeichnet. Gradientenelution ermöglicht eine bessere Trennung in kürzerer Zeit als die isokratische Elution mit konstantem Mischungsverhältnis der Lösemittel. Sind z.B. eine polare (schnell eluierende) und eine weniger polare (langsamer eluierende) Verbindung mittels Gradientenelution zu trennen, dann beginnt die Trennung mit einem geringen Gehalt an organischem Lösemittel. Die polare Verbindung wird so zunächst auf der stationären Phase zurückgehalten. Sie eluiert in ausreichendem Abstand von einer unretardierten Probenmatrix. Dann wird der Gehalt des organischen Lösemittels erhöht und die unpolare Verbindung eluiert schneller nach der polaren Verbindung, als es dem Polaritätsunterschied zwischen den beiden Verbindungen entspricht.

Die am häufigsten verwendeten organischen Lösemittel für die Gradientenelution sind Acetonitril (CH₃CN) und Methanol (CH₃OH). Acetonitril hat eine höhere Elutionskraft als Methanol. Man benötigt folglich einen geringeren Anteil davon im Gradienten als von Methanol. Acetonitril hat eine geringere UV-Absorption als Methanol und ermöglicht die Messung bei einer kürzeren Detektionswellenlänge, was die Empfindlichkeit des UV-Detektors erhöht. Allerdings steht Acetonitril im Verdacht karzinogen zu sein. Methanol hingegen ist besser mit der ESI-Ionenquelle kompatibel. Mit Blick auf die beabsichtigten HPLC-MS-Messungen wurde daher mit einem Wasser/Methanol-Gradienten gearbeitet. Eine Abwägung der Vor- und Nachteile von Acetonitril und Methanol findet sich in [31].

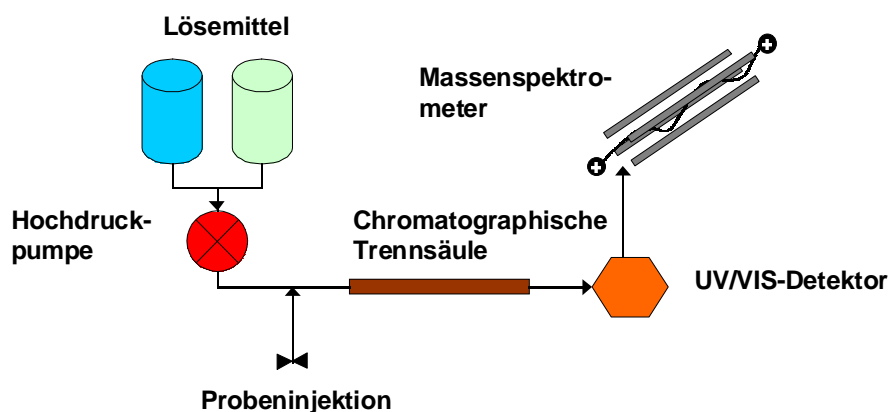


Abb. 2.1-4 Flussbild einer HPLC-UV/VIS-MS-Anlage

Eine HPLC-Anlage (Abb. 2.1-4) setzt sich aus den Lösemittelvorratsbehältern, einer Hochdruckpumpe für Drücke bis 40 MPa, einem Ventil für die Probeninjektion und der Trennsäule zusammen. Darauf folgen der/die Detektor(en). Ein Massenspektrometer, das die Probe bei der Messung verbraucht, kann dem UV/VIS-Detektor, der ein Durchflussdetektor ist, nachgeschaltet werden.

2.2 Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie ESI-MS

Die Massenspektrometrie diente der qualitativen Analyse der Zersetzungsprodukte. Die Technik der direkten Kopplung von HPLC und Massenspektrometrie wurde 1984 zum ersten Mal realisiert [32]. Inzwischen ist diese Technik kommerziell erhältlich [33, 34]. Die dazu notwendigen Ionisationsmethoden, die die direkte Überführung von kondensierter Phase (Eluent) ins Hochvakuum eines Massenspektrometer ermöglichen, werden als API-Methoden (Atmospheric Pressure Ionisation) bezeichnet.

Sowohl das an die HPLC-Anlage gekoppelte Massenspektrometer, als auch das Nanospray-Massenspektrometer für die MS²-Untersuchungen, waren mit einer ESI-Ionenquelle (Electro Spray Ionisation) ausgerüstet (Abb. 2.1-5).

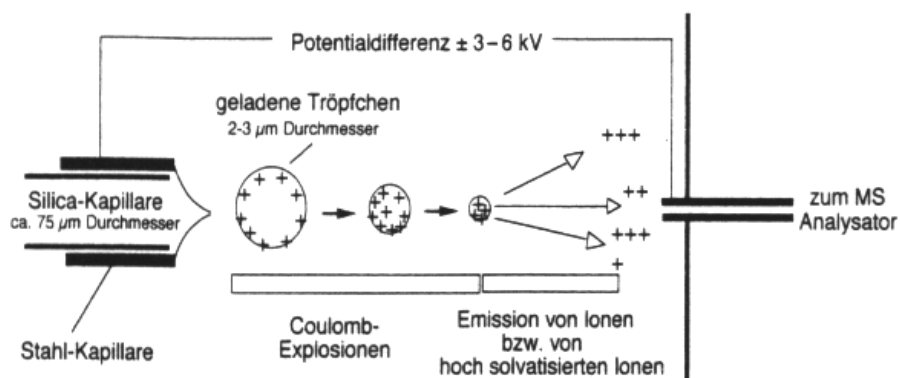


Abb. 2.2-1 ESI-Ionenquelle [aus 35 S. 100ff.]

Bei der ESI-Technik wird der Eluent aus einer dünnen Kapillare versprüht (Insert capillary in Abb. 2.2-1). Das Spray wird koaxial von einem erhitzten ($200-300^\circ\text{C}$) Stickstoffstrom umspült. Das Lösemittel verdampft. Methanol ist besser für die ESI-Ionenquelle geeignet als Acetonitril, weil es die Oberflächenspannung von Wasser senkt. Das verbessert die Sprayeigenschaften des Eluenten, was großen Einfluss auf die Ionenerzeugung in der Ionenquelle hat [36]. Auch für ESI-MS ohne gekoppelte HPLC wird ein Wasser/Methanol-Gemisch verwendet. Die in dem Eluenten enthaltenen Ionen würden ohne zusätzliche Maßnahmen Salzkristalle bilden. Die Massenspektrometrie benötigt aber Ionen im Vakuum. An die Spraykapillare ist ein elektrisches Potential von $3000-5000 \text{ V}$ angelegt. Die Spraytröpfchen tragen eine elektrostatische Ladung. Beim Eindampfen der Tröpfchen verringert sich ihr Radius und als Folge steigt die Coulomb-Abstoßung der elektrischen Ladungen gleicher Polarität [37]. Die Ionen sammeln sich an der Tröpfchenoberfläche. Schließlich wird die elektrostatische Ladung in Form von Ionen abgegeben. Dieser Prozess wird als Ionenverdampfung bezeichnet. Eine dem Betrag der elektrostatischen Ladung entsprechende Ionenmenge ist das Nettoprodukt des ESI-Prozesses und kann im Massenspektrometer detektiert werden. Wird ein positives elektrisches Potential angelegt, sind dies Kationen. Dies wird als ESI+ Modus bezeichnet. Ein negatives elektrisches Potential hinterlässt Anionen, dies ist der ESI-Modus. Idealerweise haften keine Lösemittelmoleküle an den Ionen. Der überwiegende Teil der Ionen in der Lösung, $90-99\%$, tritt jedoch zu Salzkristallen zusammen [35 S.109].

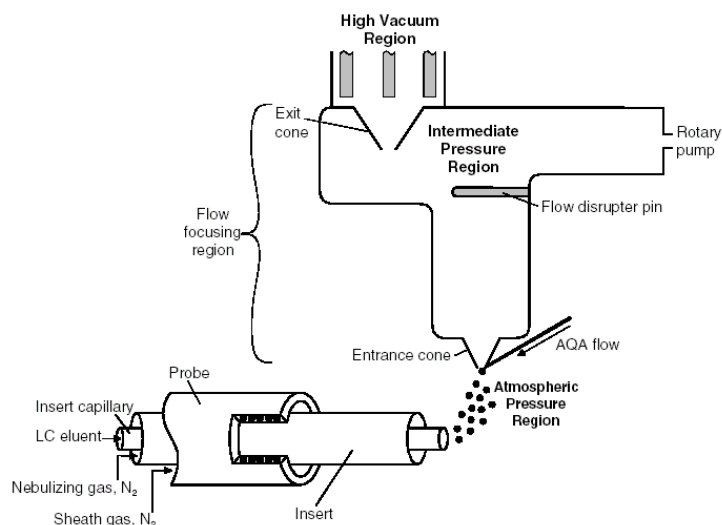


Abb. 2.2-2 Überführung der gebildeten Ionen ins Hochvakuum [aus 34]

Das Spray wurde rechtwinklig zu der Einlassöffnung der Ionenquelle versprüht (Abb. 2.2-2). Diese Bauart, von der Herstellerfirma orthogonale Ionenquelle genannt, verhindert ein Eindringen größerer Tropfen ins Vakuum. Nur der Spraynebel wird in die Einlassöffnung gesogen. Dort passiert der Gasstrom mehrere, hintereinander liegende Lochblenden, Skimmer genannt. Der Raum zwischen den Lochblenden ist mit Vakuumpumpen verbunden. Mit jeder Lochblende nimmt der Druck ab. Ein elektrisches Potential beschleunigt die Ionen in Richtung des an die Ionenquelle angeschlossenen Quadrupolmassenspektrometers (Abb. 2.2-3). Dieses hatte einen Messbereich von 2-1600 m/z.

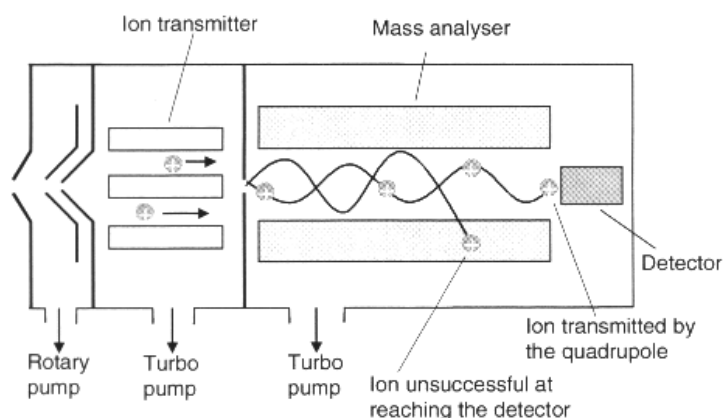


Abb. 2.2-3 Der an die ESI-Ionenquelle angeschlossene Quadrupol-MS-Detektor [aus 34]

2 Analytische Methoden

Das Spektrum der erzeugten Ionen ähnelt den Verhältnissen in dem Eluenten, der versprüht wurde [35 S. 104ff.]. Ein Beispiel mit zwei Säuren unterschiedlichen pKs-Wertes soll das verdeutlichen. Es wird von einfach geladenen Ionen ausgegangen. Phosphorige Säure oder eine Verbindung mit Phosphoniumgruppe und eine Carbonsäure. Der pK₁-Wert von phosphoriger Säure ist 1,3, eine Carbonsäure hat einen pKs-Wert von etwa 4. Bei einem pH-Wert des Eluenten von 3 wird die Phosphoniumgruppe dissoziiert als Anion, die Carbonsäure als Neutalmolekül oder protoniert als Kation vorliegen. Im ESI⁺ Modus wird nur die Carbonsäure gut detektierbar sein, die Phosphoniumsäure hingegen wird schwach oder gar nicht im Massenspektrum auftreten. Im ESI⁻ Modus ist dagegen die Phosphoniumsäure besser, die Carbonsäure hingegen schlechter detektierbar. In einer alkalischen Lösung wären beide Säuren deprotoniert und würden als Anionen im ESI⁻ Modus detektiert. Die Molmasse des Anions ist aufgrund des dissoziierten Protons um 1 amu geringer als die Molmasse des neutralen Moleküls. Von der Molmasse eines Kations im ESI⁺ Modus muss hingegen 1 amu subtrahiert werden, um die Molmasse der Verbindung zu erhalten, weil die Kationen durch Anlagerung eines Protons an das neutrale Molekül entstehen. Der Ionisationsprozeß wird auch als „Desolvatisation“ von Ionen bezeichnet. Er bewirkt das Überführen der in Lösung vorliegenden Ionen ins Vakuum. Bei dem Vorliegen einer leicht ionisierbaren Verbindung in der Lösung kann diese das Massenspektrum dominieren und die Ionisation der Zielverbindung unterbinden. Dieser Effekt wird als Ionisationsunterdrückung bezeichnet [35 S. 111ff.].

Im Falle einer HPLC-MS-Kopplung ist der pH-Wert der versprühten Lösung durch die Trennbedingungen der Chromatographie vorgegeben. Alle Messungen dieser Arbeit wurden aufgrund des sauren Eluenten im ESI⁺ Modus durchgeführt. Dies stellte keinen Nachteil dar. Ein saurer Eluent begünstigt die Ionisation von stickstoffhaltigen Molekülen als [MH]⁺-Ionen (M = Molekül) [38]. Alle untersuchten Komplexbildner, außer Tiron, enthielten Stickstoff.

Mit dem Massenspektrometer konnte die Molmasse der Zersetzungsprodukte bestimmt werden. Die massenspektrometrischen Daten können auf mehrere Weisen dargestellt werden. Als Beispiel dient ein Chromatogramm von Pyrinan und seinen

2 Analytische Methoden

Zersetzungsprodukten in H_2O_2 . Zielverbindung ist das 1-fach Aminoxid von Pyrinan mit einer Masse von 508,3 amu. Der Modus ist ESI+, die Ziel-m/z ist folglich 509,3, wenn von einfach geladenen Ionen $[\text{MH}]^+$ ausgegangen wird.

Als TIC (**T**otal **I**on **C**urrent)-Chromatogramm. Abb. 2.2-4a.

Alle detektierten Ionen werden aufsummiert. Alle Verbindungen in dem Chromatogramm werden angezeigt. Das Chromatogramm ist vergleichbar mit einem mit UV/VIS-Detektor aufgezeichnetem Chromatogramm.

Als SIM (**S**electe**d** **I**on **M**onitoring)-Chromatogramm. Abb. 2.2-4b.

Es wird nur die Intensität von Ionen einer bestimmten Masse dargestellt. Bei einer Zielverbindung mit $m/z = 509,3$ wird der Massenbereich 508,8-509,8 amu dargestellt. Das Chromatogramm zeigt die Zielverbindung und ihre Isomere, wenn die Isomere eine unterschiedliche Retentionszeit haben. Der SIM-Modus kann koeluiierende Verbindungen unterschiedlicher Masse getrennt darstellen, was ein UV/VIS-Detektor nicht kann.

Als Massenspektrum zu einer bestimmten Retentionszeit. Abb. 2.2-4c.

Das Massenspektrometer zeichnet im Scan-Betrieb laufend Massenspektren auf. Bei der Retentionszeit der Zielverbindung ist deren Massenspektrum messbar.

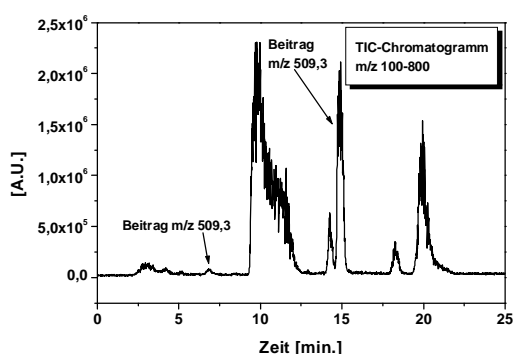


Abb. 2.2-4a TIC-Chromatogramm

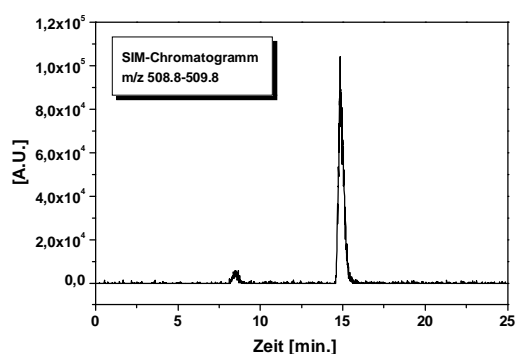


Abb. 2.2-4b SIM-Chromatogramm

2 Analytische Methoden

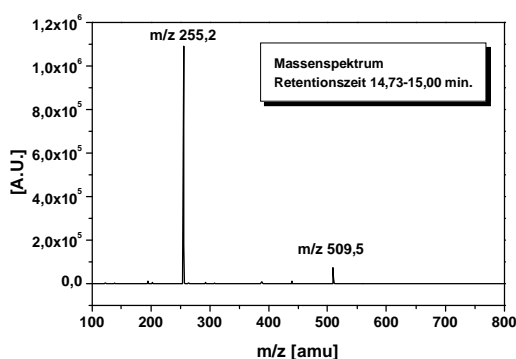


Abb. 2.2-4c Massenspektrum. $m/z = 255,2$ ist ein doppelt geladenes Ion $[MH_2]^{2+}$

2.3 Nanospray-ESI-MS mit Ionenfallendetektor

Um Strukturinformationen über die Zersetzungsprodukte zu erhalten, wurden diese ohne vorgeschaltete chromatographische Trennung mit einem Nanospray-ESI-MS mit Ionenfallendetektor analysiert. Der Ionisationsprozess bei Nanospray-ESI ist analog dem oben beschriebenen ESI-Prozess. Der Unterschied liegt in der Probenmenge. Bei HPLC-ESI-MS wird ein Eluentenfluss von bis zu 2 ml/min. (in dieser Arbeit: 0,22 ml/min.) verdampft. Bei Nanospray-ESI hingegen wurde eine dünne, goldbedampfte, elektrisch leitende Glaskapillare als Sprühkapillare benutzt. Die Öffnung hatte in der Regel 1,5 μm Durchmesser. Der Fluss war so gering, dass die in die Glaskapillare eingefüllten 3 μl Probenlösung für eine Analyse ausreichen. Der Fluss wird ohne Pumpen durch die Kapillarkraft aufrecht erhalten. Die Probenlösung wird alleine durch die hohe elektrische Feldstärke, bedingt durch den kleinen Radius der Kapillarspitze, versprüht. Die Sprayaerosole sind kleiner als bei „normal“-ESI mit bis zu 2 ml/min. Flussrate. Die Qualität des Sprays hat großen Einfluss [36, 35 S. 113ff.] auf die Ionisierung. Nanospray-ESI-MS kann auch Biomoleküle mit hoher Molmasse ionisieren indem diese mehrfach geladen werden [35 S. 117ff.].

Bei den untersuchten Komplexbildnern zeigte sich allerdings kein Unterschied im Ionisationsvermögen zwischen ESI und Nanospray-ESI. Die Pyridinone (DEHP und ESEHP), die in ESI unzureichend ionisiert wurden, zeigten im Nanospray-ESI keine bessere Ionisierung (siehe Abschnitt Pyridinone). Angewendet wurde diese Methode

2 Analytische Methoden

aber weil das Ionenfallenmassenspektrometer, das zweidimensionale Massenspektren aufnehmen konnte, mit einer solchen Ionenquelle ausgerüstet war. Die Anlage wurde so benutzt wie sie vorgefunden wurde.

2.4 Zweidimensionale Massenspektrometrie MS²

Der Ionenfallendetektor (Abb. 2.4-1) kann Ionen bestimmter m/z aus dem Ionenstrom isolieren und in einem geeigneten elektrischen Feld speichern. Durch das vorgeschaltete Quadrupol- und Oktopolmassenspektrometer werden die Ionen der gewünschten m/z aus den Ionenstrom, der aus der Ionenquelle kommt, ausgewählt und in die Ionenfalle eingelassen. Durch das elektrische Feld der Ringelektrode werden die Ionen auf eine Kreisbahn gelenkt. Die gespeicherten Ionen können dann durch gezielte Stoßprozesse mit den im Vakuum vorliegenden Restgasmolekülen fragmentiert werden. Die entstandenen Fragmente verlassen die Ionenfalle und werden als Massenspektrum angezeigt. Diese Methode wird als zweidimensionale Massenspektrometrie, oder MS², bezeichnet, weil 2 Massenselektionsvorgänge hintereinander durchgeführt werden: bei der „Auffüllung“ der Ionenfalle und beim Scannen der Fragmente aus der Stoßfragmentierung des ausgewählten Mutterions. Die auftretenden Fragmente lassen auf Strukturelemente in dem untersuchten Ion schließen. Siehe dazu die Untersuchung der Zersetzungsprodukte des Pyrinans in Abschnitt 3.8.

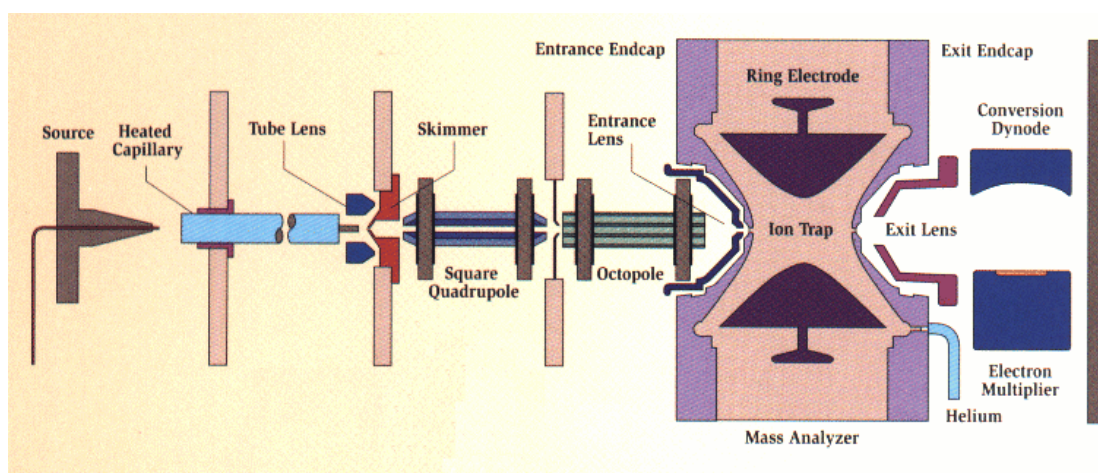


Abb. 2.4-1 Ionenfalle des verwendeten ThermoFinnigan LCQ [aus 38a]

3. Experimenteller Teil und Ergebnisse

3.1 Versuchsbedingungen

Alle Stabilitätsversuche in Wasserstoffperoxid wurden in einer 30 Gew.-% H_2O_2 -Lösung mit einer Temperatur von 70°C durchgeführt. Die Ausgangskonzentration war 6250 Vol.-ppm. Bei dieser Komplexbildnerkonzentration im H_2O_2 würde sich eine Endkonzentration von 1000 Vol.-ppm in einer 1/4/20 APM ergeben. Die Zahlen geben das Mischungsverhältnis von Ammoniak (1 Teil), Wasserstoffperoxid (4 Teile) und Wasser (20 Teile) an. Zu Beginn der Arbeit war eine Komplexbildnerkonzentration von 1000 Vol.-ppm im APM festgelegt worden. Dies geschah mit Blick auf die Komplexierung von Al^{3+} , für das nur Komplexbildner mit mittleren Komplexbildungskonstanten zur Verfügung standen, siehe auch im Abschnitt 3.6 über Tiron. Die relativ hohe Konzentration des Komplexbildners sollte dies ausgleichen. Zwecks Vergleichbarkeit wurde diese Konzentration auch für die Versuchsreihen in 30 Gew.-% H_2O_2 mit allen anderen Komplexbildnern übernommen, selbst wenn deren Einsatzkonzentration für die Maskierung von Übergangsmetallionen unter 1000 Vol.-ppm liegen würde. Realistische Einsatzkonzentrationen für die industrielle Praxis sind im Bereich von 1-100 Vol.-ppm zu suchen [12, 39]. Eine höhere Ausgangskonzentration war auch für die Detektion von, möglicherweise nur in geringen Konzentrationen auftretenden, Zersetzungsprodukten vorteilhaft. Die Temperatur von 70°C für die Versuche in 30 Gew.-% H_2O_2 wurde nach Vorversuchen bei Raumtemperatur und bei 50°C gewählt um die Versuchsreihe zu beschleunigen. Bei jenen Komplexbildnern, bei deren Abbau Zersetzungsprodukte detektiert wurden, wurde keine Änderung bei den auftretenden Zersetzungsprodukten bemerkt. Es ist deshalb anzunehmen, dass die Temperatur keinen Einfluss auf die ablaufenden Reaktionen hat, außer auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Abweichende Versuchsbedingungen, wie bei den Stabilitätsversuchen in APM, sind im Abschnitt über den jeweiligen Komplexbildner gesondert beschrieben.

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

3.2 Kalibration und Validierung

Ein wesentlicher Grund für die Verwendung der HPLC als analytische Methode war die Möglichkeit der Quantifizierung der Substanzen. Die Peakfläche in einem Chromatogramm ist proportional zur Stoffmenge des Analyten. Quantitative Analysen wurden ausschließlich mit dem UV/VIS-Detektor durchgeführt. Die massenspektrometrische Detektion diente zur Identifizierung unbekannter Verbindungen.

3.2.1 Methodenentwicklung für die HPLC mit UV/VIS-Detektion

Für jeden Komplexbildner wurde eine HPLC-Methode entwickelt. In dieser waren Gradient, Flussrate und Detektionswellenlänge festgelegt. Die optimale Detektionswellenlänge wurde zuvor in einer separaten Messung mit einem UV/VIS-Spektrometer bestimmt. Die Verwendung eines Wasser/Methanol/Ameisensäure-Gemischs als Eluent begrenzte den nutzbaren Wellenlängenbereich auf $\lambda \geq 220$ nm [40 S.70]. In Testmessungen wurde dann die Zusammensetzung des Lösemittelgemisches, des Eluenten, optimiert.

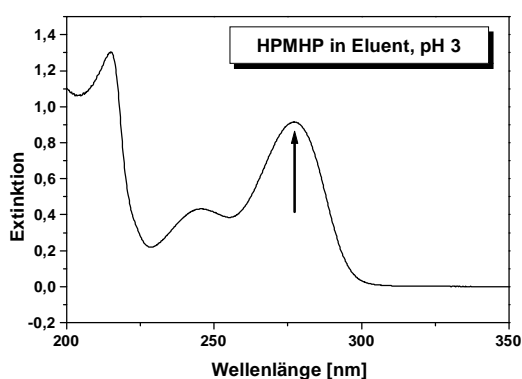


Abb. 3.2-1a

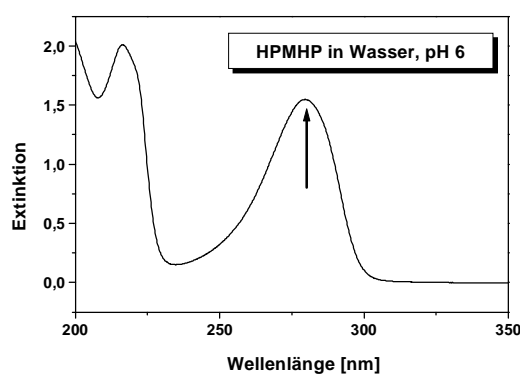


Abb. 3.2-1b

UV/VIS-Spektrum von 119,75 μ M HPMHP, gelöst in HPLC-Eluent bei pH 3 (links) bzw. Wasser bei pH 6 (rechts). Die Wellenlänge des Absorptionsmaximum bleibt unverändert. Die Detektionswellenlänge für die HPLC ist mit einem Pfeil markiert.

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

Einerseits musste eine Retentionszeit von ≥ 4 min. erreicht werden, damit der Komplexbildner von der Matrix abgetrennt und der Peak überlappungsfrei integriert werden konnte. Andererseits bedeutete eine zu langsame Elution unnötigen Zeit- und Lösemittelverbrauch. Eine Methode wurde für die gesamte Arbeit unverändert eingesetzt.

Die Methodenentwicklung ist am Beispiel HPMHP demonstriert. Das UV/VIS-Spektrum von HPMHP (Abb. 3.2-1a) steht stellvertretend für alle Pyridinone, deren UV/VIS-Spektren sich nur geringfügig unterschieden. Das Spektrum wurde in einem Gemisch aus 90 Vol.-% Wasser und 10 Vol.-% Methanol aufgenommen. Das Wasser enthielt 0,2 Gew.-% Ameisensäure. Dieses Gemisch entspricht einer Mittelung der verschiedenen in der HPLC eingesetzten Mischungsverhältnisse von Wasser und Methanol und gibt die Bedingungen in dem UV/VIS-Detektor der HPLC gut wieder. Ab $\lambda \geq 320$ nm traten bis zum Ende des Messbereichs bei 700 nm keine weiteren Absorptionsbanden auf. Als Detektionswellenlänge wurden 280 nm gewählt. Bei dieser Wellenlänge tritt das Maximum einer Absorptionsbande auf, die sich nicht bei einer pH-Wertänderung verschiebt. Man vergleiche die Referenz bei pH 6 (Abb. 3.2-1b). Bei den anderen Komplexbildnern wurde nach den gleichen Kriterien verfahren.

Eine Erfahrung aus den HPLC-UV/VIS-Messungen ist, dass es vorteilhafter ist bei einer Bande mit schwächerer Absorption im längerwelligen Bereich zu messen, als bei einer Bande mit stärkerer Absorption, aber kürzerer Wellenlänge. In Abb. 3.2-1a ist die Bande bei 280 nm besser geeignet als die Bande bei 215 nm. Weil oft keine ausgeprägte Bande vorhanden war, sondern nur ein undifferenzierter Absorptionsanstieg, waren die Schwankungen der Peakresponse im kürzerwelligen Bereich stärker. Dies hätte sich nachteilig auf die Reproduzierbarkeit der angewendeten Einpunktkalibrierung ausgewirkt. Die geringere Nachweisgrenze bei Detektion im längerwelligen Bereich stellte kein Problem dar. Die eingesetzten Konzentrationen der Komplexbildner waren so hoch, dass die Proben zur Messung verdünnt werden mussten.

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

3.2.2 Quantifizierung

Die Quantifizierung wurde nach der Methode des externen Standards vorgenommen [41]. Von jedem Komplexbildner wurde eine Stammlösung mit der Sollkonzentration von 5 mM in Millipore-Wasser angesetzt. Die erzielten Konzentrationen schwankten zwischen 4,5 und 5,5 mM, weil die Einwaagemengen von 20 – 60 mg (die Stammlösungen wurden in 25 ml Maßkolben hergestellt) bei den manchmal körnigen Substanzen nur auf +/- ein Korn genau einwiegbare waren. Die verwendete Analysenwaage hatte eine Wäagegenauigkeit von 0,1 mg. Von einem Komplexbildner wurde die gleiche Synthesearcharge zur Durchführung des Versuches und zur Herstellung der Stammlösung benutzt. Möglicherweise von Syntheseansatz zu Syntheseansatz schwankende Gehalte an Komplexbildner konnten so nicht die Quantifizierung beeinflussen. Die Stammlösungen wurden in gläsernen Schraubdeckelgläsern von 12 mL Volumen im Kühlschrank bei 8°C (normale Kühlschranktemperatur) im Dunkeln aufbewahrt. Die Kalibrationsreihe am Beispiel des Komplexbildners HPMHP zeigt die nötige Linearität des Verhältnisses von Peakfläche zu Konzentration im Bereich 5 – 5000 μM (Abb. 3.2-2). Die Wiederholgenauigkeit der Analysen ist aber bei sehr niedriger und sehr hoher Konzentration eingeschränkt. Durch eine variable Verdünnung der entnommenen Proben wurde die Konzentration im optimalen Messbereich gehalten.

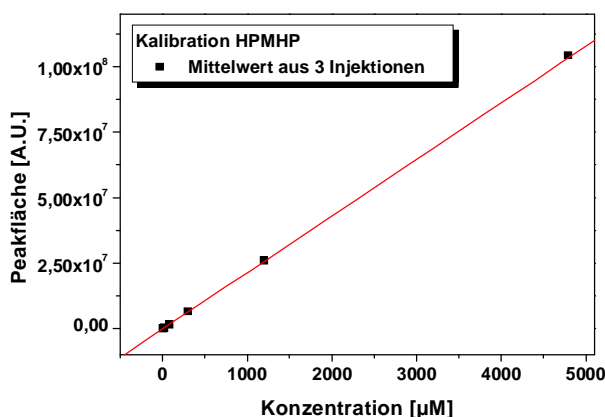


Abb. 3.2-2 Kalibrationsgerade für HPMHP im Konzentrationsbereich 4,67 – 4790 μM .
Regressionskoeffizient $R=0,9999$, Fehler der Geradensteigung 0,69%

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

Die Wiederholgenauigkeit wurde durch die 3-malige Injektion der jeweiligen Lösung überprüft. Beispiel für HPMHP (Tab. 3.2-1).

Konzentration HPMHP	Wiederholgenauigkeit
4,67 μM	1,83%
18,7 μM	2,01%
74,8 μM	0,95%
299 μM	0,82%
1197 μM	0,70%
4790 μM	6,47%

Tab. 3.2-1 Wiederholgenauigkeit der Peakflächen bei 3-maliger Injektion

Der Messfehler des Detektors wird bei hohen Konzentrationen größer, wie die große Schwankung der Wiederholgenauigkeit bei der Konzentration von 4790 μM zeigt. Zu konzentrierte Proben mussten vor der Messung verdünnt werden (siehe Abschnitt Probenhandhabung). Ein Beispiel: die Anfangskonzentration bei dem Versuch «HPMHP in 30% H_2O_2 » betrug 34240 μM . Diese Konzentration lag ohnehin außerhalb des Messbereiches des Detektors. Solch eine Probe wurde um den Faktor 20 auf 1712 μM verdünnt. Die Konzentration lag dann im optimalen Messbereich des Detektors. Die höchste Wiederholgenauigkeit in Tab. 3.2-1 war bei der Konzentration 1197 μM . Das Verdünnungsverhältnis wurde mit abnehmender Konzentration des Komplexbildners im Laufe eines Versuch reduziert, so dass die Konzentration der injizierten Probe nicht zu weit über oder unter dem Bereich von 1200 μM lag.

3.2.2.1 Quantifizierung mittels Kalibrationsgerade

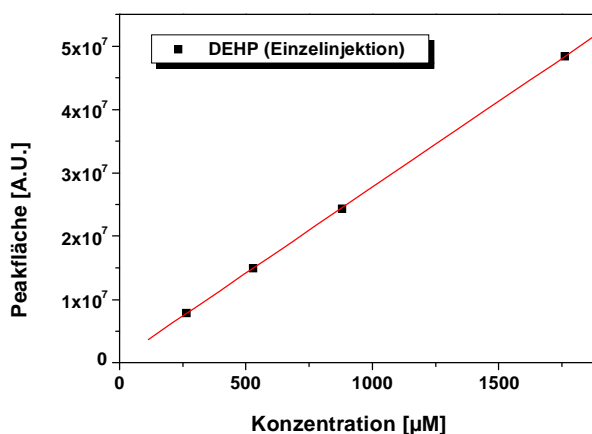


Abb. 3.2-3 Tageskalibrationsreihe, geringere Konzentrationsspanne, angepasst an den Messbereich

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

Die Quantifizierung ist nun nach 2 Methoden möglich. Über die Steigung einer Kalibrationsgeraden oder mit einer Einpunktkalibration. Bei ersterer Methode wurde eine Kalibrationsgerade aus 4-5 Messpunkten im zu erwartenden Konzentrationsbereich aufgenommen (Abb. 3.2-3). Als Kalibriersubstanz diente die Stammlösung des Komplexbildners bzw. Verdünnungen daraus. Nach der Geradengleichung (Gl. 3.2-1), aufgelöst nach x, kann aus der Peakfläche die Konzentration der Probe berechnet werden.

Gl. 3.2-1

$$y = ax + b$$
$$x = (y - b) / a$$

Die Kalibration wurde bei jeder Probenmessung neu ausgeführt, damit eine evtl. langsame Trift des Detektors im Verlauf der Monate keinen Einfluss auf die Ergebnisse nehmen konnte. Dies bedeutete allerdings einen recht hohen Zeit- und Lösemittelaufwand nur für die Kalibrationsmessungen. Waren z.B. die Proben von 3 Probenentnahmeintervallen zu bestimmen, musste für jeden Komplexbildner eine Tageskalibrationsreihe mit 4-5 Punkten aufgenommen werden. Es waren also mehr Kalibrationsmessungen als echte „Nutzmessungen“ durchzuführen.

3.2.2.2 Quantifizierung mittels Einpunktkalibration

Als ein Kompromiss wurde bei einem Teil der Messungen eine Einpunktkalibration durchgeführt. Dazu wurde die bei der 3-maligen Injektion überprüfte Wiederholgenauigkeit der Peakfläche ausgenutzt (siehe Tab. 3.2-1). Die Annahme war dann, dass sich das Verhältnis Peakfläche/Probenkonzentration der Probe nur wenig von dem der nachfolgend gemessenen Kalibrationslösung unterscheidet. Die Probenkonzentration kann dann direkt über Dreisatz mit der Fläche der Einpunktkalibration berechnet werden (Gl. 3.2-2). Die Konzentration der Referenz wurde dabei der erwarteten Probenkonzentration angepasst.

Gl. 3.2-2

$$\text{Konz. Probe} = (\text{Peakfläche Probe} / \text{Peakfläche Kalibration}) \times \text{Konz. Kalibration}$$

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

Die Schwankung des Verhältnisses Peakfläche zu Komplexbildnerkonzentration von ESEHP (Abb. 3.2-4a) und DMHP (Abb. 3.2-4b) über einem größeren Zeitraum zeigt, dass keine Trift oder sonstige(r) systematische Abweichung/Fehler des Detektors vorlag. Eine Konzentrationsänderung der Referenzlösung, z.B. durch zu lange Lagerung, würde sich ebenfalls durch die Auftragung der Peakresponse erkennen lassen. Die Ausführung der Einpunktkalibration war für jede Messreihe des HPLC-Gerätes nötig, wenn das Gerät zwischenzeitlich abgeschaltet war.

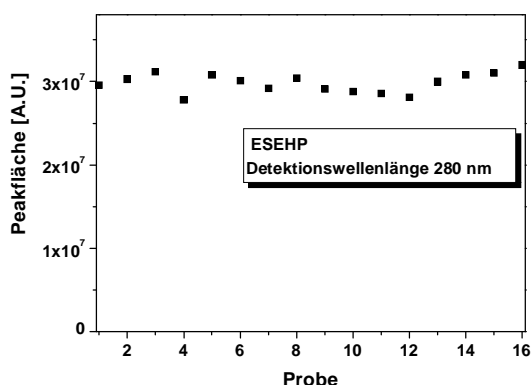


Abb. 3.2-4a Peakfläche/mM Komplexbildner, Injektionsvolumen 20 μ l, Zeitraum 16 Monate

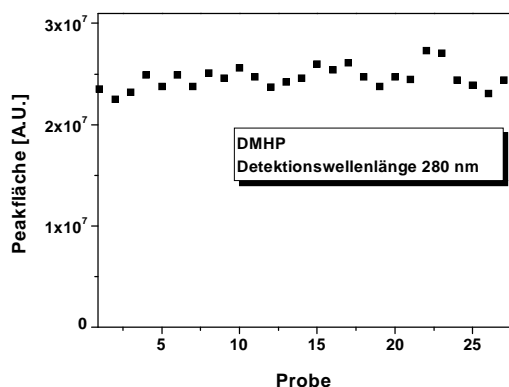


Abb. 3.2-4b Peakfläche/mM Komplexbildner, Injektionsvolumen 20 μ l, Zeitraum 3 Monate

3.3 Auswertung

Für alle Komplexbildner in dieser Arbeit wurde eine Reaktion Pseudo-1.Ordnung bezüglich der Komplexbildnerkonzentration angenommen. Durch die, im Vergleich zum Komplexbildner, hohe Konzentration des Wasserstoffperoxides von 9,8 M H_2O_2 in 30 % H_2O_2 und 1,59 M H_2O_2 in der APM, verglichen mit 25-45 mM Komplexbildner, ist die Konzentration des Wasserstoffperoxids als konstant anzusehen. Die Geschwindigkeit der Komplexbildnerzersetzung ist dann nur von der Komplexbildnerkonzentration abhängig [42]. Die berechnete Ausgleichskurve ist in den Graphen der Stabilitätsversuche als durchgezogene Linie eingezeichnet. Die gemessenen Komplexbildnerkonzentrationen sind als Punkte eingezeichnet.

Zur Berechnung der tabellierten Werte für $t_{1/2}$ und A siehe Abschnitt 6.4 im Anhang.

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

3.4 Probenhandhabung

Die Durchführung der Versuche und die Analyse der Proben mit HPLC fand in örtlich getrennten Laboratorien statt. Damit entstand die Notwendigkeit, die entnommenen Proben zu lagern und zu transportieren. In erster Linie galt es, eine weitere Zersetzung des Komplexbildners in der entnommenen Probe zu verhindern. Dies hätte die Hauptinformation des Stabilitätsversuchs, die Konzentration des Komplexbildners in Abhängigkeit von der Versuchsdauer = Zeitpunkt der Probenentnahme, verfälscht.

3.4.1 Probenkonservierung

Die Probenentnahme musste daher mit einer Probenkonservierung verbunden sein. Der konservierende Effekt musste möglichst rasch eintreten, weil sich schon in wenigen Minuten an zusätzlicher Reaktionszeit die Konzentration des Komplexbildners verändern konnte. Das Zeitfenster eines Zersetzungsversuches in APM-Lösung betrug, vom Versuchsstart bis zur vollständigen Zersetzung des Komplexbildners, je nach Komplexbildner und Temperatur, nur etwa 3 Stunden. Wenige Minuten unkontrollierte Nachreaktion nach der Probenentnahme konnten hier eine spürbare Verfälschung der Ergebnisse bewirken. Für die Stabilitätsversuche in 30% H_2O_2 war der Zeitfaktor etwas weniger kritisch, das Zeitfenster betrug dort 2 bis 14 Tage. Aber auch hier galt es, ein Fortschreiten der Zersetzung nach der Probenentnahme schnell zu unterbinden.

Folgende Methoden der Probenkonservierung wurden erwogen:

- Enzymatische H_2O_2 -Zersetzung mittels Katalase.
- Quenchen der Komplexbildnerzersetzung durch Verdünnen mit kaltem Wasser.
- Einfrieren der Proben.

Eine elegante Methode wäre die Entfernung des H_2O_2 gewesen. Die Komplexbildnerkonzentration in der Probe hätte sich ohne H_2O_2 nicht mehr verändern können. H_2O_2 kann mittels des Enzyms Katalase enzymatisch zersetzt werden. Durch Zusatz von Katalase zu der entnommenen Probe wäre diese in eine wässrige, und damit

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

stabile Lösung mit der Komplexbildnerkonzentration zum Zeitpunkt der Probenentnahme umgewandelt worden. In der zum Abbau des H_2O_2 notwendigen Reaktionsdauer im Minutenbereich hätte aber noch eine weitere Zersetzung des Komplexbildner durch den, wenn auch stetig sinkenden, Restgehalt von H_2O_2 stattfinden können. Für APM-Proben wäre die nötige Reaktionsdauer der Katalase zu lange gewesen, um eine Veränderung der Komplexbildnerkonzentration auszuschließen.

Eine klassische Methode der Kinetik ist das Quenchen, d.h. das Abstoppen einer chemischen Reaktion durch verdünnen und/oder abkühlen. Eine Verdünnung der Proben mit Wasser, um einen Faktor 10-20, ohnehin nötig um die Komplexbildnerkonzentration in den linearen Arbeitsbereich des UV-Detektors der HPLC abzusenken, würde aber die Halbwertszeit einer Reaktion (Pseudo-) 1.Ordnung, wie sie für den Komplexbildnerabbau vermutet wurde, nicht ändern, weil diese nicht von der Konzentration des reagierenden Stoffes abhängig ist. D.h. die Zersetzung setzt sich nach der Probennahme in der verdünnten H_2O_2 -Lösung fort, die H_2O_2 -Konzentration wäre immer noch groß gegenüber der Komplexbildnerkonzentration, und führt zur gleichen relativen Änderung der Komplexbildnerkonzentration, wie bei einem Verbleib der Probe im Versuchsgefäß. Eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit würde nur durch die mit dem Verdünnen verbundene Temperaturerniedrigung bewirkt. Diese Erkenntnis führte direkt zu der in dieser Arbeit angewandten Methode der Probenkonservierung durch Temperaturerniedrigung.

Temperaturerniedrigung ist einfach zu bewerkstelligen, reversibel und ändert nicht die Zusammensetzung der Probe. So wurde Einfrieren mit flüssigem Stickstoff (-196°C) zu der gewählten Probenkonservierungsmethode.

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

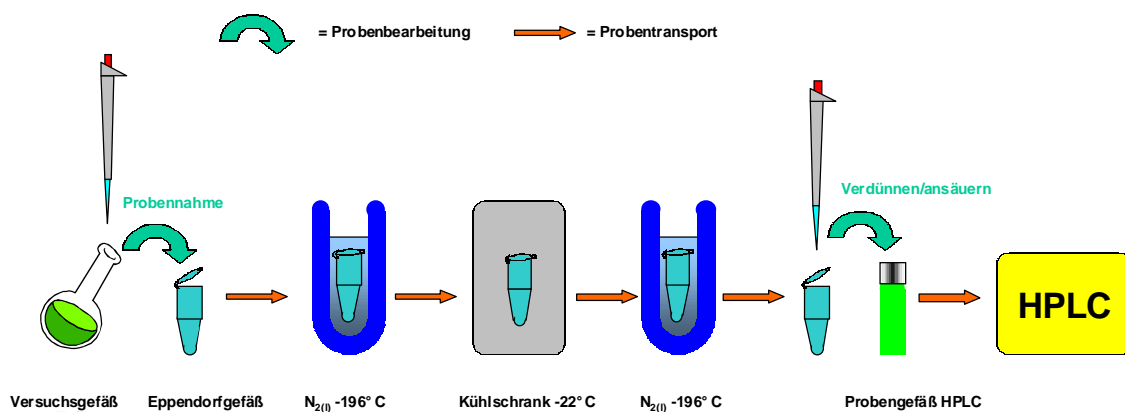


Abb. 3.4-1 Probennahmeschema für alle Versuche

Die in Abb. 3.4-1 skizzierte Probennahme wurde für alle Stabilitätsversuche, in H_2O_2 und in APM-Lösung, angewendet. Die Proben wurden mit einer Eppendorfpipette entnommen, in Eppendorfreaktionsgefäße aus Polypropylen einpipettiert und in flüssigem Stickstoff schockgefroren. Zur Lagerung wurden die Proben in einen Tiefkühlschrank bei $-22^\circ C$ untergebracht. Zum Transport an die HPLC wurden die Proben in ein Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff überführt. Erst kurz vor der HPLC-Analyse wurden die Proben aufgetaut und ggf. weiter verdünnt oder angesäuert.

Die Wirksamkeit dieser Prozedur wurde im Blindversuch getestet (Abb. 3.4-2a bis 3.4-2c). Proben von den 3 Komplexbildnern DEHP, ECEHP, ESEHP wurden in den in Frage kommenden Matrices Wasser, 1,96 M H_2O_2 , 2,66 M NH_3 und APM, diese enthält 0,106 M NH_3 und 0,307 H_2O_2 , aus Stammlösungen angesetzt und sofort eingefroren. Die Ausgangskonzentration beim Einfrieren war damit bekannt. Bei der HPLC-Analyse wurde die gefundene Konzentration mit einer Standardprobe aus der gleichen Stammlösung verglichen. 100% Wiederfindungsrate bedeutet eine durch die Probenkonservierung nicht veränderte Konzentration.

Nach 4 Tagen wurden die Proben analysiert. Die Konservierung bei $-22^\circ C$, bezeichnet als „TKT“ für Tiefkühltruhe, und bei $-196^\circ C$, bezeichnet als „N2“, wurde kontrolliert. Eine 3. Messreihe von Proben, die gleich nach der Präparation analysiert wurden, bezeichnet als „N2 sofort“, diente dazu, einen Einfluss der Probenpräparation an sich auszuschließen.

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

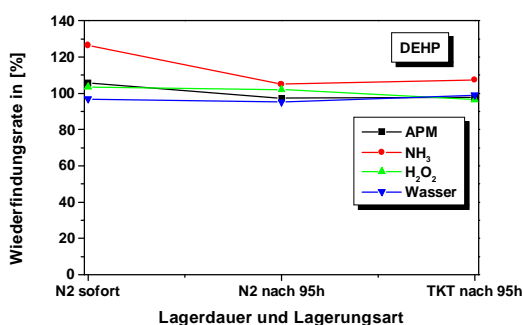


Abb. 3.4-2a

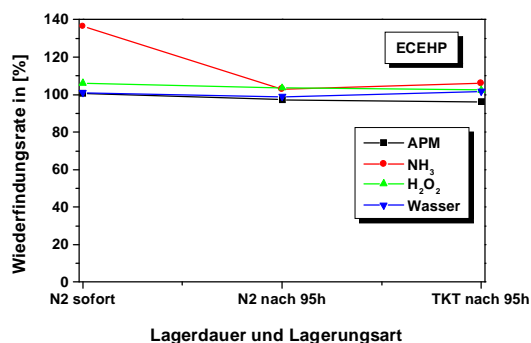


Abb. 3.4-2b

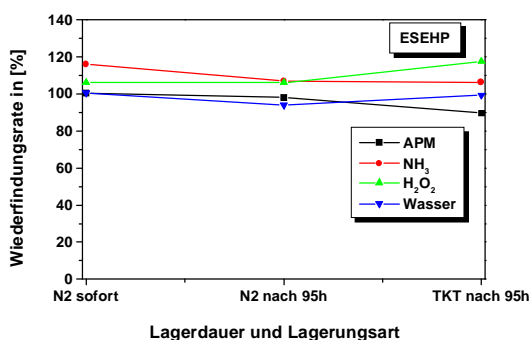


Abb. 3.4-2c Probenkonservierungsversuche mit DEHP (Abb. 3.4-2a), ECEHP (Abb. 3.4-2b) und ESEHP (Abb. 3.4-2c)

Das Ergebnis war, dass keine systematische Reduzierung der Komplexbildnerkonzentration eintrat. Eine Wiederfindungsrate von >100%, die bei einigen Proben zu beobachten war, konnte nicht von einer Zersetzung der Proben herrühren. Diese würde nur zu Minderbefunden, nicht zu Mehrbefunden führen. Auffällig ist, dass die Mehrbefunde in 1. Linie bei den in NH₃ präparierten und als Kontrollgruppe sofort analysierten Proben auftraten. Als Ursache könnte eine Intensivierung der UV-Absorptionsbande durch pH-Wertverschiebung in Frage kommen. Siehe auch Abb. 3.2-1a und 3.2-1b im Abschnitt Kalibration und Validierung.

3.4.2 Präparation von Proben gelöst in 30% H₂O₂

Den Komplexbildnerlösungen in H₂O₂ wurde nach dem Auftauen ein Aliquot entnommen und in ein HPLC-Probengefäß überführt. Dann wurde die Probenlösung mit Wasser verdünnt, damit die Konzentration im linearen Bereich des UV/VIS-Detektors

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

lag. Eine Konzentration von 2,5 mM sollte nicht überschritten werden (siehe auch Tab. 3.2-1 im Abschnitt Kalibration und Validierung). Bei Ausgangskonzentrationen der Komplexbildner von 12-45 mM war eine Verdünnung um den Faktor von 1:20 bzw. 1:10 nötig. Der Verdünnungsfaktor konnte im Verlauf des Versuches verringert werden, wenn die Komplexbildnerkonzentration abgesunken war.

3.4.3 Präparation von Proben gelöst in APM, NC und TPM

Für in APM, NC und TPM gelöste Komplexbildner war diese Probenpräparation nicht ausreichend. Die Basen in diesen Reinigungslösungen, NH_3 , Cholinhydroxid, und TMAH, beeinflussten die Retention durch Erhöhung des pH-Wertes in nachteiliger Weise. Die chromatographische Trennung wurde bei pH 3 durchgeführt, um die Dissoziation der Komplexbildner zu unterbinden. Der Wasseranteil des Eluenten enthielt dazu 0,2 Gew.-% Ameisensäure, das entspricht 0,043 M. Alle untersuchten Komplexbildner enthielten dissoziierbare Protonen. Ionen würden von der verwendeten stationären Phase, einer unpolaren C_{18} -Phase, schlecht retardiert werden. Der Peak des dissoziierten Komplexbildners koeluierte dann mit dem Peak der H_2O_2 -Matrix und war nicht mehr getrennt integrierbar. Die Konzentrationsbestimmung des Komplexbildners ist dann nicht mehr möglich. Die im Eluenten enthaltene Ameisensäure war anscheinend nicht ausreichend, um die in einer Probe enthaltene Basenmenge zu neutralisieren. Vorversuche mit ABS-BAMTPH, gelöst in NH_3 (Abb. 3.4-2c), zeigten die beschriebene Störung der Retention.

Als Gegenmaßnahme wurden die aus den Komplexbildnerlösungen in APM, NC und TPM entnommenen Proben bei der Verdünnung mit Ameisensäure neutralisiert. Das entnommene Aliquot an Probenlösung war 30 μl . Diesem wurden 10 μl 2,6 M Ameisensäure zugesetzt. In 30 μl 1/4/20 APM waren absolut $1,59 \times 10^{-5}$ mol NH_3 enthalten. Die 10 μl 2,6 M Ameisensäure enthielten $2,6 \times 10^{-5}$ mol Ameisensäure. Dies stellte einen ausreichenden Überschuss an Ameisensäure dar. Die Proben hatten nach dem Ansäuern einen pH 4, gemessen mit pH-Messstäbchen. Mit dieser Probenpräparation wurden wieder die Retentionszeiten der Proben aus H_2O_2 erreicht.

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

Die Dosierung der Ameisensäure wurde auch für die Proben aus NC und TPM beibehalten, auch wenn hier eine geringere Menge Ameisensäure ausgereicht hätte. Siehe Tab. 3.4-1.

Gehalt in mol/l an:	NH ₃	Cholinhydroxid	TMAH
in 1/4/20 APM	0,532		
in 1,65/1/5 NC		0,036	
in 1,65/1/5 TPM			0,047

Tab. 3.4-1 Molare Konzentration an Basen in den Reinigungslösungen

Die Wirkung der APM -Komponenten auf die Retentionszeit läßt sich an einem Chromatogramm mit mehreren Peaks, wie dem von ABS-BAMTPH (Abb. 3.4-3a bis 3.4-3c), gut erkennen. Das Chromatogramm von ABS-BAMTPH, gelöst in Wasser, Abb. 3.4-3a, stellte die Ausgangssituation dar: ausreichende Retention, Trennung der Hauptpeaks. H₂O₂ bewirkte keine Änderung der Retentionszeiten der einzelnen Peaks, Abb. 3.4-3b. Die zuerst eluierenden, kleineren Peaks wurden allerdings von dem ebenfalls im UV-Bereich absorbierenden H₂O₂ überdeckt. NH₃ hingegen störte die Retention völlig, das Gemisch aus ABS-BAMTPH und Synthesenebenprodukten wurde nicht mehr aufgetrennt, Abb. 3.4-3c. Die alkalische Probenlösung schädigte darüber hinaus die verwendete Trennsäule permanent. Auf Kieselgel basierende stationäre Phasen können bei hohen pH-Werten hydrolysiert werden. Die Trennsäule musste ausgetauscht werden. Gleichzeitig wurde Acetonitril durch Methanol ersetzt. Das geschah im Hinblick auf die beabsichtigten HPLC-MS-Messungen. Für diese ist ein Wasser/Methanol-Gemisch besser geeignet als Wasser/Acetonitril. Die Detektionswellenlänge wurde auf 254 nm geändert, weil Methanol im kürzerwelligen UV-Bereich absorbiert. Auf der neuen Trennsäule, einer Phenomenex Luna C₁₈(2) Säule (Umkehrphase C₁₈, 250 mm lang, 3.0 mm Innendurchmesser, Partikelgröße 5 µm), wurden ABS-BAMTPH und seine Synthesenebenprodukte besser getrennt als auf der davor verwendeten Trennsäule. Die Dauer einer Analyse stieg allerdings von 20 min. auf 60 min. an, nicht zuletzt wegen der Säulenlänge von 250 mm. Die beschädigte Säule war nur 150 mm lang. Später wurde eine weitere Luna C₁₈(2) Säule beschafft, aber mit 150 mm Länge und 2,0 mm Innendurchmesser. Mit dieser konnte die Dauer einer Analyse auf 35 min. verringert werden.

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

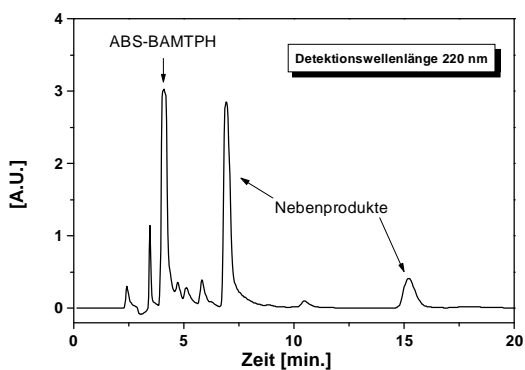


Abb. 3.4-3a Probe in Wasser gelöst

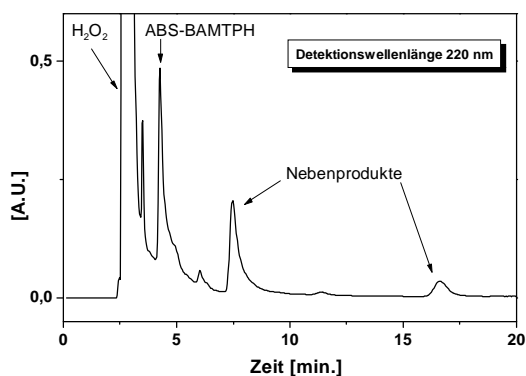


Abb. 3.4-3b Probe in H_2O_2 gelöst,
Retentionszeit von ABS-BAMTPH ist unverändert

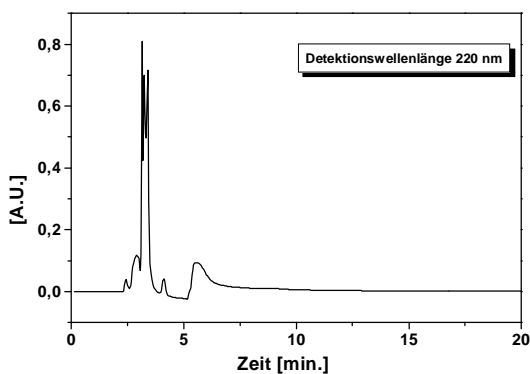


Abb. 3.4-3c Probe in NH_3 gelöst, die Peaks sind
nicht mehr getrennt

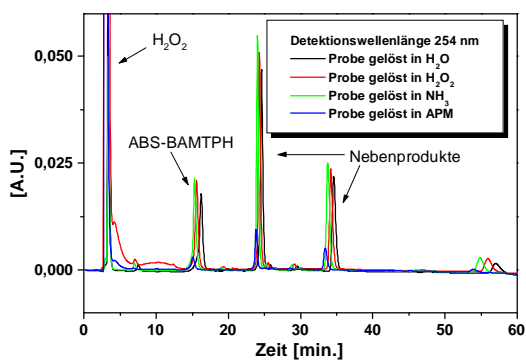


Abb. 3.4-3d Proben mit Ameisensäurezusatz

Die Probenpräparation mit Ansäuern bewirkte nun gleiche Retentionszeiten in allen relevanten Lösungen. Die Überlappung der 4 Chromatogramme in Abb. 3.4-3d zeigt dies. Eine vergleichende Messung aus allen Lösungen war so möglich.

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

3.5. Die Pyridinone

3.5.1 Pyridinone in 30% H₂O₂

3.5.1.1 Einfluss der funktionellen Gruppe auf die Stabilität

Die unterschiedlichen funktionellen Gruppen der Pyridinone legten nahe, einen möglichen Einfluss auf die Stabilität zu untersuchen. Als Arbeitshypothese wurde eine Oxidation durch H₂O₂ angenommen. Eine Alkylgruppe als Substituent würde schrittweise über Alkohol, Aldehyd bis zur Carbonsäure oxidiert werden. Letzter Schritt wäre die Decarboxylierung und die Verkürzung der Kette um ein Kohlenstoffatom. Ausgehend von diesem Modell wurden drei Versuchsreihen entworfen.

a.) Vorgeben von Teilschritten der Oxidation:

Hydroxyl- und Carboxypyridinone. Diese müssten schneller oxidiert werden als Alkylpyridinone, weil Teilschritte der Oxidation schon vorweggenommen sind.

b.) Anfügen einer Gruppe ohne Kohlenstoff am Ende des Substituenten:

Sulfoniumpyridinon ESEHP. Läuft die Oxidation langsamer an, wenn das Ende der Alkylkette nicht direkt angegriffen werden kann?

c.) Verlängerung der Kohlenstoffkette am Substituenten:

Alkyl- und Carboxypyridinone mit 2 bis 5 Methylengruppen zwischen der funktionellen Gruppe und dem Stickstoffatom. Die Pyridinone mit längererkettigen Substituenten sollten langsamer zersetzt werden als jene mit kürzererkettigen Substituenten.

Die Ausgangskonzentration von 6250 Gew.-ppm entsprach bei 15 ml Versuchslösung einer Einwaage von 93,5 mg. Die körnigen Substanzen waren nur auf ± ein Korn genau einwägbare. Die realen Anfangskonzentrationen in Gew.-ppm und in Millimol/l sind in Tab. 3.5-1 aufgeführt. Die Komplexbildner wurden bei Raumtemperatur in 30 Gew.-% H₂O₂ aufgelöst. Bei schlecht löslichen Komplexbildnern wurde der Lösevorgang mit einem Ultraschallbad unterstützt. Nach vollständiger Auflösung, vor Temperierung auf 70°C, wurde eine Probe entnommen. Die daran gemessene Anfangskonzentration wurde

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

als 100% definiert. Angegeben ist die Restkonzentration in % in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer.

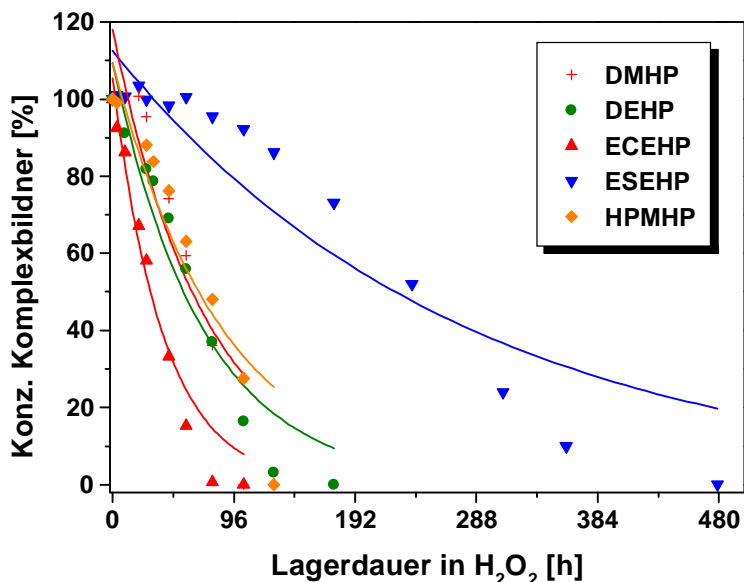


Abb. 3.5-1 Fünf 3-Hydroxy-4(1H)-pyridinone mit 4 verschiedenen funktionellen Gruppen am N-Substituenten. Die Lagertemperatur war 70°C.

Pyridinon	Funktionelle Gruppe	Vol.-ppm	mM
DMHP	CH ₃ -	6197	44,41
DEHP	CH ₃ -	6314	37,56
ECEHP	COOH-	6256	29,51
ESEHP	SO ₃ H-	6331	25,56
HPMHP	OH-	6297	34,24

Tab. 3.5-1 Konzentrationen der Pyridinone in Abb. 3.5-1

Die auffallende Stabilität des Sulfonsäurepyridinons ESEHP ist sofort ersichtlich (Abb. 3.5-1). Dieser Effekt muss der funktionellen Gruppe zugeschrieben werden, denn in der Länge der die funktionelle Gruppe anbindenden Alkylgruppe unterscheidet sich ESEHP nicht von ECEHP und DEHP, und nur um eine -CH₂-Einheit von DMHP (hat eine kürzere Alkylkette) und HPMHP (hat eine längere Alkylkette). Weiter konnte aus diesem Versuch geschlossen werden, dass die Zersetzung der Pyridinone an dem Substituenten R1 anfängt, bzw. dass der dominierende Reaktionsweg dort beginnt. Sonst hätten die unterschiedlichen Substituenten keinen so starken Einfluss auf die Stabilität.

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

3.5.1.2 Einfluss der Kettenlänge des Substituenten auf die Stabilität

Der Einfluss der zweiten Variablen von R1, der Länge der verbindenden Alkylkette, wurde in der folgenden Versuchsreihe untersucht. 4 Carboxyl- und 3 Alkylpyridinone wurden in einem gemeinsamen Versuch getestet. Die Versuchsbedingungen entsprachen jenen der vorher beschriebenen Versuchsreihe. Die Pyridinone sind nach funktioneller Gruppe getrennt dargestellt.

Pyridinon	Substituent R1	Vol.-ppm	mM
ECMHP	C ₂ H ₅ -	6314	32,02
PCMHP-3	C ₃ H ₈ -	6281	29,74
BCMHP	C ₄ H ₁₀ -	6175	27,41
PCMHP-5	C ₅ H ₁₂ -	6263	26,17

Tab. 3.5-2 Konzentrationen der Carboxypyridinone in Abb. 3.5-2

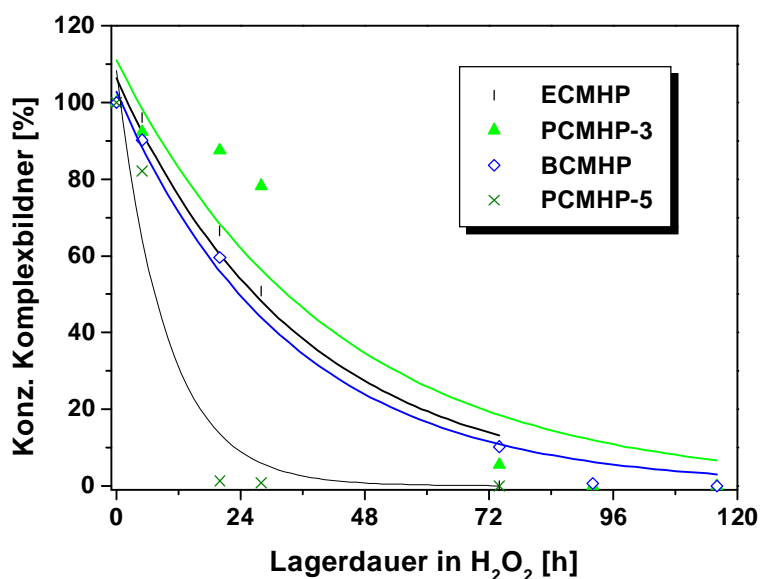


Abb. 3.5-2 Carboxypyridinone mit Substituentenkettlänge von C₂ bis C₅. Die Lagertemperatur war 70°C.

Es zeigte sich, dass die Stabilitätsunterschiede innerhalb einer Reihe von gleichen funktionellen Gruppen geringer waren als die Unterschiede, die durch die funktionelle Gruppe bedingt sind. Wieder erwiesen sich die Carboxypyridinone als besonders kurzlebig (Abb. 3.5-2).

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

Das Wiederansteigen der Komplexbildnerkonzentration, wie es bei einigen Graphen zu beobachten ist, ist auf Eindampfen der Versuchslösung zurückzuführen. Bei 70°C hat Wasser einen merklichen Dampfdruck, der, bei einem nicht dicht schließenden Versuchsgefäß, zum Wasserverlust und damit zur Aufkonzentration der Lösung führen kann. Hermetisch dicht schließende Versuchsgefäße konnten aber wegen befürchteter Explosionsgefahr nicht verwendet werden. Zu dem Dampfdruck des Wassers, der alleine unbedenklich war, konnte noch der Sauerstoffpartialdruck aus dem möglichen Zerfall des Wasserstoffperoxid hinzukommen. Ein Liter 30 Gew.-% H₂O₂-Lösung könnte, bei völliger Zersetzung durch Disproportionierung, nach



bis zu 220 Liter Sauerstoff freisetzen. Aufkonzentration trat unsystematisch und unvorhersehbar ein. Das Problem konnte nicht gelöst werden.

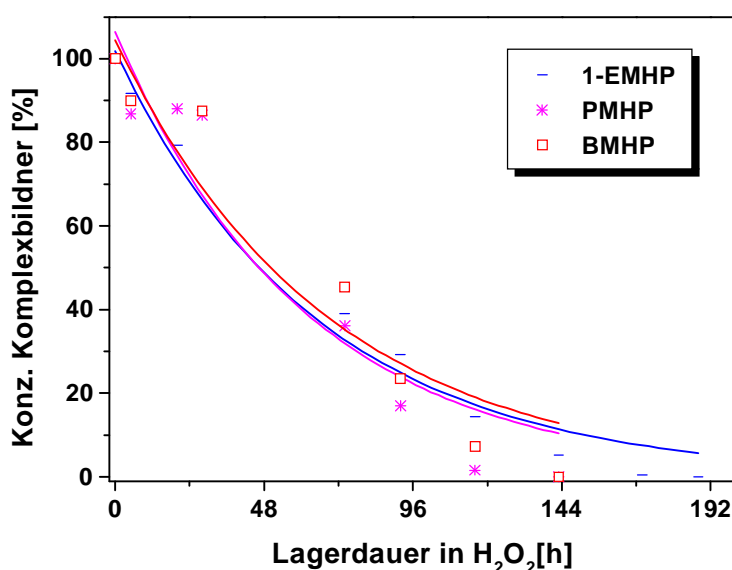


Abb. 3.5-3 Alkylpyridinone mit Substituentenkettlänge von C₂ bis C₄. Die Lagertemperatur war 70°C.

Die 3 Alkylpyridinone in Abb. 3.5-3 sind etwas stabiler als die Carboxylpyridinone, die Unterschiede in der Lebensdauer sind noch geringer.

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

Pyridinon	Substituent R1	Vol.-ppm	mM
1-EMHP	C ₂ H ₅ -	6139	40,07
PMHP	C ₃ H ₈ -	6363	38,05
BMHP	C ₄ H ₁₀ -	6224	34,34

Tab. 3.5-3 Konzentrationen der Alkylpyridinone in Abb. 3.5-3:

Es fällt auf, dass der Substituent in R1 einerseits einen deutlichen Einfluss auf die Stabilität der 3-Hydroxy-4(1*H*)-pyridinone hatte, dass andererseits die Länge der Alkylkette nur einen unwesentlichen Einfluss hatte. Teilweise war ein Pyridinon mit langkettigem Substituenten weniger stabil als eines mit kurzkettigem Substituenten. Man vergleiche in Abb. 3.5-3 PCMHP-5 mit den anderen Carboxylpyridinonen. Eine mechanistische Interpretation dieses Befundes könnte folgendermaßen sein: die Zersetzung beginnt mit einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt am äußeren Ende von R1, daher der Einfluss der funktionellen Gruppe am Ende des Substituenten. Dann schreitet die Reaktion schnell fort, die Länge der Alkylkette hat wenig Einfluss auf die Geschwindigkeit der folgenden Zersetzung des Komplexbildners. Diese erste Interpretation berücksichtigte aber nur das Verhalten der Pyridinone in H₂O₂. Die Resultate der Untersuchungen in APM ließen sich mit diesem Modell nicht erklären. Im folgenden Abschnitt Pyridinone in APM wird eine neue Interpretation für das Verhalten der Pyridinone in H₂O₂ und APM gegeben.

Die Arbeitshypothese nahm eine Reaktion Pseudo-1.Ordnung bezüglich der Komplexbildnerkonzentration an. Durch die, im Vergleich zum Komplexbildner, hohe Konzentration des Wasserstoffperoxides, 9,8 M H₂O₂ verglichen mit 25-45 mM Komplexbildner, ist die Konzentration des Wasserstoffperoxid als konstant anzusehen. Die Geschwindigkeit der Komplexbildnerzersetzung ist dann nur von der Komplexbildnerkonzentration abhängig.

Nachfolgend sind alle Halbwertszeiten der Pyridinone in 30% H₂O₂ bei 70°C aufgelistet. Die Berechnung erfolgte nach Gl. 6.4-8, siehe Abschnitt 6.4 des Anhangs. ESEHP mit seiner Halbwertszeit von 190 Stunden übertrifft die anderen Pyridinone deutlich an Stabilität. Die berechnete Startkonzentration **A** sollte 100% betragen, wenn der Konzentrationsverlauf exakt einem Geschwindigkeitsgesetz 1.Ordnung entspricht. Abweichungen können sich zum Einen aus den unvermeidlichen Differenzen zwischen

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

realen Messwerten und der Theorie ergeben. Besonders dann, wenn die Messkurve nur aus wenigen Datenpunkten besteht weil der betreffende Komplexbildner nur eine kurze Lebensdauer hatte. Zum Anderen können Abweichungen als Hinweis für einen Reaktionsverlauf gesehen werden, der nicht nach einem Gesetz 1. Ordnung verläuft.

Komplexbildner	A [%]	t _{1/2} [h]
DMHP	118,0	50,6
DEHP	109,4	49,6
ECEHP	105,4	27,6
ESEHP	112,5	190,6
HPMHP	109,2	60,3
ECMHP	106,2	24,6
PCMHP-3	111,1	29,2
BCMHP	102,9	22,8
PCMHP-5	108,3	6,6
BMHP	104,4	64,2
1-EMHP	101,8	45,2
PMHP	106,3	42,6
BMHP	104,3	47,2

Tab. 3.5-4 Halbwertszeiten und Fitparameter der Pyridinone in 30% H₂O₂ bei 70°C

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

3.5.2 Pyridinone in APM

3.5.2.1 Einfluss der funktionellen Gruppe auf die Stabilität der Pyridinone im APM-Bad

Nach den Stabilitätsversuchen in 30 % H_2O_2 wurden Pyridinone mit den im Abschnitt 3.5.1 beschrieben 4 verschiedenen funktionellen Gruppen am Substituent R1 unter anwendungsnahen Bedingungen in einem APM-Bad gelöst und ihre Konzentration in Abhängigkeit von der Badlebensdauer mit HPLC-UV/VIS untersucht.

Die Versuchsdurchführung war gleichartig der in Abb. 3.4-1 dargestellten Anordnung für die Stabilitätsversuche. Zum Einsatz kamen ebenfalls Teflonreaktionsgefäße. Die Temperierung erfolgte allerdings nicht mittels eines Trockenschrankes, sondern mittels eines Wasserbades. Schon vor Versuchsbeginn wurde vermutet, dass die Lebensdauer der Komplexbildner in APM wesentlich kürzer als in 30 % H_2O_2 ist. Die APM-Lösung in der RCA-Reinigungssequenz dient in erster Linie der Entfernung von Partikeln. Organische Kontaminationen werden aber ebenfalls entfernt [6]. Da die Komplexbildner organische Verbindungen sind, war eine schnellere Zersetzung, verglichen mit der Lebensdauer in Wasserstoffperoxid, zu erwarten. Der Versuchszeitraum würde Stunden statt Tage betragen. Entsprechend häufiger hätte die Probenentnahme zu erfolgen. Bei der Temperierung mittels Trockenschrank erfolgte die Probennahme außerhalb des thermostatisierten Raumes; die Teflongefäße wurden dem Trockenschrank entnommen und nach Probenentnahme wieder zurückgestellt. Die Zeitspanne außerhalb des Trockenschrankes war gering gegenüber der gesamten Versuchsdauer. Bei einer Versuchsdauer von Stunden ist das anders. Die Durchschnittstemperatur, der das Versuchsgefäß ausgesetzt ist, wäre dann signifikant geringer als die Solltemperatur gewesen. Ein in einem Wasserbad stehendes Schraubdeckelgefäß ist hingegen für den Experimentator zugänglich, ohne dass es aus dem Wasser herausgehoben werden muss.

Die APM setzte sich aus einem Teil 25% NH_3 -Lösung, 4 Teilen 30% H_2O_2 -Lösung und 20 Teilen Wasser zusammen. In der Literatur wird diese Mischung oft abgekürzt als 1/4/20 APM bezeichnet. Die molaren Konzentrationen der 1/4/20 APM waren 0,53 M

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

NH_3 und 1,59 M H_2O_2 . In der industriellen Praxis besteht seit Jahren der Trend bei reduzierter Temperatur und reduzierten Konzentrationen zu reinigen [43]. Dies hat den Zweck eine Aufräuhung der Siliciumoberfläche durch anisotrope Ätzung zu vermeiden und Chemikalien einzusparen. Um praxisnahe Ergebnisse zu erhalten, wurden die APM-Versuche deshalb bei 50°C und 35°C durchgeführt und nicht bei 70°C, wie es vielleicht durch die vorangegangenen Versuche in 30% H_2O_2 nahegelegt zu sein scheint.

Am Anfang des Versuches wurden Proben in 5-Minuten Intervallen entnommen, später wurden die Intervalle auf 10-15 min. ausgedehnt. Die Versuche in APM -Lösung wurden neben HPLC auch mit UV/VIS-Photometrie untersucht [19]. Die Proben dazu wurden gleichzeitig mit den Proben für die HPLC entnommen. Die Ausgangskonzentration der Komplexbildner wurde dem Messbereich der UV/VIS-Photometrie angepasst und war daher geringer als bei den Versuchen in H_2O_2 . Bei einer Reaktion (Pseudo-) 1.Ordnung sollte die unterschiedliche Ausgangskonzentration keinen Einfluss auf die Halbwertszeit haben.

Pyridinon	Funktionelle Gruppe	Vol.-ppm	mM
DEHP	CH_3^-	535	3,2
ECEHP	COOH^-	676	3,2
ESEHP	SO_3H^-	791	3,2
HPMHP	OH^-	586	3,2

Tab. 3.5-5 Ausgangskonzentrationen der Pyridinone in Abb. 3.5-4a und 3.5-4b

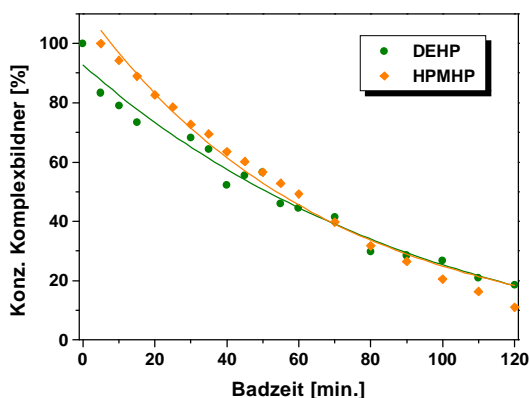


Abb. 3.5-4a Stabilität in 1/4/20 APM bei 50°C

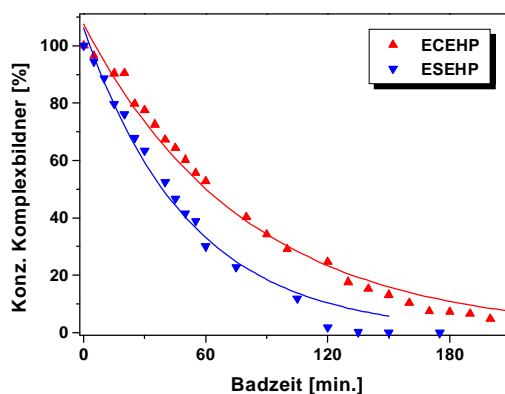


Abb. 3.5-4b Stabilität in 1/4/20 APM bei 50°C

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

Wie erwartet, lag die Lebensdauer der Pyridinone in APM im Bereich von 2-4 Stunden bei 50°C Badtemperatur. Verglichen mit der Stabilität in 30 % H_2O_2 bei 70°C ist die Lebensdauer um annähernd 2 Größenordnungen geringer, die Halbwertszeit ist in Minuten statt in Stunden anzugeben, siehe Tab. 3.5-7.

Das ist umso erstaunlicher, wenn man bedenkt, dass die Temperatur der APM-Versuche um 20°C niedriger und die H_2O_2 -Konzentration nur 1/6 der Konzentration der unverdünnten Wasserstoffperoxidlösung war. Hier zeigt sich die Zweckmäßigkeit der APM-Lösung für ihren zweiten Verwendungszweck, neben der Partikelentfernung, in der RCA-Sequenz, die Entfernung von organischen Kontaminationen.

Die Pyridinone mit Carboxylgruppe, ECEHP, und Sulfoniumgruppe, ESEHP, am R1-Substituenten (Abb. 3.5-4b), glichen in ihrer Lebensdauer den alkyl- (DEHP) und den hydroxylsubstituierten (HPMHP) Pyridinonen. Der Zeitpunkt, an dem 50% des Komplexbildners zersetzt waren, wurde bei ESEHP nach 36 min. und bei ECEHP nach 54 min. erreicht. Viel überraschender war jedoch die relative Stabilität der Pyridinone in APM. Die in 30% H_2O_2 bei 70°C beobachtete Reihenfolge, ECEHP am kurzlebigsten, ESEHP am langlebigsten, wurde völlig umgekehrt. In APM war ECEHP am stabilsten und ESEHP am unbeständigsten.

Was unterscheidet die Zersetzungsbedingungen in APM von denen in H_2O_2 ? H_2O_2 dürfte in beiden Medien das reaktive Agens sein. Als einziger Unterschied bleibt der pH-Wert. In H_2O_2 lag dieser bei pH 6, in der APM, aufgrund des Ammoniak, bei pH 9,7 [19]. In APM hat der R1-Substituent offenbar keinen Einfluss auf die Stabilität der Pyridinone. Das heißt, die Zersetzung muss über einen anderen Reaktionsweg als bei pH 6 ablaufen. Dazu gibt es Hinweise in der Literatur [44].

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

3.5.2.2 Einfluss der Badtemperatur auf die Stabilität von DEHP

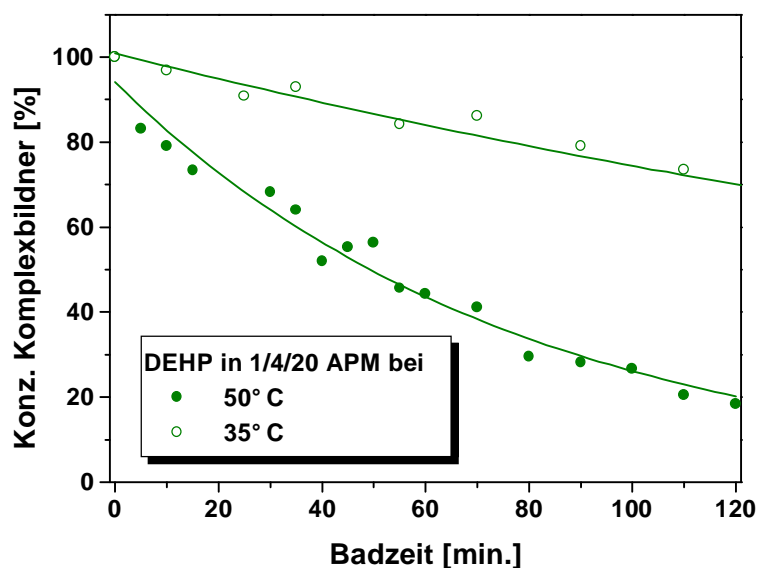


Abb. 3.5-5 DEHP in 1/4/20 APM bei 35°C. Seine Stabilität bei 50°C ist zum Vergleich mit dargestellt.

Da, wie schon beschrieben, in der Praxis ein Trend zu niedrigeren Badtemperaturen besteht [43], wurde DEHP in 1/4/20 APM bei 35°C Badtemperatur untersucht (Abb. 3.5-5). Die niedrigere Temperatur bewirkte, wie erwartet, eine deutliche Steigerung der Lebensdauer von DEHP verglichen mit 50°C, blieb aber, natürlich, noch um Größenordnungen unter der Lebensdauer in H₂O₂. Die gesteigerte Lebensdauer bei niedrigerer Temperatur bestätigt die Bestrebungen der letzten Zeit, die APM-Bedingungen „abzumildern“. Der industrielle Einsatz von Komplexbildnern könnte durch diesen Trend gefördert werden.

3.5.2.3 DEHP in APM-Bädern mit den alternativen Basen Cholin und TMAH

Die industriell angewendeten Variationen der APM erstrecken sich nicht nur auf Konzentration und Temperatur. Es werden auch APM-artige Reinigungslösungen eingesetzt, bei denen der Ammoniak durch eine andere Base ersetzt ist. Als Modellverbindung wurde wieder DEHP verwendet, weil es die Grundform der Pyridinone, ohne spezielle funktionelle Gruppen, verkörpert. DEHP wurde in 2 dieser Rezepturen unter den gleichen Bedingungen getestet wie in 1/4/20 APM bei 35°C.

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

- 1,65/1/5 NC (New Clean): Ammoniak war durch Cholinhydroxid (Abb. 3.5-7a) ersetzt. Die Lösung enthielt 0,036 M Cholinhydroxid und 1,28 M H₂O₂.
- 1,65/1/5 TPM (TMAH Peroxide Mixture): Ammoniak war durch Tetramethyl-ammoniumhydroxid (TMAH) (Abb. 3.5-7b) ersetzt. Die Lösung enthielt 0,047 M TMAH und 1,28 M H₂O₂.

Die beiden Alternativbasen TMAH und Cholin sind weniger flüchtig, der pH-Wert der Reinigungslösung (pH 9,5) ändert sich deshalb während der Reinigung nicht. In der industriellen Anwendung entfällt daher das kontinuierliche Nachdosieren von Ammoniak (in den APM-Versuchen nicht vorgenommen).

Auch diese Versuchsreihe wurde mit HPLC und UV/VIS-Photometrie analysiert, Ausgangskonzentration war 3,2 mM.

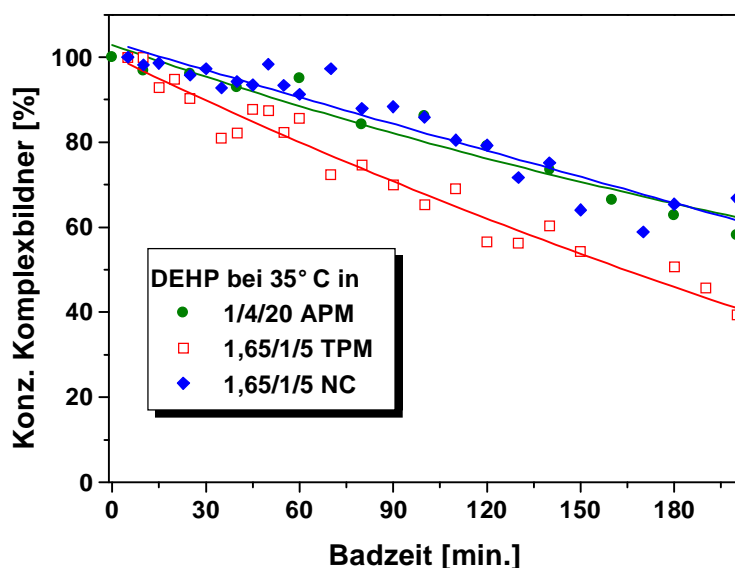


Abb. 3.5-6 DEHP in 1,65/1/5 NC und 1,65/1/5 TPM-APM bei 35°C. Die Messreihe in 1/4/20 APM bei 35°C ist zum Vergleich mit dargestellt.

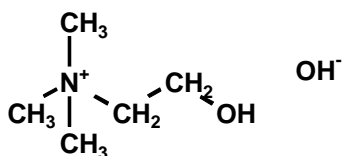


Abb. 3.5-7a Cholinhydroxid

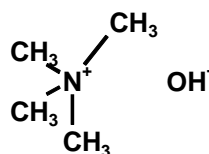


Abb. 3.5-7b TMAH

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

Lösung	Funktionelle Gruppe	Vol.-ppm	mM
35° C APM	CH ₃ -	535	3,2
35° C NC	CH ₃ -	535	3,2
35° C TPM	CH ₃ -	535	3,2

Tab. 3.5-6 Anfangskonzentration von DEHP in Abb. 3.5-6:

Die Lebensdauer von DEHP in TPM und NC unterschied sich nicht wesentlich von der Lebensdauer in APM. Die Lebensdauer von DEHP war in NC höher als in APM und in APM wiederum höher als in TPM.

Komplexbildner	Reinigungsbad	A [%]	t _{1/2} [min.]
DEHP	1/4/20 APM bei 50° C	94,1	54,0
ECEHP	1/4/20 APM bei 50° C	107,5	54,5
ESEHP	1/4/20 APM bei 50° C	106,3	35,6
HPMHP	1/4/20 APM bei 50° C	112,4	43,1
DEHP	1/4/20 APM bei 35° C	100,8	228,0
DEHP	1/1,65/5 NC bei 35° C	102,4	326,4
DEHP	1/1,65/5 TPM bei 35° C	104,1	145,9

Tab. 3.5-7 Halbwertszeiten und Fitparameter der Pyridinone in den verschiedenen Reinigungsbädern

3.5.3 Unterschiedliche relative Stabilität der Pyridinone

Wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, unterschied sich die relative Stabilität der unterschiedlich substituierten Pyridinone bei der Zersetzung in H₂O₂ bzw. in APM.

- In H₂O₂ war die Reihenfolge : ESEHP > DEHP > HPMHP > ECEHP
- In APM dagegen : ECEHP > DEHP > HPMHP > ESEHP

Dazu kam, dass sich die Stabilitäten in APM weniger unterschieden als in H₂O₂. ESEHP hatte in H₂O₂ eine fast 7-mal so hohe Halbwertszeit wie ECEHP, 190 h gegenüber 27 h (Abb. 3.5-1). In APM war der Unterschied zwischen dem langlebigsten Komplexbildner ECEHP und dem in dieser Lösung kurzlebigsten Komplexbildner ESEHP nur 54 min. zu 36 min. (Abb. 3.5-4a und 3.5-4b), ein Faktor von 1,5.

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

3.5.4 Zersetzungsprodukte der Pyridinone

Ein weiterer experimenteller Befund ist das Auftreten von Zersetzungsprodukten der Pyridinone. Bei den Versuchen in APM trat ein kleiner Peak bei 16 min. Retentionszeit auf. Dieser Peak war weder bei Versuchsbeginn noch in der Stammlösung des Pyridinons nachweisbar. Der Peak wuchs während der Zersetzung des Pyridinons an. Nachdem kein Pyridinon mehr vorhanden war nahm die Größe des Peaks ab. Dieses Verhalten entspricht dem eines Zersetzungsproduktes, welches sich in einem Fließsystem mit seiner Ausgangsverbindung und den Folgeprodukten seiner eigenen, weitergehenden Zersetzung befindet. In Abb. 3.5-8 sind Chromatogramme von ECEHP, das in 1/4/20 APM bei 50°C untersucht wurde, in einer Grafik zusammengefasst. Die Badzeit, nach der die entsprechende Probe entnommen wurde, ist neben den Chromatogrammen vermerkt. Deutlich ist der Konzentrationsverlauf von ECEHP und dem Zersetzungsprodukt zu erkennen. Der Peak des H_2O_2 hat keine Bedeutung. Der Peak bei 16 min. trat auch bei der Zersetzung von ESEHP, HPMHP und DEHP in APM auf und zeigte den gleichen Konzentrationsverlauf während des Experiments.

Bei den Untersuchungen in 30% H_2O_2 war ebenfalls ein Peak bei 16 min. Retentionszeit aufgetreten. Dieser war allerdings kleiner als der 16 min.-Peak bei den APM-Versuchen. In Abb. 3.5-9 sind die Chromatogramme von ECEHP, zersetzt in H_2O_2 (blauer Graph) und in APM (roter Graph) gegenüber gestellt. Die Peaks überlappen sich zwar nicht exakt, es ist aber davon auszugehen, dass die Zersetzungsprodukte in H_2O_2 und in APM identisch sind. Die Experimente wurden im Abstand von einigen Monaten durchgeführt. Differenzen der chromatographische Bedingungen wie Konditionierung der Trennsäule und Raumtemperatur können die Peakverschiebung bewirkt haben. Der kleine Peak bei 18 min. Retentionszeit ist in Abb. 3.5-8 aufgrund der größeren Skalierung nicht zu erkennen. Er ist als weiteres Zersetzungsprodukt anzusehen, für das das oben Ausgeführte ebenfalls zutrifft.

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

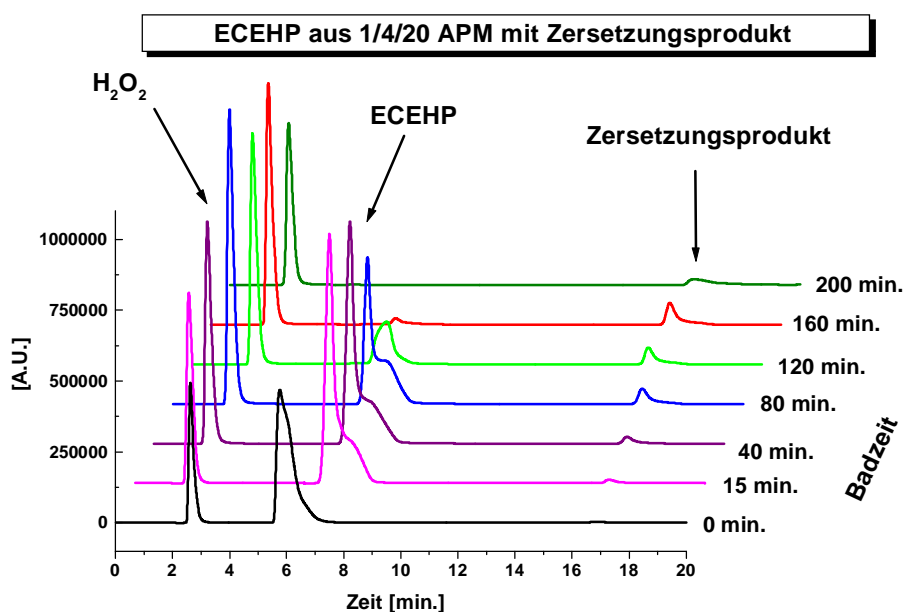


Abb. 3.5-8 Chromatogramme von ECEHP aus 1/4/20 APM bei 50°C mit zunehmender Badzeit. Der kleine Peak bei 16-17 min. Retentionszeit repräsentiert ein Zersetzungsprodukt.

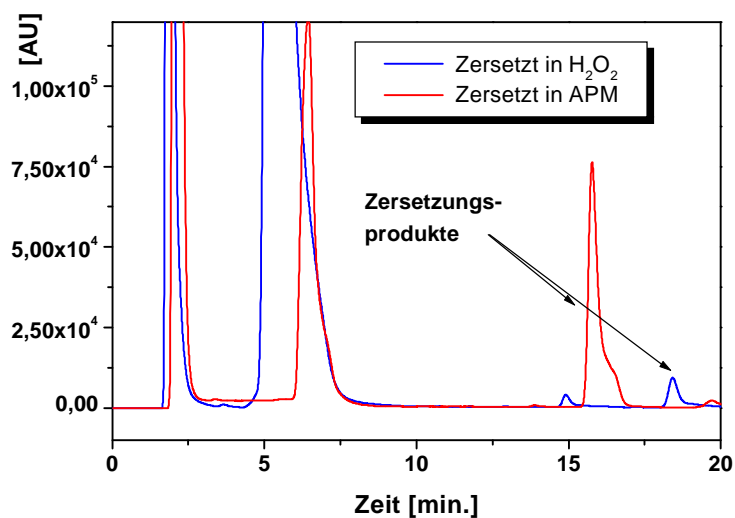


Abb. 3.5-9 Chromatogramm von ECEHP und Zersetzungsprodukt aus 1/4/20 APM verglichen mit Chromatogramm aus der Zersetzung in 30% H_2O_2

3.5.4.1 Massenspektrometrische Untersuchung der Pyridinon-Zersetzungsprodukte

Naheliegender war die Untersuchung der Zersetzungsprodukte mit HPLC-MS. Bei Vorversuchen mit wässrigen Lösungen von DEHP, HPMHP, ECEHP und ESEHP

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

zeigte sich, dass die Pyridinone nur mäßig gut ionisiert wurden. Verglichen dazu ergaben Pyrinan und seine Zersetzungsprodukte, siehe Abschnitt Pyrinan, deutlich intensivere Massenspektren. Bei den Pyridinonen zeigte sich darüber hinaus ein Einfluss des Substituenten auf die Ionisierbarkeit mit der ESI-Ionenquelle. ECEHP (Carboxyl) und HPMHP (Hydroxyl) ergaben intensivere Signale als ESEHP (Sulfonium) und DEHP (Alkyl). Letzteres war aus APM nicht detektierbar. Das in noch geringerer Konzentration als die Mutterverbindung vorliegende Zersetzungsprodukt war ebenfalls nicht detektierbar. Der störende Einfluss der Sulfoniumgruppe in ESEHP auf die Ionisation im ESI+-Modus kann mit der leichten Deprotonierbarkeit derselben erklärt werden. Die positive Ladung des angelagerten H^+ zur Ionisation wird dadurch kompensiert. Im ESI- Modus war ESEHP allerdings noch schlechter ionisierbar. Im Allgemeinen werden organische Verbindungen besser als $[MH]^+$ -Ionen denn als M^- -Ionen ionisiert [45].

Die schlechte Ionisierbarkeit von DEHP bleibt unverständlich.

Die geringe Intensität der Pyridinone im Massenspektrum konnte nicht gesteigert werden. Als Folge konnte nur von ECEHP, HPMHP und ESEHP die Molmasse des Zersetzungsproduktes bestimmt werden. Die Molmasse des Zersetzungsproduktes war bei allen 3 Pyridinonen um 4 amu höher als die Molmasse des entsprechenden Pyridinons.

In Abb. 3.5-10 sind das Chromatogramme von ECEHP und seinem Zersetzungsprodukt in verschiedenen Darstellungsarten gezeigt. Das obere Chromatogramm ist ein **T**otal **I**on **C**urrent-Chromatogramm. In dieser Darstellungsweise werden alle Ionen zu einem Gesamtionenstrom aufaddiert. An dem kleinen ECEHP-Peak bei 8 min. Retentionszeit wird die geringe Intensität des Signals von ECEHP, im Vergleich zu dem Untergrund, sichtbar. Der Peak des Zersetzungsproduktes ist im TIC-Chromatogramm nicht zu erkennen. Im mittleren Chromatogramm ist der nur Massenbereich von $m/z = 211,4 - 212,4$ aufgetragen. Dies ist die Masse von ECEHP ($M_L = 211,2$ amu) und dem angelagerten Proton. Diese Darstellungsweise wird **S**elected **I**on **M**onitoring genannt.

Der Peak von ECEHP ist im SIM-Chromatogramm gut zu erkennen. Das untere SIM-Chromatogramm zeigt den Massenbereich von $m/z = 215,4 - 216,4$. Der Peak bei 16 min. ist klar zu sehen. Es handelt sich um einfach geladene Ionen, wie am m/z von

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

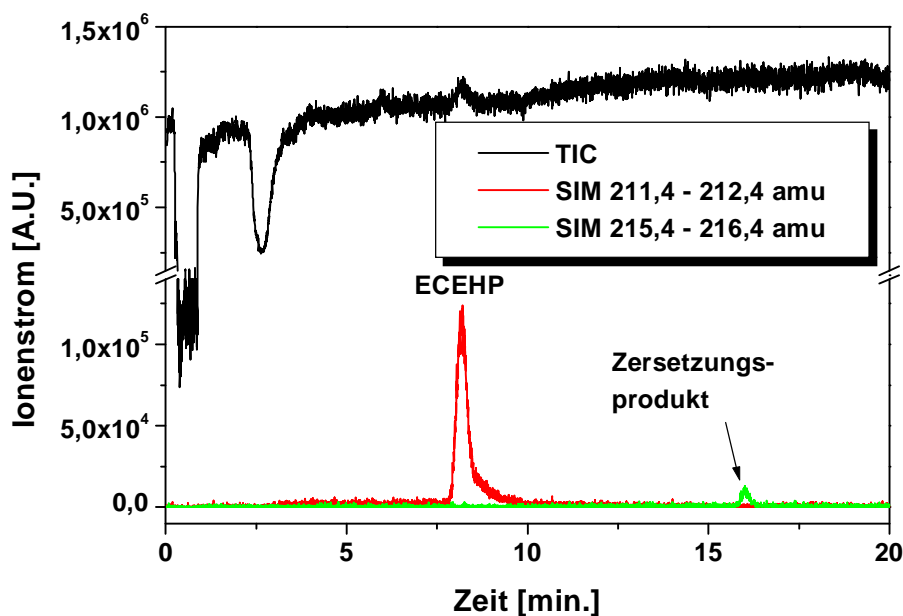


Abb. 3.5-10 Chromatogramme von ECEHP und Zersetzungsprodukt aus 1/4/20 APM. ESI+-Modus. Oberes Chromatogramm: TIC, mittleres Chromatogramm: SIM des ECEHP, unteres Chromatogramm: SIM des Zersetzungsproduktes.

ECEHP zu erkennen ist. Das Zersetzungsprodukt hat folglich die Masse von ECEHP zuzüglich 4 amu, also eine Molmasse von 215,2 amu. Bei den Zersetzungsprodukten von HPMHP und ESEHP wurde der gleiche Massezuwachs beobachtet.

Eine Untersuchung des Zersetzungsproduktes mit MS^2 war aufgrund der geringen Intensität des Signals nicht möglich [46]. Auch aus unverdünnter, und damit konzentrierter Probenlösung gelang keine Messung.

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

Zusammengefasst lagen damit folgende Informationen vor:

- Die relative Stabilität der Pyridinone war in 30% H_2O_2 und in APM unterschiedlich.
- Der Einfluss des Substituenten am Stickstoff war in H_2O_2 wesentlich ausgeprägter als in APM.
- Die Zersetzungsprodukte in 30% H_2O_2 und in APM waren identisch.
- Der Massezuwachs des Zersetzungsproduktes gegenüber dem Komplexbildner betrug bei ECEHP, HPMHP und ESEHP je 4 amu.
- Die Konzentration der Zersetzungsprodukte war in APM höher als in H_2O_2 , gemessen an der gleichzeitig vorliegenden Pyridinonkonzentration.

3.5.4.2 Oxidationsverhalten von DEHP

Von [44] lag eine elektrochemische Studie über die Oxidation von DEHP vor. Die Autoren fanden 2 unterschiedliche, vom pH-Wert abhängige, Angriffspunkte für die anodische Oxidation von DEHP. In Abb. 3.5-11 sind die relevanten Tautomere von DEHP nach [44] wiedergegeben. Bei pH 6 überwiegt Tautomer 1, Tautomer 2 liegt nur in geringer Konzentration vor. Bei Tautomer 1 findet die Oxidation am freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms statt. pH 6 entspricht dem pH-Wert in den 30% H_2O_2 -Versuchen. Damit ist ein Einfluss der unterschiedlichen Substituenten auf die Stabilität der Pyridinone denkbar, da sich diese am Stickstoffatom befanden.

In der APM-Lösung hingegen überwiegt Tautomer 3. Hier findet der erste Oxidationsschritt am deprotonierten Hydroxylsauerstoff statt. Da sich alle untersuchten Pyridinone in diesem Bereich der Molekülstruktur nicht unterschieden, ist so der geringere Stabilitätsunterschied in APM-Lösung verständlich. Darüber hinaus kann die, verglichen mit der Lagerung in H_2O_2 , kürzere Lebensdauer in APM-Lösung verstanden werden. Die Oxidation über den Stickstoff ist anscheinend weniger effektiv als die Reaktion über den Hydroxylsauerstoff. Bei der Oxidation über diesen Reaktionsweg werden die Pyridinone schneller abgebaut. Daher trat bei den Versuchen in APM das Zersetzungsprodukt in größerer Konzentration auf, als bei den Versuchen in H_2O_2 (Abb. 3.5-9).

Der bei den 3 massenspektrometrisch untersuchbaren Pyridinonen gefundene Massezuwachs des Zersetzungsproduktes von 4 amu gegenüber dem jeweiligen

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

Pyridinon deutet in die gleiche Richtung. Die Zersetzungsreaktion muss in dem Bereich der Molekülstruktur stattfinden, die allen unterschiedlich substituierten Pyridinonen gemein ist. Daher der gleiche Massenzuwachs. Die Oxidation über das Tautomer 3 in Abb. 3.5-11 erfüllt dieses Kriterium.

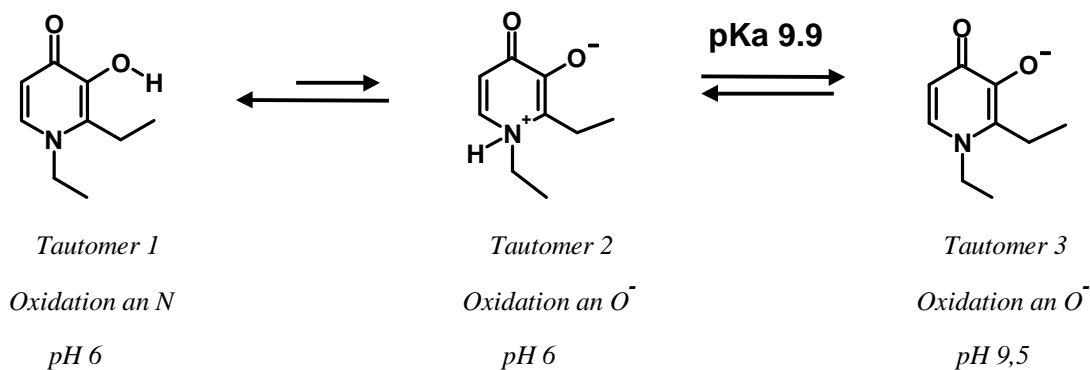


Abb. 3.5-11 Die 2 unterschiedlichen Angriffspunkte der Oxidation an DEHP nach [44]

Beide Reaktionswege führten über intramolekulare Umlagerungen zum gleichen Oxidationsprodukt. Über evtl. Folgereaktionen dieses Oxidationsproduktes geben die Autoren in ihrem Aufsatz keine Auskunft. Bei den mit der HPLC beobachteten Zersetzungsprodukten muss es sich um Folgeprodukte des beschriebenen primären Oxidationsproduktes handeln. Jenes hat nicht die beobachtete Massezunahme von 4 amu gegenüber dem Ausgangspyridinon.

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

3.6. Tiron

3.6.1 Untersuchung der Stabilität von Tiron in 30 % H₂O₂

Die Stabilität von Tiron wurde, wie bei den anderen Komplexbildnern auch, zuerst in 30 % H₂O₂ bei 70°C untersucht. Soll-Ausgangskonzentration war ebenfalls 6250 Vol.-ppm. Die Untersuchung von Komplexbildnern für Al³⁺ war der Grund für die Wahl von 6250 Gew.-ppm in 30 % H₂O₂ als Startkonzentration. Siehe Abschnitt 3.1 Versuchsbedingungen. Tiron war, von den untersuchten Komplexbildnern, am Besten für die Komplexierung von Al³⁺ geeignet.

Temperatur	Vol.-ppm	mM
RT	6286	20,00
70° C	6149	19,58

Tab. 3.6-1 Ausgangskonzentration Tiron in Abb. 3.6-1:

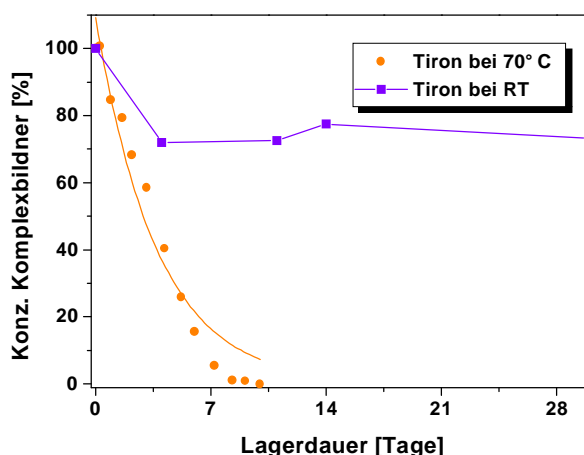


Abb. 3.6-1 Stabilität von Tiron in 30% H₂O₂ bei RT und 70°C

Der Versuch in Abb. 3.6-1 wurde bei Raumtemperatur und bei 70°C durchgeführt. Während bei 70°C nach 10 Tagen kein Tiron mehr nachweisbar war, betrug die Tironkonzentration bei Raumtemperatur nach 30 Tagen noch 70% der Ausgangskonzentration.

Dieser Versuch zeigte, dass es vorteilhafter war, bei 70°C zu experimentieren, um die Versuchsdauer in einem sinnvollen Rahmen zu halten. Die Untersuchung von Tiron erfolgte am Anfang der vorliegenden Arbeit. Die nachfolgenden Stabilitätsversuche aller weiteren Komplexbildner in 30% H₂O₂ wurden ausschließlich bei 70°C

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

durchgeführt. Dazu kommt mit der möglichen Aufkonzentration der Versuchslösung durch Verdunsten eine Störung, die sich mit zunehmender Versuchsdauer stärker auswirken würde. Der Wiederanstieg der Tironkonzentration nach 14 Tagen in dem Versuch bei Raumtemperatur kann damit erklärt werden. Zur Problematik des Eindampfens siehe auch im Abschnitt 3.5 Pyridinone in H_2O_2 .

Ein Fit für eine Reaktion 1. Ordnung erschien nur für den Versuch bei 70°C sinnvoll. Das Ergebnis war:

Komplexbildner	A [%]	$t_{1/2}$ [h]
Tiron	109,8	61,2

Tab. 3.6-2 Halbwertszeit und Fitparameter für Tiron in 30% H_2O_2 bei 70°C

Zersetzungsprodukte des Tiron konnten bei der chromatographischen Trennung nicht beobachtet werden.

3.6.2 Versuch der Untersuchung von Tiron in APM

Die chromatographische Analyse von Tiron-Proben aus 1/4/20 APM war nicht möglich. Die Retention des Tiron wurde gestört. Ein integrierbarer Peak kam nicht mehr zustande. In Abb. 3.6-2a ist das Chromatogramm von Tiron, gelöst in Wasser, dargestellt. Tiron eluierte nach 4 min. mit, zugegeben, starkem Tailing. Die Voraussetzungen für eine Abtrennung von einer unretardierte Matrix waren aber erfüllt. Die erfolgreiche Analyse der Versuche in 30% H_2O_2 zeigt das.

Bei der Analyse von Proben aus 1/4/20 APM war der Tironpeak hingegen nicht mehr auffindbar. In Abb. 3.6-2b ist die Stelle markiert, an der Tiron hätte eluieren müssen. Die in APM gelösten Proben von Tiron wurden analog der Proben in APM der anderen Komplexbildner in dieser Arbeit präpariert. Diese Probenpräparation bestand aus dem Ansäuern der Proben mit Ameisensäure. Bei allen anderen Komplexbildnern war die chromatographische Analyse mit der beschriebenen Probenpräparation (Abschnitt 3.4.3) möglich. Nur im Falle von Tiron nicht.

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

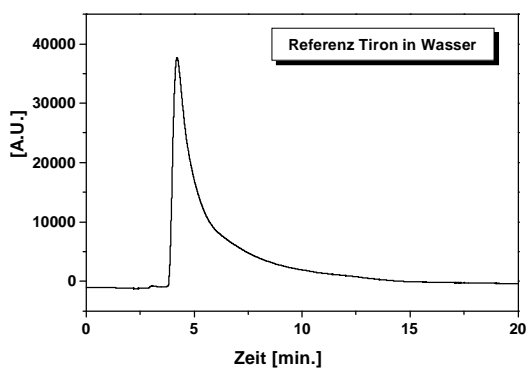


Abb. 3.6-2a Chromatogramm von Tiron

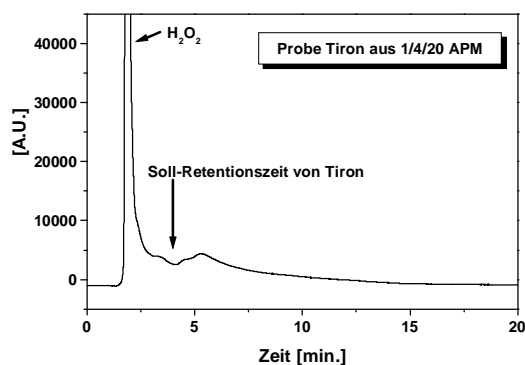


Abb. 3.6-2b Chromatogramm einer Probe aus dem Stabilitätsversuch Tiron in APM bei 50°C

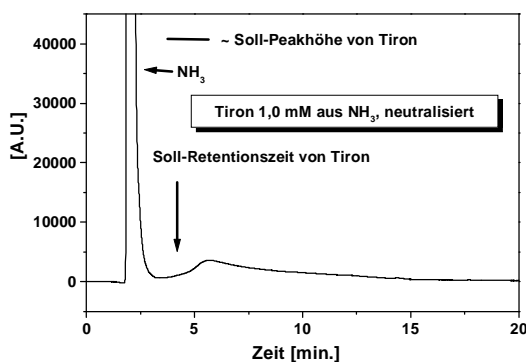


Abb. 3.6-2c Chromatogramm von Tiron gelöst in NH_3 , neutralisiert mit Ameisensäure

Eine Erklärung für die beobachtete Störung der Tironelution könnte in einem Ionenpaareffekt [29 S. 140] von Tiron mit Ammoniumionen liegen. Von den 2 Komponenten einer APM, H_2O_2 und NH_3 , hatte sich H_2O_2 als unproblematisch erwiesen. Es blieb NH_3 als Störquelle. Ein Versuch mit Tiron, gelöst in Ammoniaklösung und neutralisiert mit Ameisensäure, deutet in diese Richtung. Die gebildeten Ammoniumionen führten zu einer Unterdrückung des Tiron-Peaks (Abb. 3.6-2c). Die Markierung in der Grafik zeigt, wie hoch der Tiron-Peak bei der vorliegenden Tironkonzentration mindestens hätte ausfallen müssen.

Eine Beseitigung der Störung gelang nicht, so dass leider keine Stabilitätsdaten von Tiron in APM vorliegen. Eine Untersuchung von Tiron in APM mit UV/VIS-Spektroskopie könnte diese Lücke schließen [19].

3.7. ABS-BAMTPH

Von den Komplexbildnern der BAMTPH-Gruppe wurden in unserer Gruppe mehrere Verbindungen synthetisiert, siehe Abschnitt 1.4.3. Bei der Synthese entstanden allerdings Nebenprodukte. Im Chromatogramm des Syntheseproduktes von ABS-BAMTPH (Abb. 3.7-1) dominieren 3 große Peaks. ABS-BAMTPH ist der 1. Peak. Die Nebenprodukte konnten bei der Aufarbeitung des Synthesegemisches nicht vom gewünschten Produkt ABS-BAMTPH abgetrennt werden. Bei der AVS-BAMTPH-Synthese traten ebenfalls mehrere Nebenprodukte auf. Eine Versuchsreihe zum Einfluss der Alkylkettenlänge des Substituenten, wie bei den Pyridinonen, wurde unterlassen weil dieser Typ von Komplexbildner in unserer Gruppe nicht weiterverfolgt wurde. Die Versuche wurden mit ABS-BAMTPH durchgeführt, weil bei dessen Synthese weniger Nebenprodukte entstanden waren als bei der Synthese von AVS-BAMTPH.

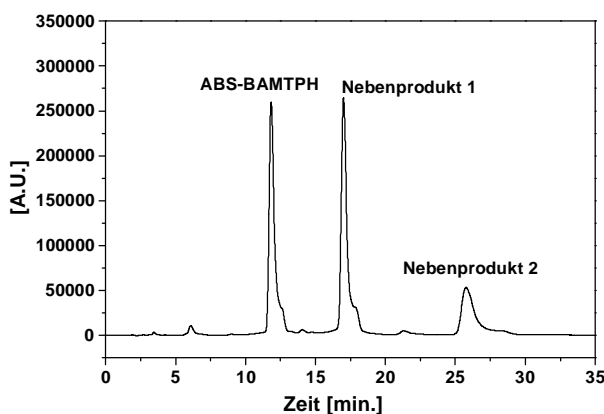


Abb. 3.7-1 Chromatogramm von ABS-BAMTPH mit Synthesenebenprodukten

3.7.1 Stabilität von ABS-BAMTPH in 1/4/20 APM

Die Stabilität in 1/4/20 APM bei 50°C ist in Abb. 3.7-2 dargestellt. Startkonzentration war 3,2 mM = 1632 Vol.-ppm. Versuchsdurchführung, Probenentnahme und -handhabung entsprach den bereits beschriebenen Versuchen in APM. Die %-Angaben bei den Stabilitätsversuchen beziehen sich nur auf das Reinprodukt ABS-BAMTPH, nicht auf die Nebenprodukte.

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

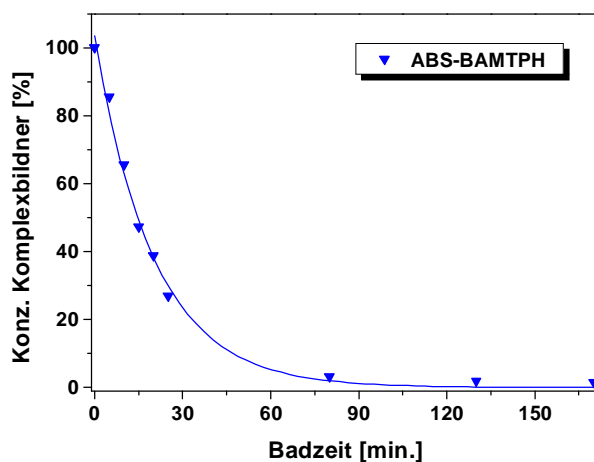


Abb. 3.7-2 Stabilität von ABS-BAMTPH in 1/4/20 APM bei 50°C

Komplexbildner	Reinigungsbad	A [%]	t _{1/2} [min.]
ABS-BAMTPH	1/4/20 APM bei 50° C	103,4	14,0

Tab. 3.7-1 Halbwertszeit und Fitparameter für ABS-BAMTPH

Die Konzentration von ABS-BAMTPH nahm stetig ab. Am Versuchsende nach 170 min. waren noch 1,5% der Startkonzentration von ABS-BAMTPH vorhanden. Seine Halbwertszeit war geringer als die von ESEHP, dem in 1/4/20 APM am kurzlebigsten Pyridinon. Auch die Synthesenebenprodukte wurden abgebaut. Allerdings war eine beträchtliche Menge von Zersetzungsprodukten entstanden.

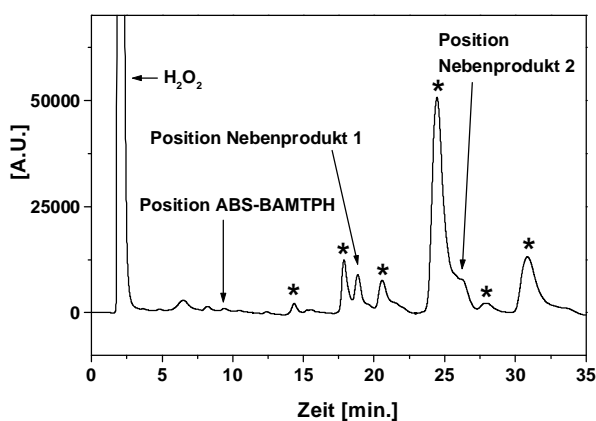


Abb. 3.7-3 Chromatogramm von ABS-BAMTPH mit Zersetzungsprodukten. Die Retentionszeiten von ABS-BAMTPH und den beiden Nebenprodukten sind markiert. Der unretardierte Peak stammt von dem H₂O₂ im APM. Die Peaks der Zersetzungsprodukte sind mit einem Stern markiert. Probe entnommen nach 170 min. Badzeit bei 50°C aus 1/4/20 APM.

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

Abb. 3.7-3 zeigt das Chromatogramm der Probe des letzten Messpunktes in Abb. 3.7-2, entnommen nach 170 min. Badzeit. Der Peak von ABS-BAMTPH war sehr klein, er hatte nur noch 1,5% der Peakfläche der 1. Probe. Die Peaks der Zersetzungsprodukte dominierten das Chromatogramm.

3.7.2 Versuch der Untersuchung von ABS-BAMTPH in 30% H_2O_2

Die Stabilitätsversuche in 30% Wasserstoffperoxid, die bei den anderen untersuchten Komplexbildnern experimentell stets leichter durchzuführen waren als die Versuche aus APM, erwiesen sich bei ABS-BAMTPH als problematisch. Bei den Proben, die aus dem 30% Wasserstoffperoxid entnommen wurden, trat unerklärlicherweise ein breiter, unzureichend getrennter Peak auf. Dieser überdeckte den Elutionsbereich von ABS-BAMTPH und machte eine Feststellung der ABS-BAMTPH-Konzentration unmöglich.

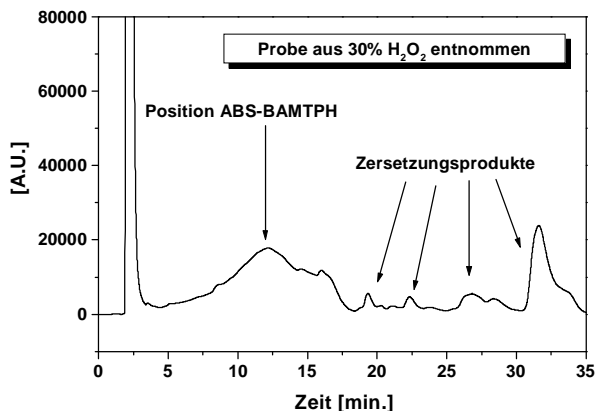


Abb. 3.7-4 Chromatogramm von ABS-BAMTPH mit Zersetzungsprodukten. Probe entnommen aus Lagerungsversuch in 30% H_2O_2 bei 70°C. Im Bereich von 7–17 min. Retentionszeit trat ein undefinierter Peak auf.

3.7.3 HPLC-MS Analyse der Synthesenebenprodukte von ABS-BAMTPH

Die zunächst unbekannten Nebenprodukte der Synthese wurden mit HPLC-MS untersucht. Die Aufgabenstellung war vergleichbar mit der Identifizierung von

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

Zersetzungsprodukten. Im vorliegenden Fall vereinfachte die vergleichsweise hohe Konzentration der Synthesenebenprodukte die Analyse.

Abb. 3.7-5 zeigt ein Gesamtionenstrom-Chromatogramm (**T**otal **I**on **C**urrent-Chromatogramm) von ABS-BAMTPH. In diesem Modus wurden die Ionen nicht nach ihrem Masse/Ladung Verhältnis getrennt angezeigt, sondern alle detektierten Ionen wurden zu einem Gesamtionenstrom aufaddiert. Dieses Signal ist insofern vergleichbar mit dem Signal eines UV/VIS-Detektors als dass es ein indiskriminatorisches Signal ist, welches die Anwesenheit aller Stoffe im Eluat anzeigt. Abb. 3.7-5 lässt die 3 größten Peaks des Gemisches aus ABS-BAMTPH und seinen Nebenprodukten erkennen, die auch in Abb. 3.7-1 zu sehen sind. Mit dem Vergleich von TIC-Chromatogramm und “normalem” Chromatogramm ist sichergestellt, dass die gemessenen Massen den Peaks im Chromatogramm zugeordnet werden können. Im SIM-Chromatogramm (**S**electe**d** **I**on **M**onitoring) hingegen wird ein ausgewählter Massenbereich gegen die Retentionszeit aufgetragen. Der Untergrund wird dabei wesentlich reduziert, wie man im Vergleich zu dem TIC-Chromatogramm (oberes Chromatogramm) sehen kann.

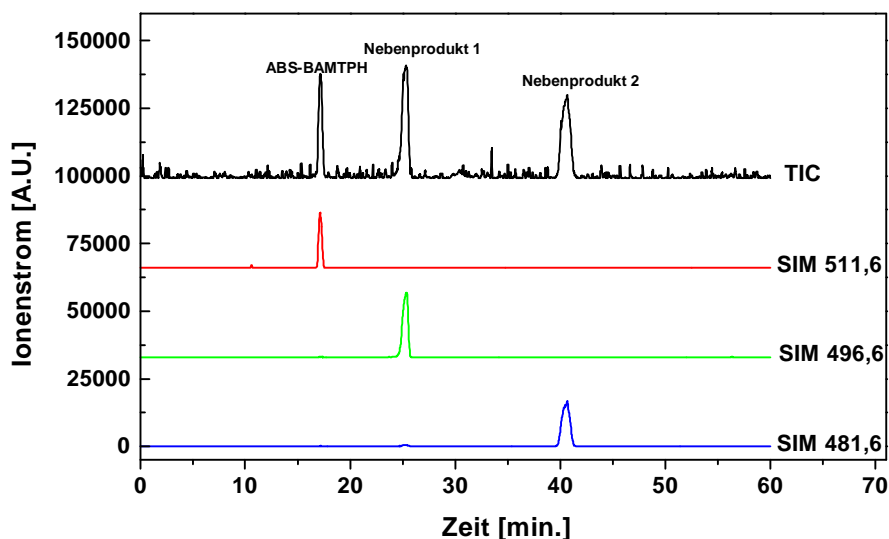


Abb. 3.7-5 TIC und SIM-Chromatogramme von ABS-BAMTPH und seinen Synthesenebenprodukten.

ESI+ Modus, einfach geladene Ionen

Von oben:

TIC-Chromatogramm, vergleiche mit Abb. 3.7-1

SIM-Chromatogramm des m/z -Bereiches 511,1 – 512,1. $M_L = 510,6$ amu

SIM-Chromatogramm des m/z -Bereiches 496,1 – 497,1. $M_L = 495,6$ amu

SIM-Chromatogramm des m/z -Bereiches 481,6 – 482,1. $M_L = 480,6$ amu

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

Die HPLC-MS-Messungen wurden zu einem früheren Zeitpunkt durchgeführt als die Stabilitätsversuche. Die chromatographische Trennung wurde dabei auf einer längeren HPLC-Säule durchgeführt als die Analyse der Versuchsproben (Phenomenex Luna C₁₈(2) Säule, 250 mm lang, 3.0 mm Innendurchmesser, statt Phenomenex Luna C₁₈(2) Säule, 150 mm lang, 2.0 mm Innendurchmesser). Die X-Achse des Chromatogrammes in Abb. 3.7-5 umfasst daher 60 min., jene in Abb. 3.7-1 – 3.7-3 nur 35 min.

Das verwendete Ionisationsverfahren war die Elektrospray-Ionisation, detektiert wurden positiv geladene Ionen, daher die Bezeichnung ESI+-Modus. Eine bestimmte chemische Verbindung lässt sich mit den verschiedenen Ionisationsverfahren unterschiedlich gut ionisieren. Das geeignete Verfahren muss in Vorversuchen ermittelt werden. Für ABS-BAMTPH erwies sich der ESI+-Modus als am besten geeignet.

Die Abb. 3.7-6a bis 3.7-6c zeigen die Massenspektren der 3 Peaks im TIC-Chromatogramm. Jedes Massenspektrum wird von einer Masse dominiert, d.h. jeder Peak enthält nur eine Substanz. Die positiv geladenen Ionen, die im ESI+-Modus detektiert werden, entstehen durch die Anlagerung eines Protons an das neutrale Molekül, $m/z = [MH]^+$, mit M = Analyt-Molekül. Von dem Verhältnis m/z muss die Masse eines Protons subtrahiert werden, um die Molmasse der betreffenden Verbindung zu erhalten.

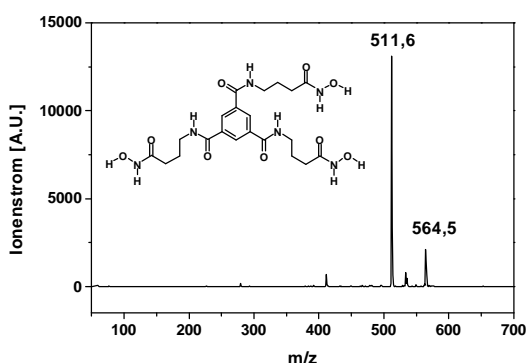


Abb. 3.7-6a Peak 1: ABS-BAMTPH. $M_L=510,6$ amu

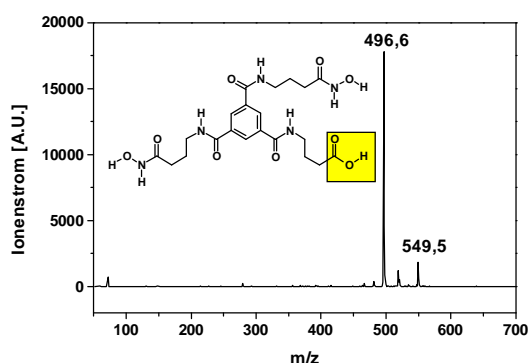


Abb. 3.7-6b Peak 2: Synthesenebenprodukt mit einer Carboxylgruppe. $M_L=495,6$ amu

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

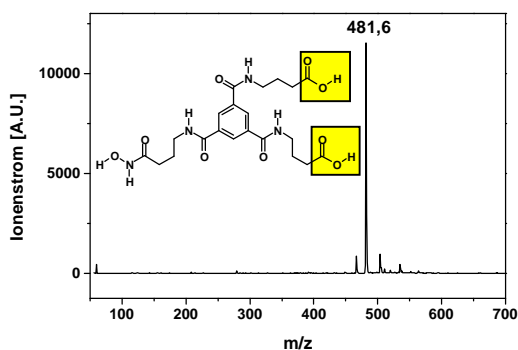


Abb. 3.7-6c Peak 3: Synthesenebenprodukt mit zwei Carboxylgruppen. $M_L=480,6$ amu

Abb. 3.7-6a-c Massenspektren der 3 Peaks aus dem Chromatogramm des ABS-BAMTPH Synthesegemisches. Die Carboxylgruppen der Nebenprodukte sind markiert.

Anhand der Molmasse kann der 1. Peak (Abb. 3.7-6a) als ABS-BAMTPH identifiziert werden. Die Verbindung in 2. Peak (Abb. 3.7-6b) wies ein Molgewicht von 495,6 amu auf, jene im 3. Peak (Abb. 3.7-6c) ein Molgewicht von 480,6 amu. In Abb. 3.7-6a und 3.7-6b trat jeweils noch ein Ion auf, das um 52,9 m/z schwerer als das Hauption war. Dabei kann es sich um einen Artefakt handeln, der durch Clusterbildung des Ions mit Lösemittelmolekülen zustande kommt.

Ausgehend von der Synthese von ABS-BAMTPH [26] (Abb. 3.7-7) können die Synthesenebenprodukte als Verbindungen identifiziert werden, bei denen eine bzw. zwei der Carboxylgruppen des Zwischenproduktes **3** nicht zu Hydroxamsäuregruppen umgesetzt wurden. Letzter Schritt in der Synthese von ABS-BAMTPH ist die Umsetzung des Esters **4** mit Hydroxylamin zum Endprodukt **5**. Wenn diese Reaktion nicht mit guter Ausbeute verläuft, bleibt nur teilweise umgesetztes Edukt **4** zurück, bei dem noch eine oder mehrere Estergruppen vorliegen. Durch die alkalische Hydroxylaminlösung werden diese dann hydrolysiert und reagieren zum Zwischenprodukt **3** zurück.

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

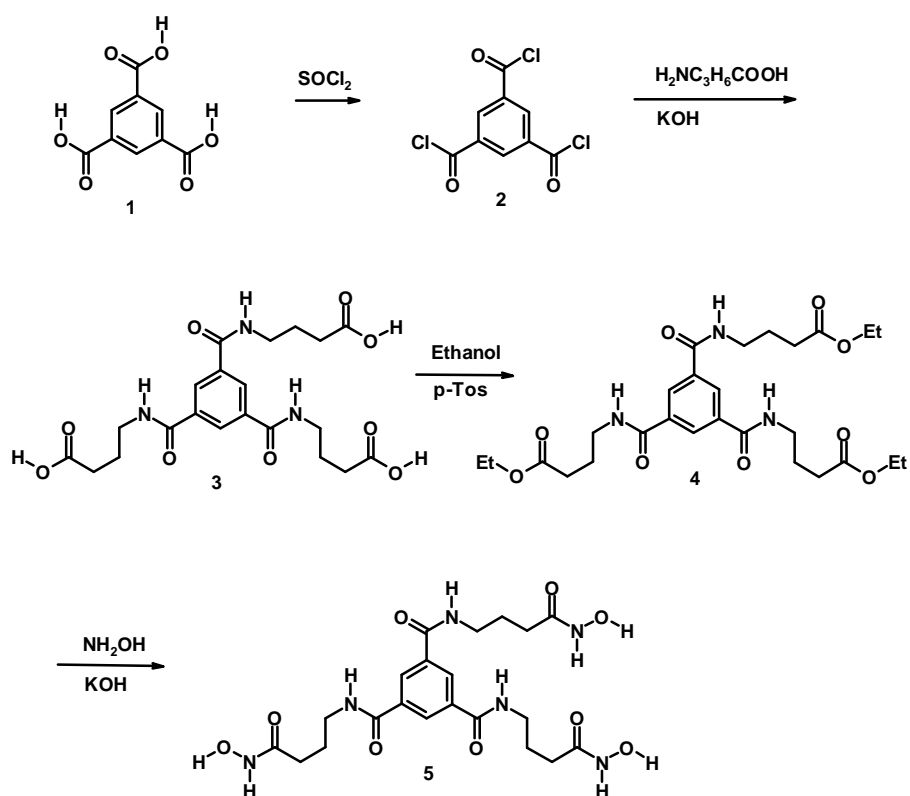


Abb. 3.7-7 Synthese von ABS-BAMTPH [nach 26]

3.8. Pyrinan

Mit Pyrinan wurde die umfangreichste Versuchsreihe dieser Arbeit durchgeführt. Der Grund dafür liegt in dem Auftreten vieler, gut detektierbarer Zersetzungsprodukte. An Pyrinan konnten alle Fragestellungen dieser Arbeit, Stabilität gegen Zersetzung, Identifizierung von Zersetzungsprodukten, Erkenntnisse über die stattfindenden Zersetzungsreaktionen, mögliche Wirksamkeit der Zersetzungsprodukte als Komplexbildner und Möglichkeiten zur Optimierung der Komplexbildnerstruktur untersucht werden.

3.8.1 Stabilität von Pyrinan in 30% H_2O_2

Abb.3.8-1 zeigt die Konzentration von Pyrinan in % der Ausgangskonzentration bei Lagerung des Komplexbildners in wässriger, 30 Gew.-% H_2O_2 -Lösung, der handelsüblichen Konzentration, bei 70°C . Es fällt zunächst der rasche Abfall der Konzentration zu Versuchsbeginn auf. Die Konzentration nahm bis auf $\sim 1\%$ ab, eine Restmenge Pyrinan blieb aber bis zum Versuchsende nach 10 Tagen nachweisbar. Ein Fit nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung, wie bei den Pyridinonen und bei Tiron, erschien bei Abb.3.8-1 und 3.8-2 wenig sinnvoll und wurde unterlassen. Die durchgezogene Linie stellt keine Ausgleichskurve da.

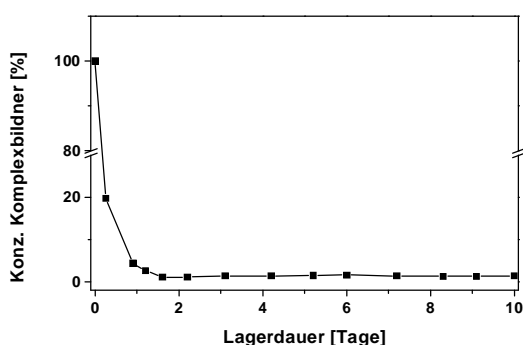


Abb. 3.8-1 Pyrinan bei 70°C in 30% H_2O_2 .

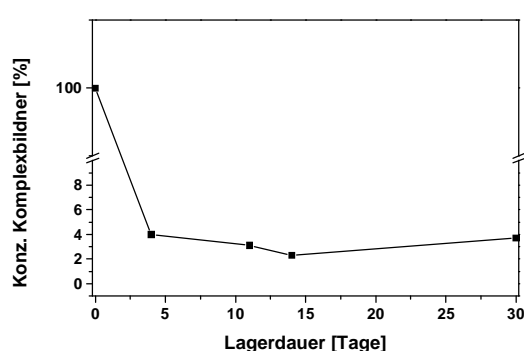


Abb. 3.8-2 Pyrinan bei RT in 30% H_2O_2

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

Versuch	Temperatur	Vol.-ppm	mM
Abb. 3.8-1	70° C	6767	12,37
Abb. 3.8-2	RT	6275	12,73

Tab. 3.8-1 Ausgangskonzentration Pyrinan in Abb.3.8-1 und 3.8-2

Dieser Befund resultierte ebenfalls, wenn die Versuche bei Raumtemperatur durchgeführt wurden (Abb. 3.8-2). Die Anfangskonzentration des Pyrinan entsprach jener des 70°C-Versuches. Auch wenn das größere Probenentnahmeintervall bei Raumtemperatur den scharfen Konzentrationsabfall zu Versuchsbeginn leider nicht zeigt, ist dennoch erkennbar, dass die Konzentration analog dem Verlauf des 70°C-Versuches abgenommen hat.

3.8.1.1 Zersetzungsprodukte des Pyrinans

Der Abbau des Pyrinan hatte zu der Entstehung von zahlreichen Zersetzungsprodukten geführt. Diese erschienen in den Chromatogrammen als zusätzliche Peaks, die mit dem Versuchsverlauf zunächst höher wurden und an Peakfläche zunahmen. Schließlich wurden diese Zersetzungsprodukte weiter abgebaut, ihre Peaks wurden kleiner. Abb. 3.8-3a zeigt das Chromatogramm von Pyrinan, gelöst in Wasser. Die verwendete Charge, des in unserer Arbeitsgruppe synthetisierten Komplexbildners, bestand aus Pyrinan, dem Peak bei 7 min. Retentionszeit, und einem Synthesenebenprodukt, das nach 2,3 min. eluierte. Die Abb. 3.8-3b bis 3.8-3d zeigen die Chromatogramme von Proben aus dem 70°C-Versuch.

Schon bei der Startprobe, die unmittelbar nach Auflösen des Pyrinans in H₂O₂, vor der Temperierung auf 70°C entnommen wurde, zeigten sich neue Peaks mit > 12 min. Retentionszeit. Diese nahmen rasch zu und veränderten ihre Anzahl und Retentionszeit. D. h. Pyrinan war die Ausgangsverbindung für eine ganze Reihe von Zersetzungsprodukten, die anscheinend in teils aufeinander folgenden Reaktionen gebildet wurden.

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

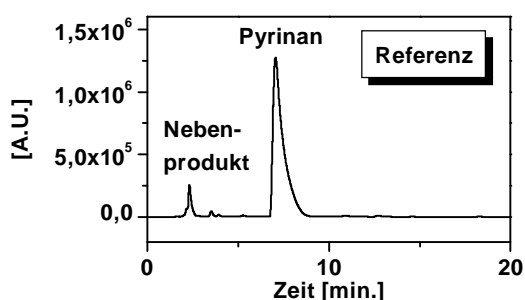


Abb. 3.8-3a Chromatogramm von Pyranin

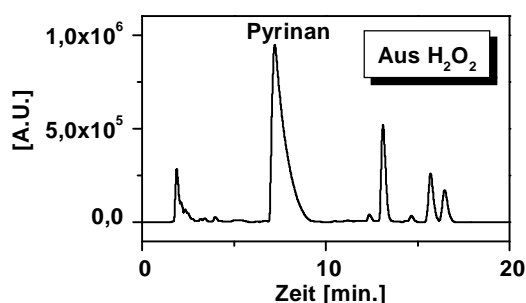


Abb. 3.8-3b Chromatogramm von Pyranin nach 0 h in 30% H_2O_2 bei 70°C

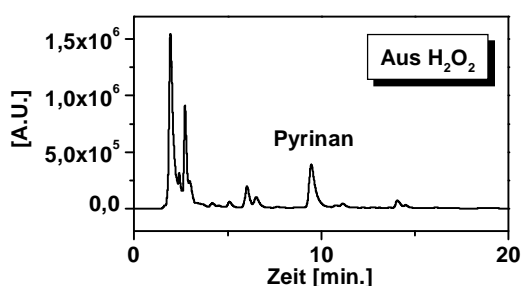


Abb. 3.8-3c Chromatogramm von Pyranin nach 6 h

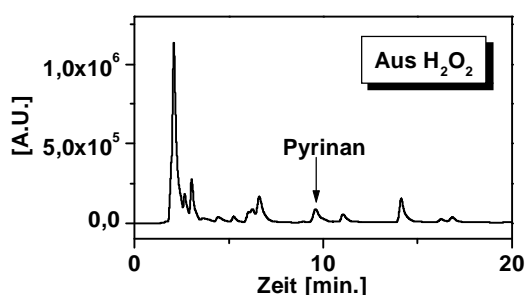


Abb. 3.8-3d Chromatogramm von Pyranin nach 21 h

Schon nach 6 Stunden waren mehr Zersetzungsprodukte als Pyranin anwesend. Zwar war die Konzentration der zunächst unbekannten Zersetzungsprodukte nicht quantitativ bestimmbar, dazu hätte es einer Referenzlösung bekannter Konzentration bedurft, die von einer unbekannten Substanz nicht vorhanden sein kann. Es ist aber aufgrund massenspektrometrische Befunde anzunehmen, dass die Zersetzungsprodukte dem Pyranin strukturell noch sehr ähnlich sind. Dann ist weiterhin anzunehmen, dass sich die Extinktionskoeffizienten dieser Zersetzungsprodukte ebenfalls nicht sehr stark von dem Extinktionskoeffizienten des Pyranin unterscheiden werden. In diesem Fall können die Peakflächen der Zersetzungsprodukte und des Pyranin miteinander verglichen werden. Der Quotient

Summe der Peakflächen der Zersetzungsprodukte / Peakfläche Pyranin

entwickelte sich für die gezeigten Chromatogramme wie folgt:

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

Abb. 3.8-3b	0 h Lagerdauer	0,42
Abb. 3.8-3c	6 h Lagerdauer	4,73
Abb. 3.8-3d	21 h Lagerdauer	16,12

Es lagen also schon nach 6 Stunden wesentlich mehr Zersetzungsprodukte als Pyrinan in der Versuchslösung vor.

Welche Wirkung könnten diese Zersetzungsprodukte auf den H_2O_2 -Gehalt gehabt haben? Wenn man sich nur auf Pyrinan beschränkt, dann verringert sich die Schutzfunktion des Komplexbildners mit abnehmender Konzentration. Ist der Komplexbildner aufgezehrt, dann steigt die Konzentration der freien Metallionen, es kommt zur Oberflächenkontamination (APM-Anwendung) und die katalytische Zersetzung des H_2O_2 [8, 16] nimmt zu (APM-Anwendung und H_2O_2 -Anwendung). Was aber, wenn die Zersetzungsprodukte des Pyrinans ebenfalls Komplexbildnereigenschaften haben? Ist die Pyrinankonzentration dann noch ein eindeutiger Indikator für die Badlebensdauer bzw. die Lagerfähigkeit der 30% H_2O_2 ?

3.8.2 Bestimmung des H_2O_2 -Gehaltes mit jodometrischer Titration

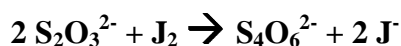
Es brauchte einen weiteren Parameter, um die Wirkung des Pyrinan in H_2O_2 zu beurteilen: die Konzentration des H_2O_2 selbst. Trat mit der erfolgten Zersetzung des Pyrinans eine katalytische Zersetzung des H_2O_2 ein oder nicht? Für den Fall des hier verwendeten, unter „normalen“ Chemielaborbedingungen synthetisierten Pyrinans, ist noch zu bedenken, dass der Komplexbildner Metallionen aus den verwendeten Chemikalien enthalten kann, die bei Zersetzung des Komplexbildners freigesetzt werden. Diese Metallionen kämen dann noch zu den zunächst maskierten Metallionen aus dem H_2O_2 hinzu. Die Zersetzung des H_2O_2 , einmal eingeleitet, würde dann in einer Rückkopplung immer weiter beschleunigt werden.

Zur Bestimmung der H_2O_2 -Konzentration wurde die jodometrische Titration eingesetzt. Bei dieser nach Lehrbuch [47] durchgeführten Redox Titration reagierte Jodid mit Wasserstoffperoxid:

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse



Das entstandene Jod wurde mit einer Natriumthiosulfat-Maßlösung zurücktitriert:



Der Gehalt H_2O_2 in mg/ml der beiden beschriebenen Stabilitätsversuche mit Pyrinan ist in Abb. 3.8-4 und 3.8-5 aufgetragen. Die Referenz war eine 30% H_2O_2 -Lösung ohne Pyrinanzusatz, die in einem gleichartigen Versuchsgefäß unter gleichen Bedingungen, wie die mit Komplexbildner versetzten H_2O_2 -Lösungen, gelagert wurde.

Bei dem 70°C-Versuch (Abb. 3.8-4) nahm die Wasserstoffperoxidkonzentration zu Beginn der Lagerung ab, blieb dann mindestens bis zum 11. Tag des Versuches konstant, und nahm dann wieder ab. In dem Bereich konstanter Konzentration vom 2.-11. Tag war bereits praktisch kein Pyrinan mehr in der Lösung vorhanden, aber noch eine größere Menge an Zersetzungsprodukten. Es hatte den Anschein, also ob diese die Lösung zunächst weiter stabilisierten. Schließlich reduzierte sich die Konzentration der Zersetzungsprodukte und das H_2O_2 wurde zunehmend zersetzt.

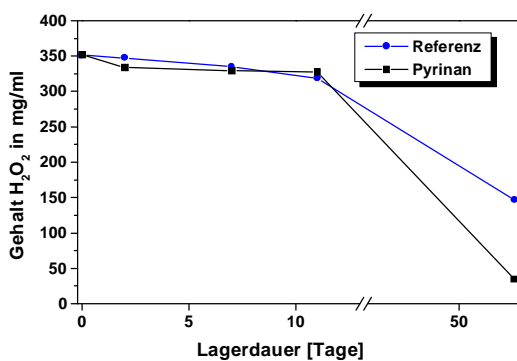


Abb. 3.8-4 H_2O_2 -Gehalt bei 70°C

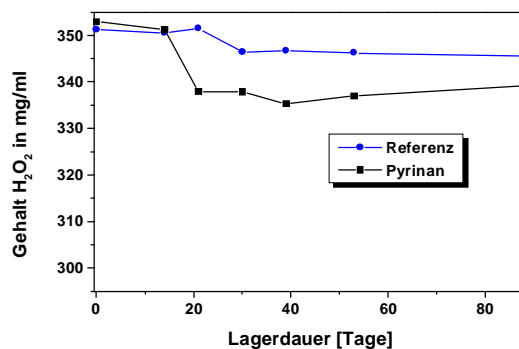


Abb. 3.8-5 H_2O_2 -Gehalt bei RT

Bei Raumtemperatur (Abb. 3.8-5) lief dieser Prozeß entsprechend langsamer ab. Nach 88 Tagen scheint der H_2O_2 -Gehalt noch durch die Zersetzungsprodukte stabilisiert worden zu sein. Der kontinuierliche Abbau hatte noch nicht eingesetzt.

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

Bei beiden Versuchen war zu beobachten, dass H_2O_2 ohne Pyrinan haltbarer war als mit Pyrinan. Dies kann mit einem Eintrag zusätzlicher Metallionen durch den Komplexbildner erklärt werden. Die Synthese war noch nicht auf VLSI-Reinheitsniveau. Gleiches trifft natürlich auch auf die anderen, in dieser Arbeit untersuchten, Komplexbildner zu. Für eine industrielle Anwendung von Komplexbildnern müssten diese entweder besser aufgereinigt oder aus VLSI-Grad Edukten hergestellt werden.

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

3.8.3 Untersuchung der Zersetzungsprodukte

Bei der Zersetzung von Pyrinan in 30% H_2O_2 traten eine Vielzahl, mehr als 20, neuer Verbindungen auf. Es soll nun versucht werden, diese Verbindungen zu identifizieren, um daraus die Reaktion(en) zu erkennen, die zur Zersetzung von Pyrinan führten. Es muss hier die einschränkende Bemerkung gemacht werden, dass diese Analyse keine reaktionskinetische Untersuchung im strengen Sinn ist. Übergangszustände und labile Zwischenprodukte, die nur in geringer Konzentration auftreten, hätten mit den durchgeführten Experimenten nicht detektiert werden können. Es ist deshalb möglich, dass die nachgewiesenen Verbindungen keine lückenlose Abfolge aller Reaktions-(zwischen)produkte darstellen. Aus diesem Grund beschränkt sich die vorgeschlagene Reaktionsfolge auf die Anfangsschritte der Pyrinanzersetzung. Je größer die strukturelle Ähnlichkeit der Zersetzungsprodukte mit Pyrinan ist, desto sicherer kann auf ihre Struktur und die die Strukturänderung bewirkende chemische Reaktion geschlossen werden. Die Interpretation konzentriert sich daher auf die mengenmäßig dominierenden Zersetzungsprodukte mit großer Molekülmasse.

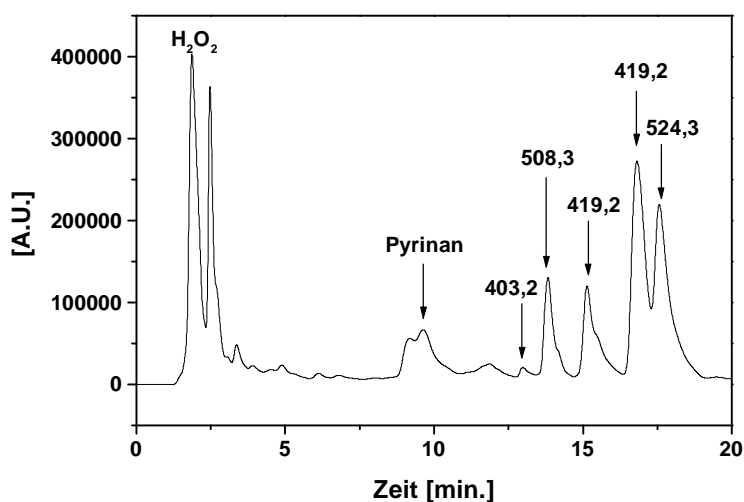


Abb. 3.8-6 Chromatogramm von Pyrinan, entnommen aus 30% H_2O_2 , Detektionswellenlänge 300 nm. Die Zersetzungsprodukte mit hoher Molmasse sind markiert. Die Masse 419,2 tritt in 2 Peaks auf, das deutet auf Isomere hin.

Es wurden HPLC-MS- und MS^2 -Analysen durchgeführt. Die beiden Methoden lieferten folgende Informationen.

3.8.3.1 Informationen aus HPLC-MS

- Die Molmasse der Verbindungen. Siehe Abb. 3.8-17a und 3.8-18b. Eine Probe von Pyrinan und seinen Zersetzungsprodukten aus der Lagerung in 30 % H_2O_2 wurde unter den gleichen chromatographischen Bedingungen, an einem anderen HPLC-Gerät, wie die Analysen mit UV/VIS-Detektor analysiert. Die Retentionszeit erlaubt eine Zuordnung der Peaks im TIC-Chromatogramm (Abb. 3.8-7) zu den Peaks im „normalen“ Chromatogramm (Abb. 3.8-6).

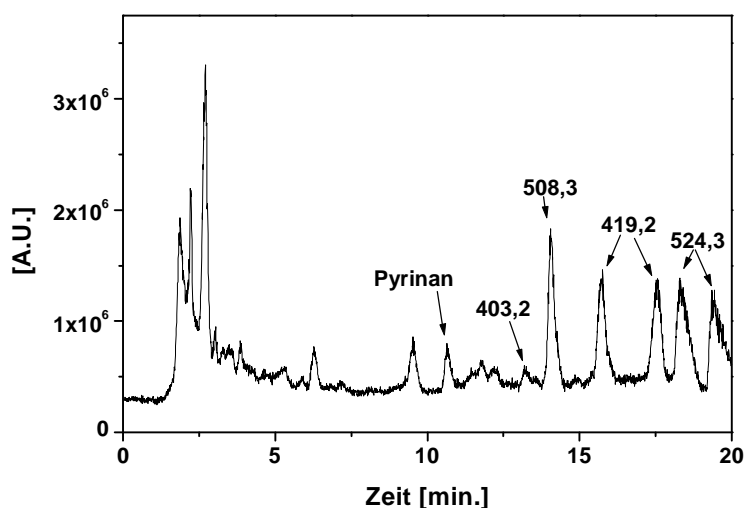


Abb. 3.8-7 TIC-Chromatogramm von Pyrinan, entnommen aus 30% H_2O_2 , Die dominierenden Zersetzungsprodukte sind mit ihrer Molmasse bezeichnet.

- Die Reihenfolge des Auftretens der Zersetzungsprodukte gibt Information über den Reaktionsablauf. In einem separaten Versuch wurde Pyrinan unter abgemilderten Bedingungen, in 10 % H_2O_2 , zuerst bei Raumtemperatur, dann bei 46°C, zersetzt. Die Reihenfolge des Auftretens der Zersetzungsprodukte konnte nun durch begleitende HPLC-MS-Messung in „Echtzeit“ beobachtet werden. Die Reihenfolge war:

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

Zeit	T	M _L	M _L	M _L	M _L	M _L	M _L	M _L	M _L
Start	RT	492,3	508,3						
52 min.	RT			524,3					
79 min.	46° C								
123 min.	46° C				540,3	387,2	403,2	419,2	
173 min.	46° C								298,2

Tab. 3.8-2 Reaktionszeit bis zum erstmaligen Auftreten eines Zersetzungsproduktes

Ferner sind Hinweise auf die chemischen Eigenschaften einer Verbindung, sofern sie Auswirkungen auf die Retentionszeit haben, aus dem Chromatogramm ableitbar.

- Von einer später eluierenden Verbindung kann vermutet werden, dass sie unpolarer ist als eine früher eluierende Verbindung vergleichbarer Masse. Es ist zu erwarten, dass ein Aminoxid weniger polar ist als ein Amin, weil das freie Elektronenpaar des Stickstoff eine kovalente Bindung mit dem Sauerstoff eingegangen ist und nicht mehr als Lewis-Base wirkt [48].
- Tritt die gleiche Molmasse bei mehr als einem Peak auf, dann deutet das auf Isomere hin. Alle Massen in der Reaktionsfolge in Abb. 3.8-16, mit Ausnahme des Pyrinan selber, traten in mehr als einem Peak auf.

3.8.3.2 Informationen aus MS²

- Zuordnung der Zersetzungsprodukte zu Pyrinan. Der Pyridylsubstituent bewirkte bei der gezielten Fragmentierung einen Masseverlust von 121 amu. Eine Verbindung, die dieses Fragmentmuster zeigte, muss diesen Substituenten enthalten. Diese Verbindung kann damit als Derivat von Pyrinan identifiziert werden. Beispiel in Abb. 3.8-8. und 3.8-9.
- Die Anzahl der aciden Protonen gibt Hinweise auf entsprechende funktionelle Gruppen wie -OH, -COOH, -NH. Die Anzahl acider Protonen wurde durch H/D-Austausch festgestellt [35 S. 104]. Die Probenlösung wurde dazu in einem Eppendorfreaktionsgefäß unter Vakuum zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in D₂O aufgenommen. Jedes ausgetauschte Proton bewirkte einen Massezuwachs um 1 amu. Beispiel in Abb. 3.8-9.

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

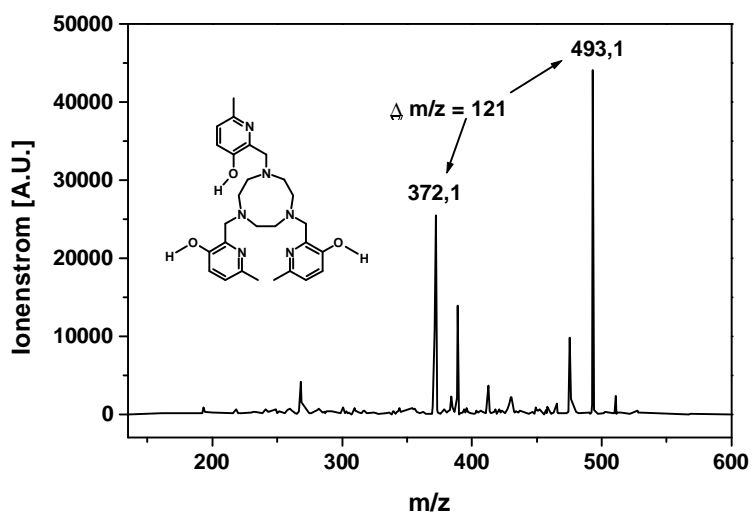


Abb. 3.8-8 MS^2 von Pyrinan. Die $m/z = 372,1$ ist durch Fragmentation an der C-N-Bindung von einem Pyridylsubstituenten entstanden. Die Massedifferenz von $m/z = 121$ wurde zur Zuordnung der Zersetzungsprodukte zur Ausgangsverbindung Pyrinan benutzt.

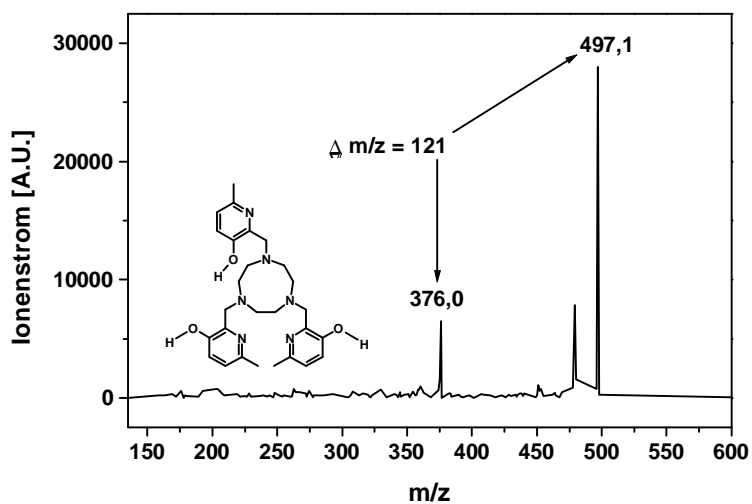


Abb. 3.8-9 MS^2 von Pyrinan, gelöst in D₂O. Das Fragmentationsmuster ist das Gleiche wie in Abb. 3.8-8, nur sind die m/z um 4 erhöht. Dies wird durch die 3 aciden, gegen D^+ ausgetauschten Protonen des Pyrinan bewirkt. Das 4. D^+ ist das die Ionisierung bewirkende, angelagerte Deuteron.

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

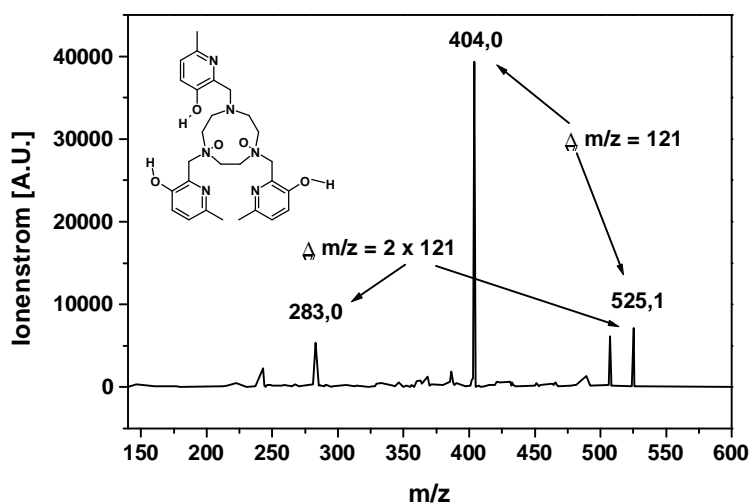


Abb. 3.8-10 MS^2 von $m/z = 525,1$, dem 2-fachen Aminoxid. Mit den Fragmenten $m/z = 404,0$ und $m/z = 283,0$ tritt die Massedifferenz von $m/z = 121$ doppelt auf. Die Verbindung ist folglich ein Derivat des Pyrinan das mindestens noch 2 Pyridylsubstituenten trägt.

3.8.3.3 Informationen aus HPLC-NMR

Die Firma Bruker Biospin GmbH erklärte sich freundlicherweise bereit, das Gemisch von Pyrinan, und seinen Zersetzungsprodukten, mit einer HPLC-NMR-Anlage zu untersuchen.

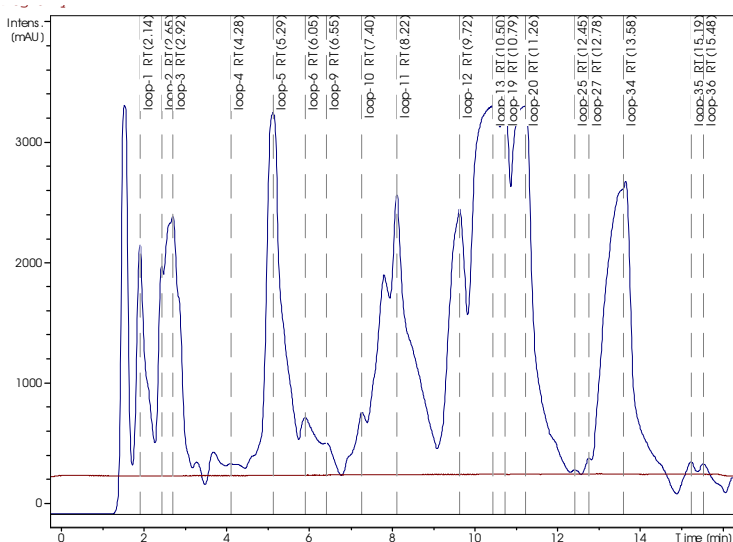


Abb. 3.8-11 Chromatogramm von Pyrinan und Zersetzungsprodukten aus 30% H_2O_2 [49]

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

Als Probe diente die gleiche Versuchslösung von Pyrinan in 30 % H_2O_2 , an der die HPLC-MS und die MS^2 -Untersuchungen vorgenommen wurden. Bei -22°C konnte die Lösung monatelang konserviert werden, ohne dass sich ihre Zusammensetzung qualitativ änderte. Die Trennung wurde auf einer HPLC-Anlage der Firma Bruker mit einem D_2O /Acetonitril/Ameisensäure-Gradienten auf einer Altima RP18-Umkehrphasentrennsäule, Länge 150 mm, Durchmesser 4,6 mm, Partikelgröße $5\mu\text{m}$, durchgeführt. Es musste die vorhandene HPLC-Apparatur und Trennsäule benutzt werden, weil für die NMR-Messungen deuterierte Lösemittel benötigt werden. Das Chromatogramm in Abb. 3.8-11 unterscheidet sich deshalb von den anderen Chromatogrammen von Pyrinan. Über einen gleichfalls direkt mit der HPLC-Anlage gekoppelten ESI-MS-Detektor konnten die Peaks im Chromatogramm anhand ihrer m/z den Peaks in den eigenen Chromatogrammen zugeordnet werden. Die Massenzunahme der Verbindungen durch H/D-Austausch zeigte sich aufgrund der deuterierten Lösemittel gut. Die Resultate der eigenen H/D-Austauschexperimente konnten bestätigt werden.

Potenziell ist die HPLC-NMR-Kopplung eine sehr leistungsfähige Methode, die einen direkten Strukturbeweis liefern kann [50]. Leider gelang auch mit den D_2O /Acetonitril/Ameisensäure-Gradienten keine vollständige Trennung der Zersetzungsprodukte. Die gestrichelten Linien im Chromatogramm in Abb. 3.8-11 bezeichnen die Punkte der Fraktionenentnahme für die NMR. Es konnten keine reinen Peaks analysiert werden, sondern nur Mischungen von 2 oder mehreren Zersetzungsprodukten. Das machte die Interpretation der NMR-Spektren schwierig. Eine eindeutige Interpretation war nicht möglich. Die HPLC-NMR lieferte deshalb kein Mehr an Informationen gegenüber der HPLC-MS und der MS^2 . Aus den HPLC-NMR-Resultaten konnte geschlossen werden, dass

- Am Pyridylsubstituenten keine Reaktion stattfindet.
- Am Triazacyclononanring eine Reaktion stattfindet, die zur Tieffeldverschiebung des Signals der Protonen führt. Die Einführung eines Heteroatoms, wie bei der Bildung des Aminoxides, könnte die Tieffeldverschiebung erklären.

Leider konnte die HPLC-NMR in diesem Fall nicht die in sie gesetzten Hoffnungen erfüllen. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass die HPLC-NMR-Kopplung, wie die anderen

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

in dieser Arbeit benutzten Methoden, kommerziell erhältlich ist und eine potentiell leistungsfähige Erweiterung der Trennmethode HPLC darstellt. Bei der Bearbeitung von mit der Pyrinanzersetzung vergleichbaren Fragestellungen sollte der Einsatz der HPLC-NMR in jedem Fall in Betracht gezogen werden.

3.8.4 Mögliche Zersetzungsreaktionen des Pyrinan

Aus den Einzelinformationen der Messmethoden wurde ein „Steckbrief“ für jedes Zersetzungsprodukt erstellt. Anschließend wurde in der präparativ-organischen Literatur nach den Eigenschaften der funktionellen Gruppen von Pyrinan gesucht. Gefunden wurden 3 Reaktionen, die alle an tertiären Aminen ablaufen können. Die 3 Aminfunktionen des Triazacyclononangrundgerüsts sind als der für die Zersetzung anfällige Bereich des Pyrinans zu betrachten. Die hier vorgeschlagene Reaktionsfolge basiert auf diesen Reaktionen, 2 dieser Reaktionen wurden explizit beschrieben in der Literatur gefunden. Durch Anwendung dieser Reaktionen auf Pyrinan ergaben sich eine Reihe von möglichen Zersetzungsprodukten. Auf jede dieser vorgeschlagenen Strukturen passt ein Steckbrief.

3.8.4.1 Zersetzungsreaktionen des Pyrinan in 30% H₂O₂

- **Reaktion 1:** Bildung von tert-Aminoxiden [51, 52 S. 1200]. Reaktionsbedingung (für N-methylmorpholin): 30% H₂O₂, 75°C, 24 Stunden Reaktionszeit, 85-89% Ausbeute. Die Reaktion kann als nukleophile Verdrängung des Hydroxylions aus dem H₂O₂ durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffs betrachtet werden.

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

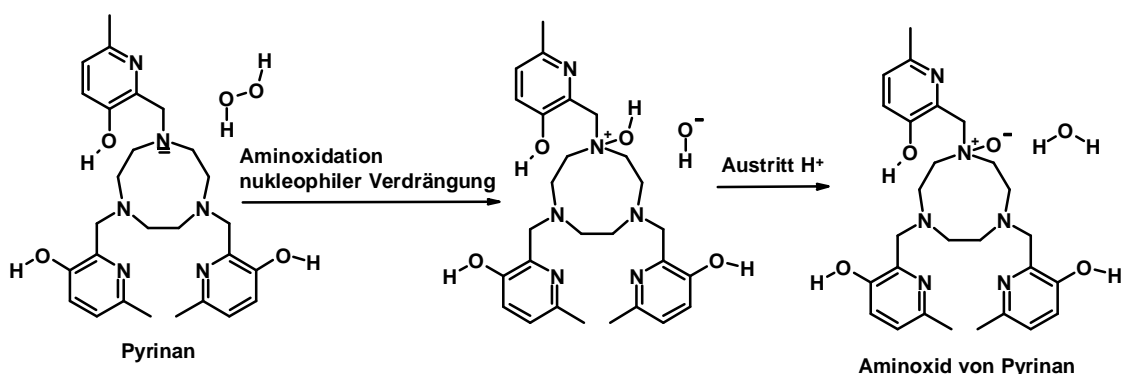


Abb. 3.8-12 Reaktion 1: Oxidation des tertiären Amins Pyrinan zum tert.-Aminoxid

- Reaktion 2:** Die Meisenheimer-Umlagerung [52 S. 1102]. Ein Aminoxid lagert sich zu einem substituierten, N,N,O-Trialkylhydroxylamin um. Allyl- und Benzylsubstituenten sind besonders anfällig für diese Umlagerung, weil sie den ionischen Übergangszustand stabilisieren. Der wandernde Hydroxypyridylsubstituent kann als das Pyridinanalogon des Benzyls betrachtet werden. Die Molmasse ändert sich nicht bei der Umlagerung. Die Folge sind Isomere gleicher Molmasse, aber möglicherweise unterschiedlichen chromatographischen Verhaltens. Isomere wurden bei allen m/z außer Pyrinan beobachtet (Abb. 3.8-17a und 3.8-17b).

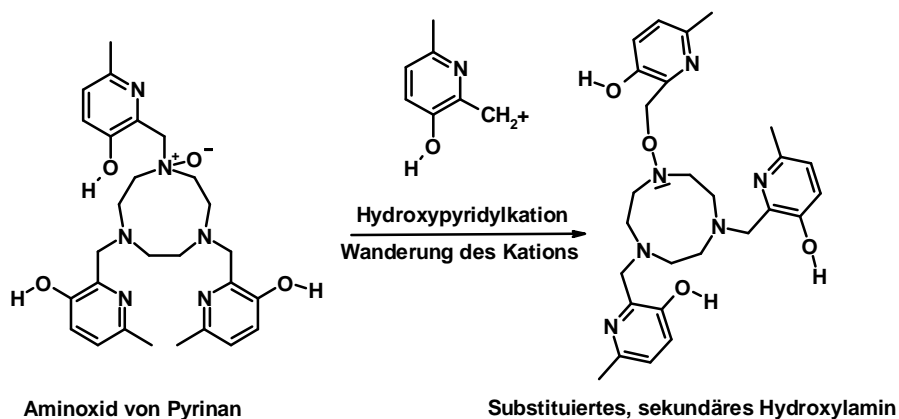


Abb. 3.8-13 Reaktion 2: Die Meisenheimer-Umlagerung. Umwandlung eines tert.-Aminoxids in ein N,N,O-Trialkylhydroxylamin.

- Reaktion 3:** Es wird eine Reaktion gesucht, die das N,N,O-Trialkylhydroxylamin in ein Dialkylhydroxylamin umwandelt. Der Pyridylsubstituent wird dabei vom Komplexbildner abgetrennt. Eine Reaktion mit diesem Ergebnis wird benötigt, um

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

die Zersetzungsprodukte mit den Molmassen 403,2 und 419,2 amu zu erklären. In der Literatur finden sich Hinweise, dass die N,N,O-Trialkylhydroxylamine durch Säuren in N,N-Dialkylhydroxylamine und in sekundäre Amine hydrolysiert werden [53, 54, 55]. Ob pH 6 für diese Hydrolyse ausreicht, ist aus der Literatur nicht ersichtlich. Das Hydrolyseprodukt Dialkylhydroxylamin wäre das benötigte Reaktionsprodukt, das sekundäre Amin würde in der Versuchslösung durch das H_2O_2 zum Dialkylhydroxylamin umgesetzt. Alternativ kann eine erneute Oxidation des N,N,O-Trialkylhydroxylamins, das durch die Meisenheimer-Umlagerung entstanden ist und wieder ein freies, nukleophiles Elektronenpaar am Stickstoff aufweist, vorgeschlagen werden. Die Reaktion ist in Analogie zur Oxidation eines sekundären Amins durch H_2O_2 formuliert. Ein Zersetzungsprodukt mit der Masse 155,2 des postulierten Hydroxylperoxides konnte detektiert werden.

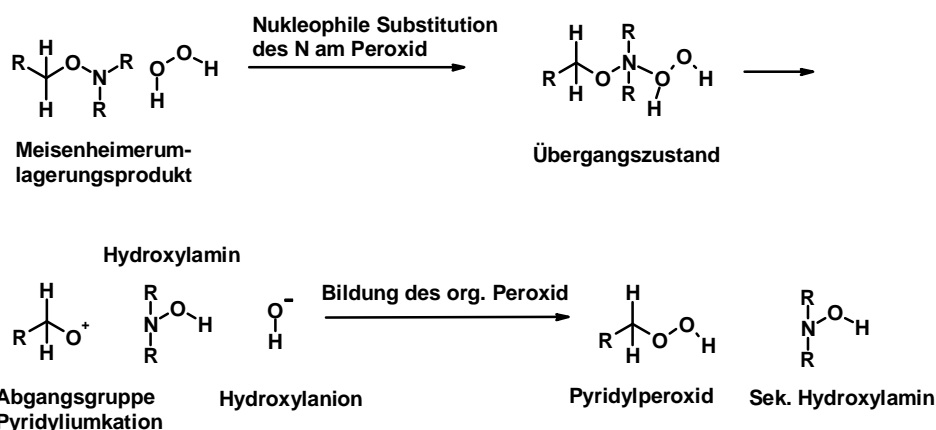


Abb. 3.8-14 Vorschlag für Reaktion 3

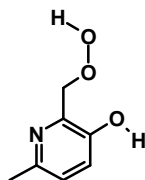


Abb. 3.8-15 Hydroxypyridylperoxid, Masse 155,2, das 2. Produkt der Reaktion 3 neben dem sekundären Hydroxylamin

Reaktionen am Pyridyl-Stickstoff wurden nicht erwogen, da die MS^2 -Ergebnisse keine Reaktion am Pyridylsubstituenten erkennen ließen, die mit einer Masseänderung

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

verbunden war. Die unveränderte Masse des Pyridylsubstituenten schließt auch Reaktionen an der Hydroxylgruppe oder am Pyridylring selber aus.

Ein weiteres Indiz für die vorgeschlagene Reaktionsfolge ist die Anzahl von genau 3 Reaktionsstufen. Die gesuchte Reaktion kann anscheinend nur an 3 Stellen ablaufen und führt zur Einführung von Sauerstoff. Pyninan enthält genau 3 Amingruppen. Eine radikalische Substitution durch $\text{OH}\bullet$, welches aus H_2O_2 entstehen kann und einen Massenzuwachs um 16 amu bewirken würde, hätte die 6 CH_2 -Gruppen des Triazacyclononans, die CH_2 -Gruppe, die den Pyridylsubstituenten mit dem Amin-Stickstoff verbindet, und die 2 CH -Gruppen in dem Pyridylring als mögliche Reaktionszentren für eine radikalische Substitution. In diesem Fall hätten noch schwerere Zersetzungsprodukte, als das Zersetzungsprodukt mit der Masse von 540,3 amu, beobachtet werden müssen.

Angewendet auf Pyninan läßt sich mit den 3 Reaktionen folgende Reaktionsfolge aufstellen. Da 3 äquivalente Stickstoffatome vorhanden sind, können die Reaktionen mehrfach erfolgen. Es sind auch verschiedene Reaktionsstufen im gleichen Molekül denkbar. Alle Massen der hier aufgeführten Reaktionsprodukte wurden mit HPLC-MS detektiert. Die Reihenfolge des Auftretens der Zersetzungsprodukte ist berücksichtigt. Mit MS^2 wurden die Verbindungen als Derivate des Pyninans erkannt. Als Indiz diene das Auftreten einer Massedifferenz von $m/z = 121$ zwischen den Fragmenten der Verbindung. Die Summenformeln sind aus den vorgeschlagenen Molekülen abgeleitet. Sie sind nicht das Ergebnis einer Elementaranalyse.

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

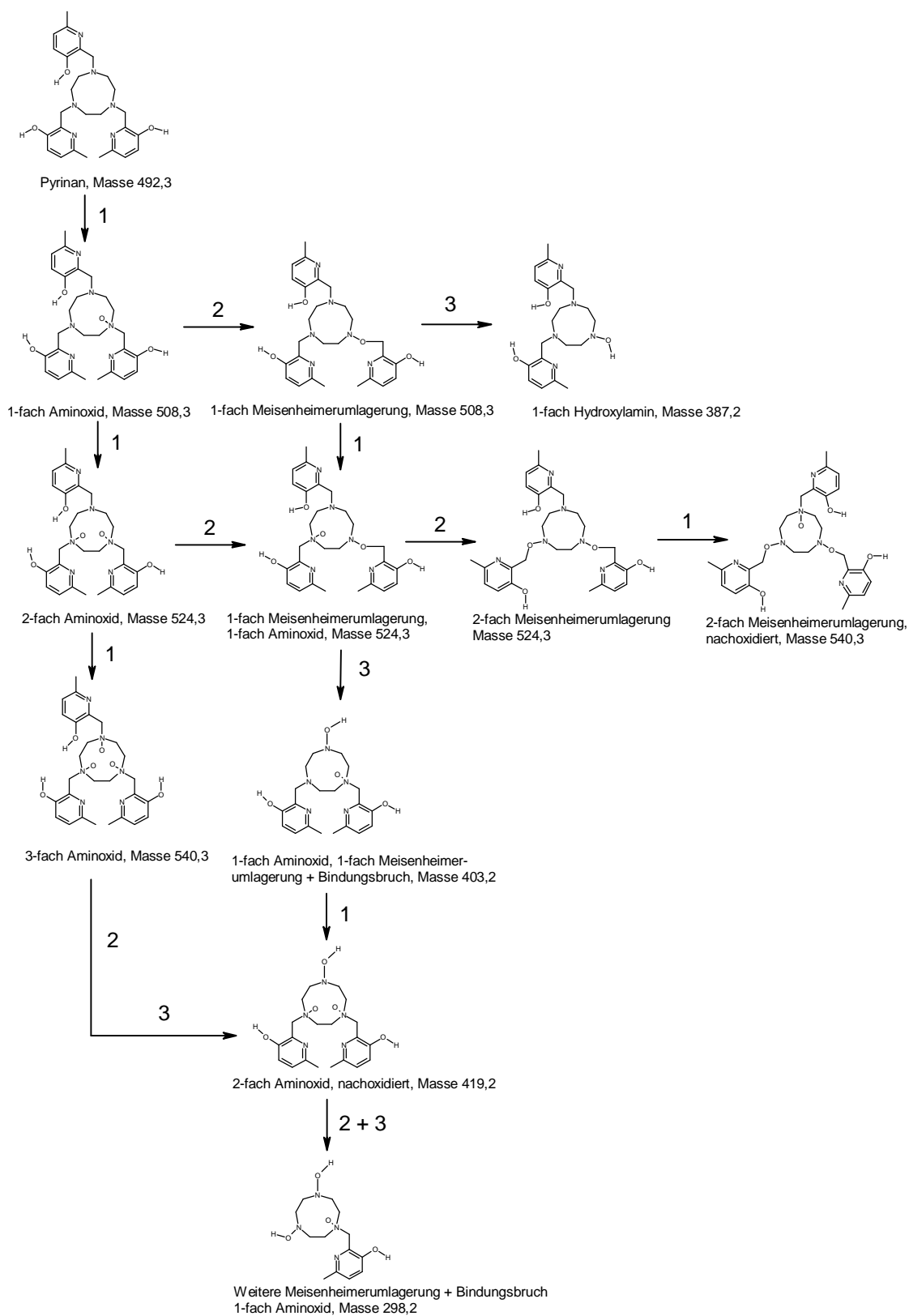


Abb. 3.8-16 Vorschlag für die Anfangsschritte in der oxidativen Zersetzung von Pyrinan in 30% H_2O_2 . Formalladungen sind der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

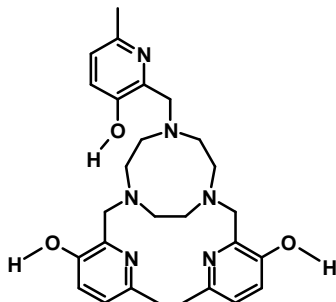
3.8.4.2 Gegenüberstellung der möglichen Zersetzungsprodukte des Pyrinans mit den Informationen aus HPLC-MS und MS²

Pyrinan

Molmasse : 492,3

Formel : $C_{27}H_{36}N_6O_3$

Acide Protonen : 3

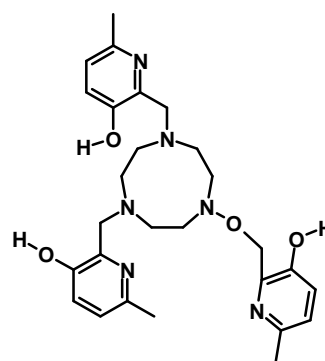
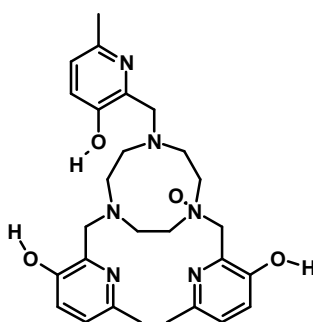


1-fach Aminoxid

Molmasse : 508,3

Formel : $C_{27}H_{36}N_6O_4$

Acide Protonen : 3



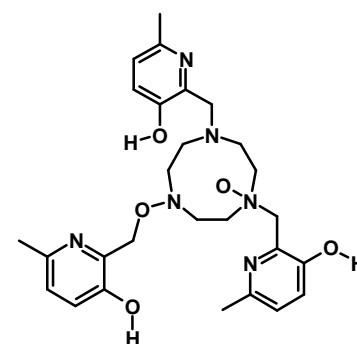
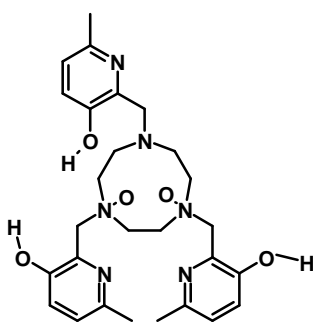
Nach Meisenheimer-Umlagerung

2-fach Aminoxid

Molmasse : 524,3

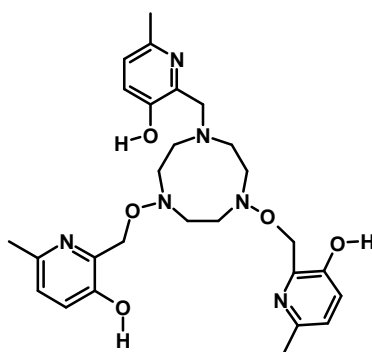
Formel : $C_{27}H_{36}N_6O_5$

Acide Protonen : 3



Nach Meisenheimer-Umlagerung

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse



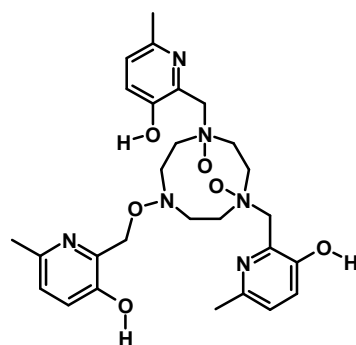
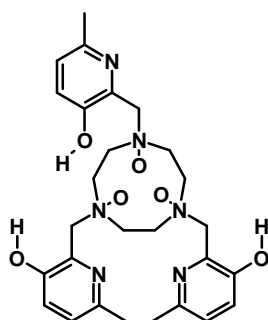
2 x Meisenheimer-Umlagerung

3-fach Aminoxid

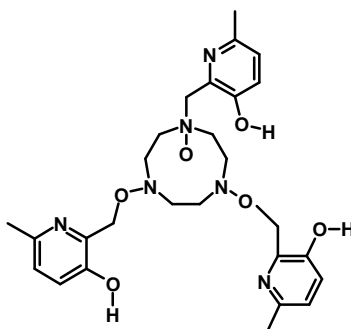
Molmasse : 540,3

Formel : $C_{27}H_{36}N_6O_6$

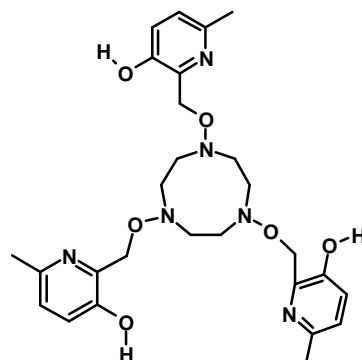
Acide Protonen : 3



Nach Meisenheimer-Umlagerung



2 x Meisenheimer-Umlagerung



3 x Meisenheimer-Umlagerung

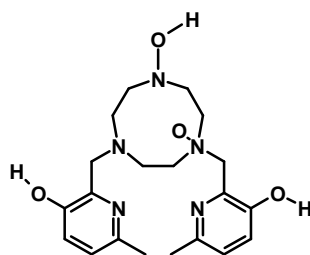
2-fach Aminoxid nach

Reaktion 3

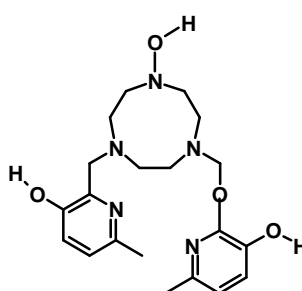
Molmasse : 403,2

Formel : $C_{20}H_{29}N_5O_4$

Acide Protonen : 3



Hydroxylamin



Nach Meisenheimer-Umlagerung

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

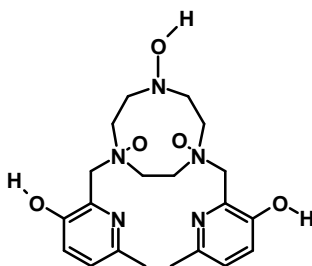
3-fach Aminoxid nach

Reaktion 3

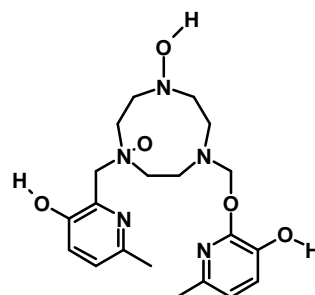
Molmasse : 419,2

Formel : $C_{20}H_{29}N_5O_5$

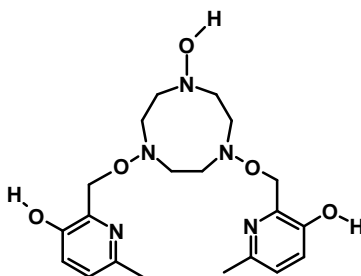
Acide Protonen : 3



Hydroxylamin



Nach Meisenheimer-Umlagerung



2 x Meisenheimer-Umlagerung

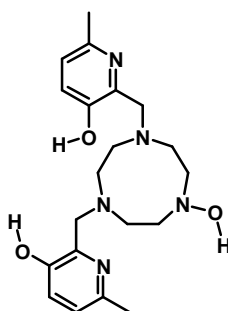
1-fach Aminoxid nach

Reaktion 3

Molmasse : 387,2

Formel : $C_{20}H_{29}N_5O_3$

Acide Protonen : 3



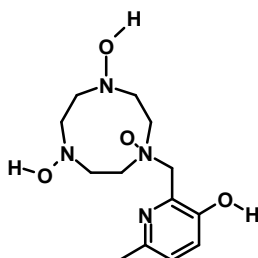
3-fach Aminoxid nach

2 x Reaktion 3

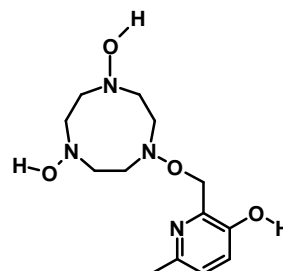
Molmasse : 298,2

Formel : $C_{13}H_{22}N_4O_4$

Acide Protonen : 3



Aminoxid



Nach Meisenheimer-Umlagerung

Tab. 3.8-3 Auflistung aller möglichen Zersetzungsprodukte. Formalladungen sind der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in Abb. 3.8-16 nicht alle Isomere vor/nach der Meisenheimer-Umlagerung dargestellt. In der Auflistung in Tab. 3.8-3 sind alle Isomere aufgeführt.

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

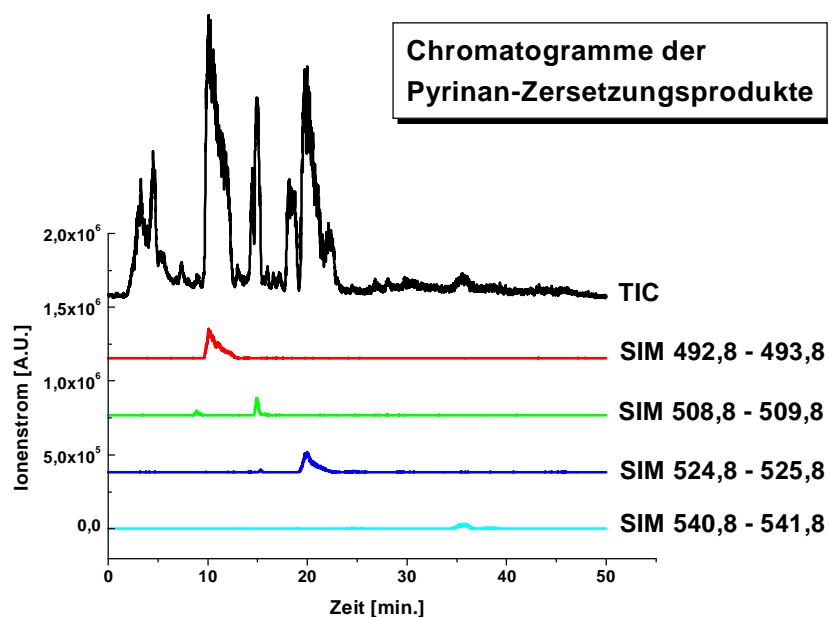


Abb. 3.8-17a SIM-Chromatogramme von Pyrinan, mit der Molmasse 492,3, und den Zersetzungsprodukten mit den Molmassen 508,3, 524,3 und 540,3. Das oberste Chromatogramm ist ein TIC-Chromatogramm.

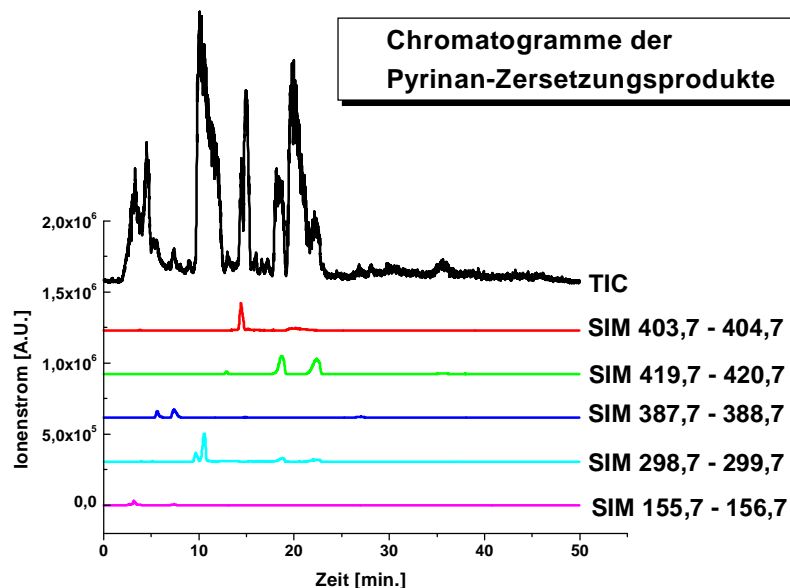


Abb. 3.8-17b SIM-Chromatogramme der Zersetzungsprodukte mit den Molmassen 403,2, 419,2, 387,2, 298,2 und 155,2. Das oberste Chromatogramm ist ein TIC-Chromatogramm.

In Abb. 3.8-17a und 3.8-17b sind die Chromatogramme der Massen aus den Steckbriefen dargestellt. Jede diskutierte Masse ist als SIM-Chromatogramm

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

dargestellt. Das TIC-Chromatogramm, das oberste Chromatogramm in jeder der beiden Abbildungen, zeigt alle Ionen, nicht nur die diskutierten Massen, als Gesamtsignal an. Die Vielzahl der kleineren Peaks im TIC-Chromatogramm zeigt die Komplexität des Gemisches der Zersetzungsprodukte. Der Gradient für die chromatographische Trennung in Abb. 3.8-17 wurde in seiner Elutionskraft gesteigert, um auch das 3-fach Aminoxid zu eluieren. Daher betrug die Messdauer in Abb. 3.8-17 50 min. gegenüber 20 min., wie in den anderen gezeigten Chromatogrammen von Pyrinan. Die ersten 20 min. beider Gradienten sind aber identisch, siehe Anhang Tab. 6.3-7.

4. Diskussion

Die vorliegende Arbeit sollte untersuchen, ob mit der Hochdruckflüssigkeitschromatographie Informationen über die Stabilität und die Zersetzungsreaktion(en) von organischen Komplexbildnern in Reinigungslösungen für Halbleiteroberflächen erhalten werden können.

4.1 HPLC-Untersuchungen

Die Arbeit konnte vollständig mit den vorhandenen HPLC-Anlagen und Standardlaborgeräten wie Pipetten, Reaktionsgefäßen, Kühlschränken, durchgeführt werden. Spezialanfertigungen von z.B. Probenentnahmeeinrichtungen oder Reaktoren für Zersetzungsreaktionen waren nicht erforderlich. Die Analysen können in jedem chemischen Labor reproduziert werden. Auch ein Einsatz in der industriellen Anwendung ist denkbar. Die HPLC-Messungen sind allerdings, bedingt durch die Probennahme, ein diskontinuierliches Analysenverfahren. Für die Prozesskontrolle ist diese Methode damit weniger geeignet. Wohl aber zur Analyse und Fehlersuche von Reinigungsbädern in der Fertigung.

Für jeden Komplexbildner müssen die chromatographischen Trennbedingungen in Vorversuchen ermittelt werden. Strukturell ähnliche Verbindungen wie DEHP, PMHP, PCMHP-3; BCMHP konnten unter identischen Trennbedingungen chromatographiert werden (siehe Tab. 6.3-2 im Anhang). Bei diesen Vorversuchen müssen die Anforderungen der Massenspektrometrie mit berücksichtigt werden. Lösemittel wie Acetonitril und Säuren wie Trifluoressigsäure, beide für HPLC-UV/VIS oft verwendet, sind zu vermeiden, da sie den Elektrospray-Ionisationsprozess stören. Die Trennbedingungen der HPLC legten umgekehrt die Bedingungen für die ESI-MS fest. Der allen Trennungen gemeinsame saure Eluent bedingte die Messung im ESI+-Modus. Anionen werden in dem sauren Eluenten nur in geringen Konzentrationen vorliegen. Dies war nicht von Nachteil, da ESI+ für organische Moleküle im Allgemeinen bessere Resultate liefert als ESI- [45]. Stickstoffhaltige Verbindungen sind aufgrund der

4 Diskussion

Protonenaffinität des Stickstoffs aus saurem Eluenten gut im ESI+-Modus zu ionisieren [38]. Alle untersuchten Komplexbildner, außer Tiron, enthielten Stickstoff. Der störende Einfluss der Sulfoniumgruppe in ESEHP auf die Ionisation im ESI+-Modus kann mit der leichten Deprotonierbarkeit derselben erklärt werden. Die positive Ladung des am Stickstoff angelagerten H^+ zur Ionisation wird dadurch kompensiert.

Die schlechte Ionisierbarkeit von DEHP (Alkylsubstituent) bleibt unverständlich.

Insgesamt sind die HPLC-Trennbedingungen und die ESI-Bedingungen ein Kompromiss aus den teilweise konträren Anforderungen beider Methoden [46].

Für jeden Komplexbildner wurden zuerst die Versuche mit HPLC-UV/VIS-Detektion durchgeführt. Der UV/VIS-Detektor ist weniger störanfällig als die ESI-Ionenquelle. Eine Substanz kann nur dann der Detektion entgehen, wenn ihr Extinktionskoeffizient sehr klein ist. Aus den HPLC-UV/VIS-Messungen war somit am zuverlässigsten ersichtlich, ob Zersetzungsprodukte auftraten oder nicht. Die Quantifizierung der HPLC-UV/VIS-Messungen erfolgte durch externe Kalibration mittels einer Stammlösung des jeweiligen Komplexbildners. Einpunktkalibration und Kalibrationsreihe kamen gleichermaßen zur Verwendung. Die Einpunktkalibration ist zeit- und chemikaliensparend. Sie bietet sich bei der Messung von wenigen Proben des gleichen Komplexbildners an. Sie hat den Nachteil, dass die Konzentration der Proben abschätzbar sein muss, damit die Referenz in den gleichen Konzentrationsbereich gebracht werden kann. Zu große Konzentrationsunterschiede zwischen Referenz und Probe können zu Ungenauigkeiten führen, da kein Detektor ein exakt lineares Ansprechverhalten über einen größeren Konzentrationsbereich hat.

Die Quantifizierung mittels Kalibrationsreihe ist aufwendiger, aber weniger störanfällig. Mittels der Probenkonservierung können aber genügend Proben für eine Messreihe angesammelt werden, die den Mehraufwand relativieren. Die Versuchsplanung sollte so ausgelegt werden, dass viele Proben von einem Komplexbildner anfallen. Dann ist diese Quantifizierungsart zu bevorzugen.

Beide Kalibrationsmethoden können mit einer Kontrolle der Peakresponse (Abb. 3.2-4a und 3.2-4b Abschnitt Kalibration und Validierung) gegen einen systematischen Fehler wie das Verderben der Stammlösungen oder Trift des Detektors abgesichert werden.

4 Diskussion

4.1.1 HPLC-MS-Untersuchungen

Es erwies sich als günstiger, die Lagerungs-Experimente für die HPLC-MS-Messungen getrennt von jenen für die HPLC-UV/VIS-Messungen durchzuführen. Die Proben für die HPLC-UV/VIS-Messungen mussten um den Faktor 10-20 verdünnt werden, um den linearen Bereich des UV/VIS-Detektors nicht zu verlassen. Bei einem schwachen Signal im MS-Detektor konnte die Probenmenge nicht gesteigert werden. Bei reinen HPLC-MS-Experimenten war es hingegen möglich, das Verdünnen der Proben zu unterlassen und zusätzlich das injizierte Probenvolumen zu erhöhen. Für Verbindungen mit schwacher Ionisation konnte so das Signal/Rausch-Verhältnis verbessert werden. Die meisten HPLC-MS-Messungen wurden an einer reinen HPLC-MS-Anlage, ohne UV/VIS-Detektor, durchgeführt (Anlage 3 im Anhang). Die Vergleichbarkeit der Messungen ist durch die identischen chromatographischen Bedingungen auf den beiden benutzten HPLC-Anlagen gegeben. Für die HPLC-MS-Untersuchung war es vorteilhaft, wenn die einzelnen Zersetzungsprodukte in ähnlicher Konzentration vorliegen. Dies ist durch Probenentnahme zu einem geeigneten Zeitpunkt anzustreben. Die Konzentration von Folgeprodukten der primären Zersetzungsprodukte sollte genügend angestiegen sein, um gut messbar zu sein. Die verbleibende Konzentration der zuerst auftretenden Zersetzungsprodukte war dann immer noch ausreichend. Eine messbare Restkonzentration des Komplexbildners sollte in jedem Fall erhalten bleiben. Sie kann als interner Standard dienen. An dem Signal des Komplexbildners, dessen Molmasse bekannt war, konnte der Ionisationsprozess kontrolliert werden. Ein Beispiel. Bei Pyrinan dominierte das doppelt geladene Molekülion $[\text{MH}_2]^{2+}$ mit $m/z = 247,2$ das Massenspektrum. Das erwartete, einfach geladene Ion $[\text{MH}]^{1+}$ mit $m/z = 493,2$ war dagegen schwächer. Die Bildung doppelt geladener Ionen dominierte ebenfalls bei den Zersetzungsprodukten von Pyrinan. Die Kenntnis dieses Effektes, anhand des Massenspektrums von Pyrinan, vereinfachte so die Interpretation der Massenspektren der Zersetzungsprodukte.

4 Diskussion

4.1.2 MS²-Untersuchungen

Waren Zersetzungsprodukte aufgetreten und konnte deren Masse bestimmt werden, wurden mit MS² Strukturinformationen gesammelt. Für die Nanospray-ESI-MS Versuche wurde die unverdünnte Probenlösung verwendet. Eine vorherige Trennung war nicht nötig, weil mit der Ionenfalle die gewünschte Masse isoliert werden konnte. Die direkte Verwendung von Probenlösung hatte außerdem den Vorteil einer hohen Analytkonzentration. Der MS²-Modus der Ionenfalle arbeitete dann besser. Ein schwaches Signal, bedingt durch mäßiges Ionisationsverhalten, konnte so teilweise kompensiert werden. Bei der Untersuchung der Pyridinonzersetzungsprodukte zeigte sich diese Konzentrationsabhängigkeit. Das Zersetzungsprodukt der Pyridinone trat nur in geringer Konzentration auf, siehe Abb. 3.5-10. Das Pyridinon selbst konnte aus der Probenlösung mit MS² detektiert werden. Auch sein Fragmentmuster war messbar. Von dem um 4 amu schwereren Zersetzungsprodukt hingegen war kein zweidimensionales Massenspektrum messbar. Das Signal war zu schwach und unbeständig.

4.2 Untersuchte Komplexbildner

4.2.1 Die Pyridinone

Von den Pyridinonen lag eine größere Anzahl von Derivaten vor, die sich durch den Substituenten am Stickstoff unterschieden. Drei Versuchsreihen wurden für die unterschiedlich substituierten Pyridinone nach einer ersten Arbeitshypothese entworfen. Diese waren:

a.) Vorgeben von Teilschritten der Oxidation:

Vergleich von Hydroxyl- und Carboxypyridinonen mit den Alkylpyridinonen. Diese müssten schneller oxidiert werden als die Alkylpyridinone, weil Teilschritte der Oxidation schon vorweggenommen sind.

4 Diskussion

b.) Anfügen einer nicht-Kohlenstoffgruppe am Ende des Substituenten:

Das Sulfoniumpyridinon ESEHP. Läuft die Oxidation langsamer an, wenn das Ende der Alkylkette nicht direkt angegriffen werden kann?

c.) Verlängerung der Kohlenstoffkette am Substituenten:

Untersuchung von Alkyl- und Carboxylpyridinonen mit 2 bis 5 Methylengruppen zwischen funktioneller Gruppe und dem Stickstoffatom. Eine am äußeren Ende des Substituenten beginnende Zersetzungsreaktion sollte mehr Zeit benötigen, bis sie das Grundgerüst des Pyridinons erreicht hat. Es wurde angenommen, dass die Pyridinone mit längererkettigen Substituenten langsamer zersetzt werden als jene mit kürzerkettigen Substituenten.

Bei den Versuchen in H_2O_2 (Abb. 3.5-1) erwies sich ESEHP als das stabilste Pyridinon, ECEHP (Carboxylgruppe) war am kurzlebigsten. Dies würde die Arbeitshypothesen a und b bestätigen. Dagegen spricht aber, dass HPMHP (Hydroxyl) die zweitlängste Lebensdauer nach ESEHP hatte, vergleichbar mit der Lebensdauer von DEHP (Alkyl). Die Stabilität der Carboxylpyridinone (Abb. 3.5-2) korrelierte mit der Kettenlänge ihres Substituenten, mit der Ausnahme von PCMHP-5, dessen Substituent die längste Kette, das aber die kürzeste Lebensdauer hatte.

Als möglicher Faktor zur Erklärung von Abweichungen, speziell für PCMHP-5, bleibt der Einfluss des Ultraschallbades, welches zur Unterstützung der Auflösung der Komplexbildner in H_2O_2 benutzt wurde. Die Komplexbildner wurden unterschiedlich lange beschallt, jeweils solange bis sie gelöst waren. PCMHP-5 war schwerer löslich, als die anderen Pyridinone, und wurde länger beschallt. Ultraschall kann in Wasser zur Bildung von Hydroxylradikalen führen die chemische Reaktionen bewirken können [56]. In 30% H_2O_2 ist dieser Effekt sicher auch möglich. Dies könnte eine Form von „vorgelagerter Zersetzung“ bewirkt haben, die eine, zu Versuchsbeginn möglicherweise vorliegende, Latenzphase verkürzt hat. Die Phase des raschen Konzentrationsabfalles würde dann schneller erreicht werden. Gegen diese Möglichkeit spricht der Sachverhalt, dass ESEHP ebenfalls sehr lange beschallt wurde.

Die Alkylpyridinone (Abb. 3.5-3) verhielten sich ebenfalls nicht vollständig entsprechend Arbeitshypothese c, mit 1-EMHP als stabilstem Pyridinon, das aber die

4 Diskussion

kürzeste Substituentenkette der 3 gemeinsam untersuchten Alkylpyridinone trug. Auch sind die Unterschiede in der Lebensdauer in Abb. 3.5-2 und 3.5-3 nur gering. Ein systematischer Einfluss der Substituentenkettlänge erscheint somit fraglich.

Aus Arbeitshypothese c lässt sich weiterhin annehmen, dass bei den Pyridinonen mit einer Substituentenkettlänge von mehr als $[-CH_2-]_2$ mehrere Zersetzungsprodukte nebeneinander vorliegen sollten, für jede abgebaute CH_2 -Gruppe eines. Es fanden sich aber nur ein bzw. zwei Zersetzungsproduktpeaks bei den Pyridinonen (Abb. 3.5-9).

Die Zersetzungsprodukte leiten über zu der Untersuchung der Pyridinone in APM. In dieser Lösung war ECEHP (Carboxylgruppe) das stabilste Pyridinon, am kurzlebigsten war hier ESEHP (Sulfoniumgruppe). Dieses Verhalten war mit den bisherigen Arbeitshypothesen a-c nicht zu erklären. Den Anstoß für ein neues Modell lieferten die HPLC-MS Resultate des Zersetzungsproduktes von HPMHP, ESEHP und ECEHP in APM. Das identische chromatographische Verhalten des Zersetzungsproduktes aus den H_2O_2 - und APM-Versuchen, eine Retentionszeit von 16 min., legt nahe, dass in beiden Lösungen ein gleichartiges Zersetzungsprodukt vorlag. In den APM-Versuchen trat das Zersetzungsprodukt allerdings in höherer Konzentration auf als in 30% H_2O_2 . Daher wurden die HPLC-MS Untersuchungen mit in APM zersetzten Pyridinonproben durchgeführt. Das Zersetzungsprodukt war jeweils um 4 amu schwerer als das Pyridinon, aus dem es entstanden war. Eine Beteiligung der funktionellen Gruppe an der Zersetzungsreaktion erscheint in diesem Licht nicht plausibel. Wie hätte an unterschiedlichen funktionellen Gruppen jeweils die gleiche, den gleichen Massenzuwachs bewirkende Zersetzungsreaktion stattfinden können? Die Zersetzungsreaktion muss vielmehr an dem allen Pyridinonen gemeinsamen Molekülbereich stattgefunden haben, dem Ring. Dies war zu Beginn der Arbeit nicht vermutet worden. Das Zersetzungsprodukt von DEHP war leider aufgrund seiner schwachen Ionisierung in der ESI-Ionenquelle massenspektrometrisch nicht detektierbar. Aus seinem analogen Verhalten im Chromatogramm kann aber angenommen werden, dass bei DEHP die gleiche Zersetzungsreaktion abgelaufen ist, wie bei HPMHP, ESEHP und ECEHP.

4 Diskussion

Das hier vorgeschlagene Modell gründet auf der bereits angeführten Arbeit von El-Jamal [44]. Danach findet die Oxidation der Pyridinone entweder über das Stickstoffatom oder über den deprotonierten Hydroxylsauerstoff statt (Abb. 3.5-11). Das Tautomerengleichgewicht hängt vom pH-Wert der Lösung ab. Der pH-Wert in H_2O_2 war pH 6, die Oxidation läuft dann hauptsächlich über das Stickstoffatom ab. Da dieses mit den unterschiedlichen Substituenten verbunden war, ist der deutliche Einfluss des Substituenten auf die Stabilität verständlich. In den APM-Versuchen bei pH 9 findet die Oxidation an dem deprotonierten Hydroxylsauerstoff statt. Alle untersuchten Pyridinone waren in diesem Molekülbereich identisch. Daher der geringe Unterschied in der Stabilität. El-Jamal fand, dass beide Reaktionswege zum gleichen, primären Oxidationsprodukt führen. Die von ihm vorgeschlagene Struktur, die Hydroxylgruppe ist zum Keton oxidiert, ist allerdings um 1 amu leichter als das Ausgangspyridinon. Bei den detektierten Zersetzungsprodukten muss es sich um Folgeprodukte des primären Oxidationsproduktes handeln. Die Folgereaktion muss ebenfalls für alle Pyridinone gleichartig ablaufen, da, wie bereits ausgeführt, in allen Fällen der gleiche Masseunterschied bzw. die gleiche Retentionszeit auftrat.

Die Oxidation über den Hydroxylsauerstoff scheint der effektivere Reaktionsweg zu sein. Deshalb verläuft die Zersetzung in APM schneller als in H_2O_2 , weil in APM der Reaktionsweg über den Hydroxylsauerstoff dominiert. Weil ihre Bildungsgeschwindigkeit höher ist, ist die Konzentration der Zersetzungsprodukte in APM höher. Die angenommene Reaktion Pseudo-1.Ordnung trifft auf den Abbau in APM recht gut zu, siehe die Ausgleichskurven in Abb. 3.5-4a und 3.5-4b. Bei den Zersetzungen in 30% H_2O_2 jedoch ist die Abweichung von der Ausgleichskurve je größer, desto langlebiger das Pyridinon ist. Bei ESEHP (Abb. 3.5-1) wirkt der Fit nach 1.Ordnung etwas „gewaltsam“. Die Zersetzung des ESEHP scheint erst nach einer Latenzphase in Gang zu kommen. Die Abweichung des Parameters **A** der berechneten Ausgleichskurve von 100 % ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Zersetzungsreaktion nicht streng einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung folgt. Der Verlauf wie eine S-Kurve erinnert an einen Rückkopplungseffekt bei dem Zersetzungsprodukte die Zersetzungsreaktion beschleunigen. Ob dies der Fall ist, oder ob die Reaktion über den Stickstoff einem

4 Diskussion

anderen Geschwindigkeitsgesetz folgt, oder sich beide Reaktionswege überlagern, sei als Diskussionsmodell hier eingebracht.

Die Fitresultate wurden auch für die weniger gut mit einer 1.Ordnung übereinstimmenden Pyridinonzersetzungen aufgelistet, weil mit der Halbwertszeit ein guter Parameter zum Vergleich der Stabilitäten gegeben ist.

4.2.2 Tiron

Der Komplexbildner Tiron wurde weniger intensiv untersucht als die Pyridinone. Er ist kommerziell erhältlich, siehe Abschnitt 6.2.3 im Anhang, und stand nur in der untersuchten Form zur Verfügung. Eine Versuchsreihe wie bei den Pyridinonderivaten war nicht möglich. Tiron wurde untersucht weil es ein guter Komplexbildner für Aluminium ist [25] und im Gemisch mit anderen Komplexbildnern diese ergänzen könnte.

In seiner Stabilität in 30% H_2O_2 bei 70°C wurde Tiron nur von ESEHP übertroffen. Pyrinan entsprach mit 10 Tagen Lebensdauer unter diesen Bedingungen etwa der Stabilität von Tiron. Die Restkonzentration von Tiron in H_2O_2 war dabei durchweg höher als jene von Pyrinan, weil Tiron kontinuierlich abgebaut wurde, Pyrinan hingegen wurde zu Beginn der Lagerung schnell abgebaut und nur ein kleiner Rest blieb bis zu 10 Tage Lagerungsdauer nachweisbar (Abb. 3.8-1).

Die Untersuchung von Tiron musste sich auf Lagerungsversuche in 30% H_2O_2 beschränken. Weil die chromatographische Trennung in Anwesenheit von Ammoniumsalzen anscheinend gestört wurde, konnten keine Proben von Tiron in APM analysiert werden. Die Ursache könnte, wie schon dargestellt (Abb. 3.6-2a bis 3.6-2c), in einem Ionenpaareffekt liegen.

Der Effekt der Ionenpaarbildung wird in der Ionenpaarchromatographie genutzt, um Ionen auf Umkehrphasen zu retardieren. Allerdings handelt es sich hier um erwünschte, neutrale Ionenpaare. Soll ein Kation per Ionenpaarchromatographie analysiert werden, wird ein anionisches Ionenpaarreagenz der mobilen Phase zugesetzt. Für ein Anion verwendet man ein kationisches Ionenpaarreagenz. Tiron liegt in dem sauren Eluent

4 Diskussion

bereits als protoniertes Neutramolekül vor, sonst würde keine Retention auf der Umkehrphase erreicht. Bildet sich dann mit dem Ammoniumion ein positiv geladenes Ion, wird die Ionenpaarbildung zum Störeffekt. Typische Ionenpaarreagenzien für Kationen sind die Alkylsulfonsäuren [29 S. 140]. Für Anionen werden z.B. Tetrabutylammoniumsalze eingesetzt [29 S. 140]. Da Tiron 2 Sulfoniumgruppen enthält, ist eine Eignung zu Ionenpaarbildung anzunehmen. Diese Eignung trifft auf gleichfalls zu Ionenpaarbildung geeignete Ammoniumionen aus der Neutralisation der APM mit Ameisensäure.

Als alternative Analysenmethode kann die UV/VIS-Spektroskopie, ohne vorgeschaltete Chromatographie, dazu dienen, die Stabilität von Tiron in APM zu untersuchen [19].

Zersetzungsprodukte von Tiron konnten nicht detektiert werden. Sicherlich, es ist nicht anzunehmen, dass Tiron in einem Schritt zu CO_2 mineralisiert wird. Es muss Zwischenstufen, sprich Zersetzungsprodukte geben. Die Zersetzungsprodukte stellen eine Stufe in einem Fließsystem aus Entstehung und Folgereaktion dar. Wenn diese aber nur kurzlebig sind und schnell weiterreagieren, wird ihre Konzentration gering bleiben und sie können der Detektion entgehen. Weiterhin würden unretardierte Zersetzungsprodukte mit dem immer vorhandenen Matrixpeak aus H_2O_2 coeluieren und überdeckt werden. Hier zeigen sich die Grenzen der eingesetzten analytischen Methode HPLC.

4.2.3 ABS-BAMTPH

Auch der Komplexbildner ABS-BAMTPH bildet einen Einzelfall und konnte nicht Basis einer Versuchsreihe, wie die Pyridinone, sein. Wie bei Tiron trat ein chromatographisches Problem auf, dass nicht behoben werden konnte. Die Stabilitätsuntersuchung von ABS-BAMTPH bezieht sich somit nur auf die Reinigungslösung APM.

4 Diskussion

Die Stabilität von ABS-BAMTPH in 1/4/20 APM bei 50°C liegt unter der Stabilität der Pyridinone.

Weil bei dem vorliegenden Synthesegemisch von ABS-BAMTPH (Abb. 3.7-1) der Anteil der Nebenprodukte den Anteil des ABS-BAMTPH übertraf, war es interessant, die Nebenprodukte zu identifizieren. Diese Untersuchung diente auch als Testlauf für die spätere Analyse der Zersetzungsprodukte von Pyrinan.

Aus den Massenspektren (Abb. 3.7-5a – 3.7-5c) ist zu erkennen, dass jeder Peak nur aus einer Verbindung besteht. Die weniger intensiven Massen, die in den Massenspektren ebenfalls auftraten, sind auf Clusterbildung in der Ionenquelle zurückzuführen [35 S. 117]. Lösemittelmoleküle und Ionen wie Na^+ können Cluster mit den Analytionen bilden. In Kenntnis der Molmasse der Verbindungen wurde in dem Syntheseweg von ABS-BAMTPH nach möglichen Nebenprodukten gesucht. Die Carbonsäure **3**, die entsteht wenn die Ethylestergruppen von Stufe **4** hydrolysiert werden, hat eine den Massenspektren entsprechende Molmasse (alle Stufen nach Abb. 3.7-7). Die Identifizierung der Nebenprodukte als Carbonsäuren wird durch ihr chromatographisches Verhalten unterstützt. Eine undissoziierte Carbonsäure, der Eluent hatte pH 3, ist unpolarer und sollte auf einer Umkehrphase später eluieren als eine stickstoffhaltige, und deshalb polarere, Hydroxamsäure. Siehe dazu im Abschnitt 2.1. Die unvollständige Umsetzung der Stufe **4** kann seine Ursache in der Selbstzersetzung der alkalischen Lösung von Hydroxylamin, die als Reagenz zu Stufe **4** gegeben wurde, haben [57]. Zwar wurde das Hydroxylamin in zweifachem stöchiometrischen Überschuss eingesetzt. Wenn dieses aber zu einem wesentlichen Teil zerfallen ist, dann könnte trotzdem zuwenig Reagenz zur vollständigen Umsetzung der Stufe **4** zur Verfügung gestanden haben. Die alkalische Lösung bewirkte dann die Hydrolyse der nicht umgesetzten Estergruppen.

Die Vorgehensweise, Bestimmung der Molmasse mit Massenspektrometrie, Suche nach unter den Versuchsbedingungen möglichen chemischen Reaktionen in der Literatur und Interpretation des chromatographischen Verhaltens wurde auf die Zersetzungsprodukte des Pyrinans übertragen. Ziel war die weitestmögliche Ausnutzung der instrumentellen

4 Diskussion

Analytik, ohne auf die aufwendigeren Methoden der klassischen Konstitutionsanalyse zurückgreifen zu müssen.

Die Zersetzungsprodukte des ABS-BAMTPH in APM (Abb. 3.7-3) waren einer Untersuchung weniger gut zugänglich als es bei Proben aus H_2O_2 der Fall gewesen wäre. APM-Proben reagierten auch bei Raumtemperatur merklich weiter. Eine längere Untersuchung der gleichen Badlösung wäre schwieriger gewesen als bei einer Lösung von ABS-BAMTPH in H_2O_2 . Das Erkennen der Reihenfolge der Entstehung der Zersetzungsprodukte, das bei der Untersuchung von Pyrinan eine wichtige Information darstellte, wäre wegen der schnelleren Zersetzung in APM schwierig gewesen. Die Untersuchung von ABS-BAMTPH in H_2O_2 hatte aber chromatographische Probleme aufgeworfen (Abb. 3.7-4). Weil ABS-BAMTPH in unserer Gruppe nicht weiter verfolgt wurde und mit Pyrinan und seinen Zersetzungsprodukten ein besser zugängliches System zu Verfügung stand, wurde die Zersetzung von ABS-BAMTPH nicht eingehender untersucht.

4.2.4 Pyrinan

Der Komplexbildner Pyrinan wurde zum am intensivsten untersuchten Komplexbildner der vorliegenden Arbeit. Mehrere Faktoren begünstigten dies:

- Pyrinan und seine Zersetzungsprodukte waren im ESI+-Modus gut zu ionisieren.
- Es entstand eine ganze Reihe von Zersetzungsprodukten.
- Die Zersetzung in H_2O_2 lief langsam genug ab, erkennen zu können, in welcher Reihenfolge die Zersetzungsprodukte auftraten. Die Reihenfolge war eine wichtige Information.
- Bei der Synthese von Pyrinan entstanden nur wenige Nebenprodukte, viel weniger als bei ABS-BAMTPH, so dass nicht mehrere Reihen von Zersetzungsprodukten entstehen konnten, für Pyrinan und jedes Nebenprodukt je eine. Das hätte die Zuordnung der Zersetzungsprodukte wesentlich erschwert.

4 Diskussion

Bei der Menge der gebildeten Zersetzungsprodukte stellte sich die Frage, ob diese ebenfalls zur Komplexbildung von Metallionen beitragen können. An dem H_2O_2 -Gehalt der Versuchslösung kann, für Raumtemperatur (Abb. 3.8-5), ein Plateau im Konzentrationsverlauf festgestellt werden. Damit kann eine, das H_2O_2 stabilisierende, Wirkung der Zersetzungsprodukte unterstellt werden. Schließlich bleibt die Grundstruktur des Pyrinan in den diskutierten Zersetzungsprodukten erhalten. 3 der 6 Koordinationsstellen des Pyrinans [27], die Hydroxylgruppen, bleiben unverändert. Die 3 anderen Koordinationsstellen, die Stickstoffatome des 1,4,7-Triazacyclononans, werden durch die Bildung der Aminoxide ihres freien Elektronenpaares beraubt. Bei der Meisenheimer-Umlagerung wird dieses freie Elektronenpaar aber wieder zurückgebildet. Welche Form der Oxidationsprodukte dominiert, Aminoxid oder N,N,O-Trialkylhydroxylamin, lässt sich anhand des Massenspektrums nicht entscheiden, weil beide Verbindungen die gleiche Masse haben. Jedoch die Beobachtung, dass bei den SIM-Chromatogrammen der Massen 508,3, 524,3 und 540,3, die für die Aminoxide/N,N,O-Trialkylhydroxylamine stehen (Abb. 3.8-17a), jeweils das stärker retardierte Isomer den größeren Peak hatte, kann als Indiz für ein Überwiegen des Aminoxids gewertet werden. Das Aminoxid, ohne freies Elektronenpaar am Stickstoff, sollte weniger basisch sein und besser auf der Umkehrphase retardiert werden als das N,N,O-Trialkylhydroxylamin (siehe Abschnitt 2.1).

Die Unterscheidung von Isomeren wäre auch mit MS^2 nicht möglich gewesen [58]. Die MS^2 -Experimente wurden direkt aus der Probenlösung durchgeführt. Die Abtrennung der gewünschten m/z für das MS^2 -Experiment war mit der Ionenfalle möglich. Eine HPLC-Trennung war nicht nötig und am vorhandenen Ionenfallen-MS-Gerät auch nicht möglich. Für Verbindungen unterschiedlicher Molmasse sind beide (Trenn-)Methoden äquivalent. Isomere allerdings können nur von der HPLC getrennt werden, nicht von der Ionenfalle. Die Sekundärmassenspektren der Zersetzungsprodukte können deshalb dem Aminoxid und/oder dem N,N,O-Trialkylhydroxylamin zugeschrieben werden. Bei den 3 äquivalenten funktionellen Gruppen im Pyrinan sind außerdem Verbindungen mit beiden Reaktionsstufen in einem Molekül möglich, siehe die Liste der Zersetzungsprodukte in Abschnitt 3.8.4.2. Dass die Sekundärmassenspektren aber dennoch ein einfaches Fragmentmuster aufwiesen (Abb. 3.8-10), kann auf das

4 Diskussion

Überwiegen eines Isomers oder auf gleiches Fragmentationsverhalten der verschiedenen Isomere zurückzuführen sein. Wenn der Pyridylsubstituent, im Pyrinan und im Aminoxid, an der C-N-Bindung fragmentiert wird, im N,N,O-Trialkylhydroxylamin aber an der C-O-Bindung, dann resultiert in beiden Fällen ein Masseverlust von 121 amu. Dieser wurde beobachtet. Fragmentationsregeln, wie für die Massenspektrometrie mit Elektronenstoßionisation, sind für die MS² mit Ionenfalle und ESI noch nicht etabliert [59, 58, 60].

Mit der diskutierten Struktur der Zersetzungsprodukte kann die im experimentellen Teil gemachte, von HPLC-UV/VIS-Daten abgeleitete Annahme, dass die Zersetzungsprodukte in der Probenlösung quantitativ überwogen, unterstützt werden. Der UV-Extinktionskoeffizient von Pyrinan wird hauptsächlich von den aromatischen Pyridinsubstituenten bestimmt. Da diese in den Zersetzungsprodukten noch enthalten waren - das Vorhandensein des Pyridylsubstituenten wurde benutzt um die Zersetzungsprodukte dem Pyrinan zuzuordnen - wird sich deren Extinktionskoeffizient nicht wesentlich von jenem des Pyrinans unterscheiden. Der in Abschnitt 3.8.1.1 angestellte Vergleich der Peakflächen ist daher als realistisch anzusehen.

Die genaue Konstitution der Zersetzungsprodukte bleibt zu einem gewissen Grad Spekulation, solange nicht die klassischen Methoden der Konfigurationsanalyse (NMR, IR, Elementaranalyse) auf diese Verbindungen angewendet werden. Da hierzu größere Mengen der reinen Verbindungen nötig wären, würde dies die Synthese der Zersetzungsprodukte im Labor erfordern. Die gezielte Herstellung der einzelnen Zersetzungsprodukte wäre vermutlich nicht einfach. Probleme, die Zersetzung auf der Stufe des Aminoxides oder des N,N,O-Trialkylhydroxylamins anzuhalten, wären zu erwarten. Die gleichen Probleme würden bei der Umsetzung von exakt 1 oder 2 der 3 funktionellen Gruppen des Pyrinans auftreten, wenn die Zersetzungsprodukte der Massen 508,3 und 524,3 synthetisiert werden sollten. Der Vorteil der Schnelligkeit und der experimentellen Einfachheit des gewählten Arbeitsansatzes „HPLC + MS + MS² + Variation der Versuchsbedingungen + Literatur“ wäre damit aufgehoben worden. Ein Beitrag zur Reaktionschemie des Pyrinans würde über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen.

4 Diskussion

Für eine Optimierung der Struktur des Pyrinans gegen Zersetzung zeigen die vorliegenden Resultate zunächst keinen direkten Ansatzpunkt auf. Reaktionszentrum für die Zersetzungsreaktion(en) scheint das freie Elektronenpaar des Aminstickstoffes im Triazacyclononanring zu sein. Diese freien Elektronenpaare stellen aber auch 3 der 6 Koordinationsstellen des Chelatbildners Pyrinan dar. Eine Blockierung dieser freien Elektronenpaare durch kovalente Verbindung des Stickstoffes mit Schutzgruppen würde die Empfindlichkeit des Stickstoffes gegen elektrophile Reagenzien zwar mindern. Das Übergewicht des Aminoxides gegenüber dem Produkt der Meisenheimer-Umlagerung, siehe S. 97, ist ein Indiz für die verringerte Reaktivität des Stickstoffes ohne freies Elektronenpaar. Aber wahrscheinlich wären die Komplexbildnereigenschaften der resultierenden Verbindung durch die Schwächung der 3 Koordinationsstellen nachteilig beeinflusst.

5. Zusammenfassung

Die Reinigung von Siliciumoberflächen verbraucht große Mengen von hochreinen und teuren Chemikalien. Komplexbildner dienen der Maskierung von Metallionen in den Reinigungschemikalien mit dem Ziel, die vorhandenen Reinigungsverfahren zu vereinfachen, den Reinigungsvorgang zu beschleunigen und Chemikalien und Kosten zu sparen. Die Komplexbildner als organische Verbindungen werden durch die Reinigungslösungen zersetzt. Zur Beurteilung, ob ein Komplexbildner für die Anwendung in der Silicium-Reinigungschemie geeignet ist, bedarf es eines analytischen Verfahrens zur Bestimmung seiner Stabilität in Silicium-Reinigungsbädern. In der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden ob die Routinemethode HPLC aus der analytischen Chemie für diese Aufgabe eingesetzt werden kann. Zusätzlich sollte versucht werden, über die Detektion und die Identifizierung von Zersetzungsprodukten Informationen über die Zersetzungsreaktion zu gewinnen. Es wurden Untersuchungen zur Komplexbildnerstabilität in verschiedenen Reinigungsbädern und in 30% H_2O_2 durchgeführt.

4 strukturell unterschiedliche Komplexbildner wurden untersucht. Pyrinan, ABS-BAMTPH, Tiron und die Pyridinone. Bei den Pyridinonen handelte es sich um eine Gruppe von Komplexbildnern mit dem gleichen Grundgerüst, welches mit unterschiedlichen Substituenten verbunden war.

Das Verhalten der Pyridinone in 30% H_2O_2 zeigt, dass es möglich ist mit relativ geringen Modifikationen der Molekülstruktur die Stabilität dieser Komplexbildner gegen Zersetzung zu steigern. ESEHP (Sulfonsäure) war deutlich stabiler als die Alkylpyridinone. Die auftretenden Zersetzungsprodukte wurden mit HPLC-MS untersucht. Die Beobachtung, dass in 30% H_2O_2 und APM jeweils identische Zersetzungsprodukte auftraten deutet darauf hin, dass in beiden Fällen eine Oxidation durch H_2O_2 stattfindet. Andere chemische Reaktionen, wie Hydrolyse oder Substitutionsreaktionen, scheinen keine Rolle bei der Zersetzung zu spielen. Die in 30% H_2O_2 beständigsten Komplexbildner waren ESEHP (Sulfonsäure) und BMHP (Alkyl). In APM war ECEHP (Carboxyl) am stabilsten.

5 Zusammenfassung

Die Untersuchung von Tiron in APM war aus chromatographischen Gründen nicht möglich. Tiron wurde deshalb nur in 30% H_2O_2 untersucht. Seine Stabilität wird in dieser Lösung nur von 2 der 13 untersuchten Pyridinone, ESEHP und BMHP, übertroffen. Es wurden keine Zersetzungsprodukte detektiert.

ABS-BAMTPH hingegen konnte nur in APM untersucht werden weil bei den Untersuchungen aus 30% H_2O_2 chromatographische Probleme auftraten. In APM erwies sich ABS-BAMTPH als der am wenigsten stabile von allen untersuchten Komplexbildnern. Die Brauchbarkeit von ABS-BAMTPH wurde zusätzlich durch einen hohen Anteil an Nebenprodukten eingeschränkt, die bei der Synthese des Komplexbildners entstanden waren. Die Nebenprodukte konnten mittels HPLC-MS und Kenntnis des Syntheseweges identifiziert werden.

Über die Zersetzungsreaktion(en) des Pyrinan konnte mit Hilfe von HPLC-MS und MS/MS eine Reihe von Informationen gewonnen werden. Eine Abfolge von 3 Reaktionen wird zur Erklärung der beobachteten Zersetzung vorgeschlagen. Alle Reaktionen laufen an den 3 Stickstoffatomen des Pyrinans ab. Diese stellen den Schwachpunkt der Pyrinanstruktur dar. Die Bildung von Aminoxiden leitet die Zersetzung ein. Die Aminoxide reagieren über eine Meisenheimer-Umlagerung weiter. Die Hinzunahme einer weiteren, klassischen Methode aus der analytischen Chemie, der jodometrischen Titration, ermöglichte eine Beurteilung der Komplexbildnereigenschaften der Zersetzungsprodukte. Eine komplexierende Wirkung dieser Zersetzungsprodukte kann aufgrund der beobachteten Stabilisierung des H_2O_2 gegen Selbstzersetzung angenommen werden. HPLC-UV/VIS-Untersuchungen zeigten, dass die Aminoxide des Pyrinans stabiler gegen weitere Zersetzung in 30% H_2O_2 sind als Pyrinan selber.

Von allen in dieser Arbeit untersuchten Komplexbildnern waren in 30% H_2O_2 ESEHP, BMHP und Tiron am stabilsten. In APM war ECEHP der zersetzungsresistenteste Komplexbildner.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass die HPLC zur Untersuchung der Stabilität von Komplexbildnern in Halbleiter-Reinigungschemikalien geeignet ist.

6. Anhang

6.1 Verwendete Geräte und Materialien

6.1.1 HPLC-Anlagen

Für diese Arbeit wurden 3 HPLC-Anlagen eingesetzt. 2 dieser Anlagen waren mit einem UV/VIS-Detektor ausgerüstet und wurden für die quantitative Analyse eingesetzt. HPLC-Anlage 3 war mit einem Massenspektrometer gekoppelt. Der größte Teil der Messungen wurde auf Anlage 2 durchgeführt.

Anlage 1 HPLC-UV/VIS

Pumpe: Beckmann 126 Hochdruckgradientenpumpe
Probengeber: Promis Probengeber
Detektor: Waters 996 Diodenarray UV-VIS Detektor
Software: Waters Millennium 2.21

Anlage 2 HPLC-UV/VIS-MS

Pumpe: ThermoFinnigan P2000 Niederdruckgradientenpumpe
Probengeber: ThermoFinnigan AS3000 Probengeber
Detektor: ThermoFinnigan UV3000HR Diodenarray UV/VIS-Detektor
Detektor: ThermoFinnigan Navigator Massenspektrometer mit Elektrospray-Ionisation (ESI)-Ionenquelle
Software: ThermoFinnigan Chrom Quest 2.51

Anlage 3 HPLC-MS

Pumpe: ThermoFinnigan P2000 Niederdruckgradientenpumpe
Probengeber: ThermoFinnigan AS3000 Probengeber
Detektor: ThermoFinnigan AQA Massenspektrometer mit Elektrospray-Ionisation (ESI)-Ionenquelle
Software: ThermoFinnigan Xcalibur 1.1

6 Anhang

6.1.2 HPLC-Trennsäulen

Die chromatographischen Trennsäulen wurden zwischen allen Anlagen ausgetauscht. Eine Trennung war so auf allen Anlagen unter identischen Bedingungen möglich. Säule 1 war in doppelter Ausführung vorhanden, da die meisten Messungen mit dieser Säule durchgeführt wurden.

Säule 1: Phenomenex Luna C₁₈(2) Säule (RP-18, 150 x 2.0 mm, 5µm).

Säule 2: Phenomenex Luna C₁₈(2) Säule (RP-18, 250 x 3.0 mm, 5µm).

6.1.3 Nanospray-ESI-MS-Anlage für MS²

Die MS²-Messungen, zur Untersuchung der Struktur der Zersetzungsprodukte, wurden an einem Massenspektrometer mit Ionenfallen-Detektor durchgeführt.

Massenspektrometer: ThermoFinnigan LCQ

Ionenquelle: Nanospray-ESI, Glaskapillaren mit Filament,
Außendurchmesser 1,2 mm, Innendurchmesser 0,69 mm,
Kapillaröffnung nach Ausziehen der Spitze ~ 1,5 µm,
goldbedampft

Software: ThermoFinnigan Xcalibur 1.2

6.1.4 Laborgeräte

Reaktionsgefäße 2 ml, aus PP, Firma Eppendorf

Waage 0-100 g, Genauigkeit 0,0001 g, Firma Mettler

Schraubdeckelgefäße aus PTFE, 15 ml Inhalt, Firma Savillex

Schraubdeckelgefäße aus PTFE, 50 ml Inhalt, Firma Nalgene

Pipetten, Pipettenspitzen PP, Firma Eppendorf

pH-Indikatormessstäbchen, pH 1-14, nichtblutend, Firma Merck

6.2 Verwendete Chemikalien

6.2.1 Lösemittel für die HPLC

Methanol 100%, Gigabite grade, Firma Ashland Chemical

Ameisensäure 98% p.a., Firma Fluka

Das deionisierte Wasser mit einem elektrischen Widerstand von 18.2 MΩcm wurde von einem Reinstwassersystem Seralpur Pro 91C der Firma Seral entnommen.

6.2.2 Chemikalien für die Lagerungs- und Zersetzungsversuche

30 % H₂O₂ gigabite grade, Firma Ashland Chemical

25% NH₃, VLSI Selectipur, Firma Merck

50% Cholin tech., Firma Fluka

25% TMAH prak., Firma Fluka

Das deionisierte Wasser mit einem elektrischen Widerstand von 18.2 MΩcm wurde von einem Reinstwassersystem Milli-QTM UF⁺ der Firma Millipore entnommen.

6.2.3 Komplexbildner

DMHP, Firma Aldrich, Produkt-Nr. 379409, CAS-Nr. 30652-11-0

Tiron, Firma Fluka, Produkt-Nr. 89460, CAS-Nr. 149-45-1

Alle anderen Komplexbildner wurden von O. Doll und Y. Filbrandt-Rozario synthetisiert [19]

6.2.4 Chemikalien für die Jodometrische Titration

KJ 99% p.a., Firma Acros

Stärke löslich p.a., Firma Merck

Natriumthiosulfat-Titerlösung 0,1 M, Firma Merck

6 Anhang

Schwefelsäure 95% p.a., Firma Merck

Ammoniumheptamolybdat Tetrahydrat $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, Firma Riedel-de-Haën

6.3 Messbedingungen

6.3.1 HPLC-Gradienten

Alle HPLC-Anlagen waren für die Gradientenelution eingerichtet. 2 Lösemittel, Wasser und Methanol, konnten in beliebigem Verhältnis gemischt werden. Eine Erhöhung des Methanolgehaltes bewirkte eine schnellere Elution des Analyten. Die Zusammensetzung der Gradienten wurde so gewählt, dass bei der nötigen Mindestretention eine Begrenzung der Analysenzeit erreicht wurde. Der Eluent wurde durch Zugabe von 0,2 Gew.-% Ameisensäure in dem Wasseranteil auf pH 3 eingestellt. Gradient und Detektionswellenlänge waren in einer Methode festgelegt. Siehe auch Abschnitt Kalibration und Validierung.

Trennsäule		Luna RP-C ₁₈ 150 x 2,0 mm
Flussrate		0,22 ml/min.
Detektionswellenlänge		280 nm
Verwendet für		DMHP, 1-EMHP, ECMHP, HPMHP
Laufzeit in min.	Methanol in Vol.-%	Wasser in Vol.-%
0.	2	98
10.	10	90
15.	10	90
18.	2	98
20.	2	98

Tab. 6.3-1 Methode DMHP.MET

Trennsäule		Luna RP-C ₁₈ 150 x 2,0 mm
Flussrate		0,22 ml/min.
Detektionswellenlänge		280 nm
Verwendet für		DEHP, PMHP, PCMHP-3, BCMHP
Laufzeit in min.	Methanol in Vol.-%	Wasser in Vol.-%
0.	8	92
5.	8	92
10.	20	80
15.	20	80
18.	8	92
20.	8	92

Tab. 6.3-2 Methode DEHP.MET

6 Anhang

Trennsäule		Luna RP-C ₁₈ 150 x 2,0 mm
Flussrate		0,22 ml/min.
Detektionswellenlänge		280 nm
Verwendet für		BMHP, PCMHP-5
Laufzeit in min.	Methanol in Vol.-%	Wasser in Vol.-%
0.	12	88
1.	12	88
5.	25	75
15.	25	75
18.	12	88
20.	12	88

Tab. 6.3-3 Methode BMHP.MET

Trennsäule		Luna RP-C ₁₈ 150 x 2,0 mm
Flussrate		0,50 ml/min.
Detektionswellenlänge		254 nm
Verwendet für		ABS-BAMTPH
Laufzeit in min.	Methanol in Vol.-%	Wasser in Vol.-%
0.	12	88
5.	12	88
20.	22	78
50.	22	78
55.	12	88
60.	12	88

Tab. 6.3-4 Methode ABS-BAMTPH.MET auf Säule 2

Laufzeit in min.	Methanol in Vol.-%	Wasser in Vol.-%
0.	12	88
3.	12	88
12.	22	78
30.	22	78
33.	12	88
35.	12	88

Tab. 6.3-5 Methode ABS-BAMTPH.MET auf Säule 1

Trennsäule		Luna RP-C ₁₈ 150 x 2,0 mm
Flussrate		0,22 ml/min.
Detektionswellenlänge		300 nm
Verwendet für		Pyrinan
Laufzeit in min.	Methanol in Vol.-%	Wasser in Vol.-%
0.	8	92
5.	8	92
10.	20	80
15.	20	80
18.	8	92
20.	8	92

Tab. 6.3-6 Methode PYRINAN.MET

6 Anhang

Trennsäule		Luna RP-C ₁₈ 150 x 2,0 mm
Flussrate		0,22 ml/min.
Detektionswellenlänge		Massenspektrometrische Detektion
Verwendet für		Pyrinan, um das 3-fach Aminoxid zu eluieren. Chromatogramme in Abb. 3.8-17a und 3.8-17b
Laufzeit in min.	Methanol in Vol.-%	Wasser in Vol.-%
0.	8	92
5.	8	92
10.	20	80
20.	20	67
40.	33	67
45.	8	92
50.	8	92

Tab. 6.3-7 Methode PYRINAN.MET mit erhöhter Elution

Trennsäule		Luna RP-C ₁₈ 150 x 2,0 mm
Flussrate		0,22 ml/min.
Detektionswellenlänge		290 nm
Verwendet für		Tiron
Laufzeit in min.	Methanol in Vol.-%	Wasser in Vol.-%
0.	2	98
7.	2	98
10.	10	90
15.	10	90
18.	2	98
20.	2	98

Tab. 6.3-8 Methode TIRON.MET

6.3.2 ESI-MS-Bedingungen für Pyrinan und Pyridinone am ThermoFinnigan AQA

Kapillarspannung: 4 kV
Temperatur N₂-Spraygas: 300°C
AQA Range: 65-70V

6.3.3 Nanospray-ESI-MS-Bedingungen für Pyrinan und Pyridinone am ThermoFinnigan LCQ

Kapillarspannung: 1,3 kV
Temperatur Transferkapillare: 200°C
Lösung zum Versprühen der Probe: Methanol/Wasser/Ameisensäure 50:50:0,1

6 Anhang

Außerdem wurde sowohl unverdünnte Probenlösung verwendet, als auch zur Trockne eingedampfte Probenlösung die in D₂O aufgenommen wurde. Zum Einzelfall sei auf die Versuchsbeschreibungen im experimentellen Teil verwiesen.

Andere Parameter der Ionenquellen wurden nicht variiert und sind als Gerätekonstanten zu betrachten.

6.4 Berechnung der Halbwertszeit

Das Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion 1. Ordnung in der üblichen Form ist [61 S.156]

Gl. 6.4-1

$$A = A_0 * e^{-kt}$$

Mit der Funktion für einen exponentiellen Abbau nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung, aus dem MicroCal Origin 5.0 Software-Paket, Gl. 6.4-2, wurde ein Fit durchgeführt.

Gl. 6.4-2

$$Y = Y_0 + Ae^{-x/t_0}$$

Die berechnete Ausgleichskurve ist in den Graphen der Stabilitätsversuche als durchgezogene Linie eingezeichnet. Die gemessenen Komplexbildnerkonzentrationen sind als Symbol dargestellt.

Bei der Berechnung der Ausgleichskurven wurde in Gl. 6.4-2 $Y_0 = 0$ gesetzt. Die Gl. 6.4-2 geht dann über in Gl. 6.4-3.

Gl. 6.4-3

$$Y = Ae^{-x/t}$$

Die abhängige Variable **Y** in Gl. 6.4-3 entspricht der abhängigen Variablen **A** in Gl. 6.4-1. Die Ausgangskonzentration **A** in Gl. 6.4-3 entspricht **A₀** in Gl. 6.4-1.

Nach Gleichsetzung von Gl. 6.4-3 mit Gl. 6.4-1 besteht der einzige Unterschied in der Form des Exponenten.

6 Anhang

Gl. 6.4-4

$$A_0 * e^{-kt} = A e^{-x/t}$$

Der Exponenten können gleichgesetzt werden.

Gl. 6.4-5

$$-kt \text{ Geschwindigkeitsgesetz 1.Ordnung} = -x/t_0 \text{ Fitfunktion}$$

Verwirrend ist hierbei leider der unterschiedliche Ausdruck für die Variable «Zeit». Im Geschwindigkeitsgesetz 1.Ordnung ist diese mit **t** bezeichnet, in der Fitfunktion ist dies **x**. Diese sind nicht zu verwechseln. Die sich entsprechenden konstanten Anteile in beiden Gleichungen sind dann, das Vorzeichen wurde zwecks Vereinfachung weggelassen, in Gl. 6.4-6 gleichgesetzt.

Gl. 6.4-6

$$k \text{ Geschwindigkeitsgesetz 1.Ordnung} = 1/t_0 \text{ Fitfunktion}$$

Der Wert der Konstanten **t₀** wird durch das Softwareprogramms bestimmt. Ebenso wird die Ausgangskonzentration **A₀** für die Ausgleichskurve berechnet. Die Abweichung dieses berechneten **A₀** von der tatsächlichen Startkonzentration von 100% kann als Maß für die Übereinstimmung des gemessenen Konzentrationsverlaufes mit einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung angesehen werden.

Für die Halbwertszeit **t_{1/2}** eines Geschwindigkeitsgesetzes 1.Ordnung (Gl. 6.4-1) gilt die Gl. 6.4-7 [61 S. 162].

Gl. 6.4-7

$$t_{1/2} = \ln 2/k$$

In Gl. 6.4-7 kann **k** mit Gl. 6.4-6 substituiert werden.

Gl. 6.4-8

$$t_{1/2} = \ln 2 * t_0$$

Gl. 6.4-8 erlaubt die Berechnung der Halbwertszeit **t_{1/2}** aus dem Fitparameter **t₀**.

6.5 Literaturverzeichnis

- [1] G. E. Moore, *Electronics*, **1965**, 38, 114-117
- [2] P.Kästner in *Halbleitertechnologie*, 1. Auflage, S. 24, Vogel-Verlag, Würzburg, **1980**
- [3] J.D. McBrayer, R.M. Swanson, T.W. Sigmon, *J. Electrochem. Soc.*, **1986**, 133, 1242-1246
- [4] W. Kern, *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, 137, 1887-1892
- [5] B.O. Kolbesen in *Crucial Issues in Semiconductor Materials and Processing Technologies*, S.3-25, S. Coffa, F. Priolo, E. Rimini, J.M. Poate, Editors., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande, **1992**
- [6] W. Kern, P.A. Puotinen, *RCA Review*, **1970**, 31, 187-206
- [7] G.W. Gale, D. L. Rath, E.I. Cooper, S. Estes, H.F. Okorn-Schmidt, J. Brigante, R. Jagannathan, G. Settembre, E. Adams, *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, 148, G513-G516
- [8] R. Vos, M. Lux, S. Arnauts, K. Kenis, M. Maes, B. Onsia, J. Snow, F. Holstein, G. Vereecke, P.W. Mertens, M.M. Heyns, O. Doll, A. Fester, B.O. Kolbesen, T. Hackett, M. Hoffmann, *Solid State Phenom.*, **2003**, 92, 27-32
- [9] W. Kern in *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology*, S. 44 ff, Noyes Publications, New Jersey, **1993**
- [10] M. Meuris, P.W. Mertens, A. Opdebeeck, H.F. Schmidt, M. Depas, G. Vereecke, M.M. Heyns, A. Philipossian, *Solid State Technology*, **July 1995**, S. 109
- [11] F. Tardif, T. Lardin, B. Sandrier, P. Boelen, R. Matthews, I. Kashkoush, R. Novak in *Proc. Fifth Intern. Symp. Cleaning Technol. in Semicond. Dev. Manufacturing*, J. Ruzyllo und R. Novak, Editors, PV 1997-35, S. 15, The Electrochemical Society Proceeding Series, Pennington, NJ, **1998**
- [12] A.R. Martin, M. Baeyens, W. Hub, P.W. Mertens, B.O. Kolbesen, *Microelectronic Engineering*, **1999**, 2-3, 197
- [13] B. Onsia, E. Schellkes, R. Vos, S. De Gendt, O. Doll, A. Fester, B.O. Kolbesen, M. Hoffman, Z. Hatcher, K. Wolke, P. Mertens, M. Heyns, in *Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing VII*, J.

- Ruzyllo, R. Novak, T. Hattori, R. Opila, Editors, PV 2001-26, S. 23, The Electrochemical Society Proceeding Series, Pennington, NJ, **2001**
- [14] L. Mouche, F. Tardif, J. Derrien, *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, 141, 1684
- [15] I. Hayashida, M. Kakizawa, U.S. Pat. No 5 840 127, **1998**
- [16] P.W. Mertens, M. Baeyens, G. Moyaerts, H.F. Okorn-Schmidt, R. Vos, R. de Waele, Z. Hatcher, W. Hub, S. De Gendt, M. Knotter, M. Meuris, M.M. Heyns in *Proc. Fifth Intern. Symp. Cleaning Technol. in Semicond. Dev. Manufacturing*, J. Ruzyllo und R. Novak, Editors, PV 1997-35, S. 176, The Electrochemical Society Proceeding Series, Pennington, NJ, **1998**
- [17] H.F. Schmidt, M. Meuris, P.W. Mertens, A.L.P. Rotondaro, M. Heyns, T.Q. Hurd, Z. Hatcher in *2nd Int. Symp. Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces*, S. 259, Leuven, Belgium, **1994**
- [18] R. J. Motekaitis, Y. Sun, A. E. Martell, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, 198, 421-428
- [19] Dissertation OD am Fachbereich Chemie der J. W. Goethe-Universität, Frankfurt a.M., in Vorbereitung
- [20] O. Scherf, Diplomarbeit am Fachbereich Chemie der J. W. Goethe-Universität, Frankfurt am Main, **1997**
- [21] G.J. Kontoghiorghes, *The Design of Orally Active Iron Chelators for the Treatment of Thalassemia*, Ph.D. Thesis; University of Essex, June **1982**
- [22] G.J. Kontoghiorghes, M.A. Aldouri, L. Sheppard, A.V. Hoffmann, *Lancet*, **1987**, S. 1294
- [23] A.E. Martell, R.J. Motekaitis, Y. Sun, R. Ma, M.J. Welsh, T. Pajean, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, 291, 238-246
- [24] R.C. Hider, A.D.Hall, *Prog. Med. Chem*, **1991**, 28, 43
- [25] T. Kiss, I. Sóvágó, R.B. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 3611-3614
- [26] I. Yoshida, I. Murase, R. J. Motekaitis, A. E. Martell, *Can. J. Chem.*, **1983**, 61, 2740-2744
- [27] Y. Sun, A. E. Martell, J. H. Reibenspies, M. J. Welch, *Tetrahedron*, **1991**, 47, 357-364
- [28] Y. Sun, A. E. Martell, H. L. Hu, A. Clearfield, *J. Coord. Chem.*, **1995**, 36, 23-31

- [29] S. Lindsay, in *Einführung in die HPLC*, Vieweg Verlag, Braunschweig, **1996**
- [30] H. Naumer und W. Heller, in *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, 2. Auflage, S. 60, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**
- [31] S. Kromidas, in *HPLC-Tips, Band 1*, S. 41, Verlag Hoppenstedt, Darmstadt, **1997**
- [32] M. Yamashita, J.B. Fenn, *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 4451
- [33] W.M.A. Niessen, J. van der Greef in *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry*, Marcel Dekker, Inc., New York, **1992**
- [34] Finnigan AQA Hardware Manual, ThermoQuest, Manchester, UK, **1999**
- [35] W. D. Lehmann in *Massenspektrometrie in der Biochemie*, Spektrum Akademischer Verlag, **1996**
- [36] S.J. Gaskell, *J. Mass Spectrom.*, **1997**, 32, 677-688
- [37] J.V. Iribarne, B.A. Thomson, *J. Chem. Phys.*, **1976**, 64, 2287
- [38] S. Zhou, M. Hamburger, *J. Chromatogr. A*, **1996**, 755, 189-204
- [38a] Thermo Quest, LC/MS Technical Report, ThermoQuest, USA, 1999
- [39] H. Saloniemi, S. Eränen, R. A. Ketola, J. Kokkonen, S. Lehto, K. Luomanperä, P. Vastamäki, H. Sirén, O. Anttila, *Solid State Phenom.*, **2003**, 92, 41-44
- [40] N. Vonk, B. G. J. Baars, H. Schaller, in *Troubleshooting in der HPLC*, Birkhäuser Verlag, Basel, **1990**
- [41] G. Aced, H.J. Möckel, in *Liquidchromatographie*, S. 153ff, VCH, Weinheim, **1991**
- [42] W.J. Moore, D.O. Hummel, in *Physikalische Chemie*, 4. Auflage, S. 396, Walter de Gruyter, Berlin, **1986**
- [43] S. Loper, T. Wagner, J. Butterbaugh, in *Proc. Eighth Intern. Symp. Cleaning Technol. in Semicond. Dev. Manufacturing*, J. Ruzyllo, T. Hattori, R. Opila, and R.E. Novak, Editors, Electrochemical Society PV 2003-26, S. 116-123, The Electrochemical Society Proceeding Series, Pennington, NJ, **2003**
- [44] A. El-Jamal, D. M. Templeton, *Electrochim. Acta*, **1993**, 38, 2223-30
- [45] S. Mollah, A. D. Pris, S. K. Johnson, A. B. Gwizdala III, R. S. Houk, *Anal.*

- Chem.*, **2000**, 72, 985-991
- [46] S. Zhou, M. Hamburger, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1995**, 9, 1516-1521
- [47] G. Jander, K. F. Jahr, H. Knoll, in *Maßanalyse*, 13. Aufl., S. 120 ff, Walter de Gruyter, Berlin, **1973**
- [48] T. C. Bissot, R. W. Parry, D. H. Campell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 796-800
- [49] Dr. U. Braumann, Fa. Bruker Biospin GmbH, mit freundlicher Genehmigung
- [50] A. Lommen, M. Godejohann. D.P. Venema, P.C.H. Hollman, M. Spraul, *Anal. Chem.*, **2000**, 72, 1793-1797
- [51] K.P.C. Volhardt in *Organische Chemie*, 1. Auflage, S. 990, VCH, Weinheim, **1988**
- [52] J. March in *Advanced Organic Chemistry*, 4th Edition, Wiley, New York, USA, **1992**
- [53] *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, S. 142, 2nd Edition, S. Coffey Ed., Band 1b, **1965**
- [54] U. Schöllkopf, U. Ludwig, *Chem. Ber.*, **1968**, 101, 2224-2230
- [55] W.L. Jones, R.T. Major, *J. Am. Chem. Soc.*, **1928**, 50, 2742-2747
- [56] G.W. Gale, A.A. Busnaina, *Part. Sci. Technol.*, **1999**, 17, 229-238
- [57] Y. Filbrandt, private Mitteilung
- [58] A. Schreiber, J. Efer, U. Ceglarek, W. Engewald, *GIT*, **1998**, 42, 1050-1055
- [59] M. Rittner, B. Jastorff, A. Ingendoh, P. Sander, *GIT*, **2001**, 45, 1280-1282
- [60] A. Schreiber, J. Efer, W. Engewald, *GIT*, **1999**, 43, 368-370
- [61] G. Wedler in *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 3. Auflage, VCH, Weinheim, **1987**

6 Anhang

Lebenslauf

Persönliche Daten

Sven Metzger
Anne Frank-Straße 6
60433 Frankfurt am Main
geboren am 01.05.1970 in Frankfurt am Main

Berufstätigkeit

02/1998 - 05/2003	Beschäftigung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie
04 - 12/1996	Beschäftigung als wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie

Studium

Seit 09/1998	Arbeit an der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. B.O. Kolbesen. Thema: Halbleitersilicium-Reinigungschemie mit Komplexbildnern Untersuchung der Komplexbildnerstabilität mit Hochdruckflüssigkeitschromatographie und Massenspektrometrie
04/1996	Aufnahme zu den Arbeiten an einer Dissertation unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. B.O. Kolbesen. Thema: Untersuchung von Halbleiter- silicium mit oberflächensensitiven Methoden.
05/1995	Diplom der Chemie. Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr B.O. Kolbesen im Fachbereich Anorganische und Analytische Chemie. Thema: Quantifizierung von Anreicherungs-faktoren beim VPD-Verfahren mit TXRF und Radiochemie.
01/1993	Vordiplom der Chemie
10/1989	Studium der Fachrichtung Diplom-Chemie

Wehrdienst

1997	Grundwehrdienst in Lahnstein
------	------------------------------

Schule

1989	Allgemeine Hochschulreife
1986-1989	Ziehenschule in Frankfurt am Main
1976-1986	Peter Petersen-Schule in Frankfurt am Main

Publikationen und Tagungsteilnahme

- 7th Conference on Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces, Brüssel, Belgien:
S. Metzger, B. O. Kolbesen, *Solid State Phenom.*, im Druck (2005)
- 204th Meeting of The Electrochemical Society, Orlando, USA:
S. Metzger, B. O. Kolbesen, in *Intern. Symp. Clean. Technol. in Semicond. Dev. Manufacturing VIII*, **PV 2003-26**, p. 385, J. Ruzyllo, T. Hattori, R.B. Novak, R.L. Opila, Editors, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (2003)
- Freiburger Siliciumtage 2003, Freiberg, Deutschland:
O. Doll, S. Metzger, B. O. Kolbesen, in *Halbleitermaterialien, Prozesstechnologie und Diagnostik / Freiburger Siliciumtage 2003*. Freiburger Forschungsforum. 54. Berg- und Hüttenmännischer Tag 2003. H.-J. Moller ; G. Roewer, Hrsg., Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiburger Forschungshefte: **B 327** Werkstofftechnologie, S. 153
- 203rd Meeting of The Electrochemical Society, Paris, Frankreich:
S. Metzger, B. O. Kolbesen, in *Analytical and Diagnostic Techniques for Semiconductor Materials, Devices, and Processes 2003*, **PV 2003-03**, p. 170, B. O. Kolbesen, C. L. Claeys, P. Stallhofer, F. Tardif, Editors, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (2003)
- 6th Conference on Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces, Oostende, Belgien:
S. Metzger, B. O. Kolbesen, *Solid State Phenom.*, **92**, 37 (2003)

Meine akademischen Lehrer waren:

Prof. Dr. Bartl, Dr. W. Bats, Prof. Dr. F. Becker, Prof. Dr. W. Bensch, Prof. Dr. H. Bock, Prof. Dr. B. Brutschy, Prof. Dr. F.J. Comes, Prof. Dr. E. Egert, Prof. Dr. J. Engels, Prof. Dr. L. Fabry, Prof. Dr. K.-H. Gericke, Prof. Dr. M. Göbel, Prof. Dr. C. Griesinger, Prof. Dr. W. Grill, Prof. Dr. K. Hensen, Prof. Dr. H. Heydtmann, Prof. Dr. W. Jaeschke, Prof. Dr. C. Jochum, Prof. Dr. Junior, Prof. Dr. K.-H. König, Prof. Dr. G. H. Kohlmaier, Prof. Dr. B.O. Kolbesen, Prof. Dr. W. Martienssen, Prof. Dr. G. Quinkert, Prof. Dr. D. Rehm, Prof. Dr. E.A. Reinsch, Prof. Dr. P. Rosmus, Prof. Dr. A. Schaarschmidt, Prof. Dr. C. Schiller-Scotland, Prof. Dr. R. Schlögl, Prof. Dr. G. Schmalzing, Prof. Dr. M.U. Schmidt, Prof. Dr. D. Schubert, Prof. Dr. F. Schüth, Prof. Dr. W. Schwarz, Prof. Dr. W. Sterzel, Prof. Dr. M. Trömel

Eidesstattliche Versicherung:

Ich erkläre hiermit, daß ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Zuhilfenahme der angegebenen Hilfsmittel erstellt habe.

Frankfurt am Main, den 15.07.2004