



Herausforderung

Präzise TCI-Bestimmung in Kunststoffen für das Polymerrecycling

Lösung

Direkte Analyse durch quantitative Verbrennung mit einem automatisierten Chlor-Analysator mit intelligenter Probenzufuhrtechnik und coulometrischer Detektion

Direkte Bestimmung des Gesamtchlorgehalts in Plastikabfällen zum Recycling

Einleitung

Gemischte Plastikabfälle sind zum einen wichtige Ersatzbrennstoffe für die Energieerzeugung geworden. Außerdem gelten sie als wertvolle Rohstoffe für die Recyclingindustrie, welche dazu beitragen, die Menge an neu hergestellten Kunststoffen zu verringern. Um eine reibungslose Verarbeitung und eine hohe Qualität der Endprodukte zu gewährleisten, muss die genaue Elementzusammensetzung bestimmt werden. Dies ist auch entscheidend, um die Emission unerwünschter gefährlicher Verbindungen in die Umwelt zu vermeiden. Neben Schwermetallen, Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel spielt auch Chlor eine wichtige Rolle.

Die Bestimmung des Anteils von PVC (Polyvinylchlorid) in Mischplastikabfällen ist eine wesentliche analytische Aufgabe, da das in PVC enthaltene Chlor ein unerwünschter Bestandteil ist. Bei der Verarbeitung kann sich HCl bilden, welches Systemkomponenten beschädigen und teure Katalysatoren vergiften kann. Um diese Probleme zu vermeiden ist es entscheidend, den Chlorgehalt genau und

schnell zu bestimmen. Gemäß einem technischen Leitfaden der Europäischen Kommission^[1] müssen Abfälle für die Wiederverwendung auch hinsichtlich ihres Halogengehalts klassifiziert werden. Dies kann gemäß der EN 14582^[2] durch Verbrennung in einer Sauerstoffatmosphäre und anschließender Anwendung verschiedener Nachweisverfahren erfolgen. Hierfür steht eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung, die aber oft einen hohen Aufwand, lange Bearbeitungszeiten und fehlende Benutzerfreundlichkeit aufweisen. Eine Automatisierung des gesamten Analyseprozesses von der Probenzufuhr über den Aufschluss bis hin zur Detektion ist oft nicht realisierbar. Die Elementaranalyse bietet mit der direkten automatischen Chlorbestimmung eine überlegene Alternative zu diesen Methoden.

Der multi EA 4000 ermöglicht die direkte Analyse des Gesamtchlorgehalts in Polymeren und anderen anspruchsvollen organischen Materialien und bietet damit einen neuartigen, einfachen und

kostengünstigen analytischen Ansatz. Auf einen Hochtemperatur-Verbrennungsschritt der Kunststoffe in Sauerstoffatmosphäre folgt eine automatische mikrocoulometrische Titration der gebildeten HCl. Der Gesamtchlorgehalt wird somit direkt aus der Originalprobe ohne zusätzliche Probenvorbereitungsschritte quantifiziert.

Materialien und Methoden

Proben und Reagenzien

Es wurden zwei Kunststoffproben analysiert, die bereits zu homogenen, grauen Flocken gemahlen und gesiebt waren (Partikelgröße ≤ 1 mm). Für die Analysen wurden Probenmengen von 45 – 56 mg verwendet.

Probenvorbereitung

Die Proben wurden direkt analysiert. Es war keine Probenvorbereitung, wie z.B. Homogenisierung, erforderlich.

Geräte und Durchführung

Die geschredderten Plastikabfälle wurden mit dem multi EA 4000 CI Elementaranalysator analysiert, der mit einem Weitbereichscoulometer und einer Splitfunktion ausgestattet ist. Zunächst wurden die zerkleinerten Kunststoffproben in Quarzprobenschiffchen eingewogen und dann mit ausgeglühtem, hochreinem Quarzsand bedeckt. Die so vorbereiteten Proben wurden mit Hilfe des Feststoffprobegebers FPG 48 automatisch in das Quarzverbrennungsrohr des multi EA 4000 CI überführt und kontrolliert verbrannt, wobei ein vorprogrammierter Parametersatz aus der Methodenbibliothek der Gerätesoftware verwendet wurde. Dadurch wird eine langsame und vollständige Reaktion gewährleistet, sodass ein rußfreier Betrieb und genaue Ergebnisse gewährleistet werden.

In der ersten Zone des Verbrennungsrohres wird die Probe in einer inerten Argon Atmosphäre bei bis zu 1050 °C pyrolysiert. In der zweiten Zone werden die gebildeten Pyrolysegase in einer sauerstoffreichen Atmosphäre bei 1050 °C oxidiert. Anschließend wird das Messgas getrocknet und eventuell gebildete Partikel wie Asche entfernt, um Interferenzen und Analyt Verluste zu vermeiden. Das gebildete HCl-Gas wird entweder mit oder ohne Anwendung des Split-Modus in die Coulometerzelle für hohe Konzentrationen überführt, wo es vollständig im Zellelektrolyten gelöst wird. Je nach verwendetem Modus und Zubehör kann ein effektiver Arbeitsbereich von 0,3 µg bis 10 µg Chlor abgedeckt werden.

Der Elementaranalysator multi EA 4000 bietet einen weiten Arbeitsbereich ab einer Nachweisgrenze von 0,3 ppm bis zu 10 % Chlor im Split-Betrieb. Typische Messzeiten pro Probe liegen bei 3 - 10 min. Das robuste Gerätedesign macht es zur perfekten Wahl für industrielle Qualitätskontroll-Labore (at-line) und klassische Auftragslabore (offline).

Kalibrierung

Die coulometrische Chlorbestimmung ist eine absolute Methode nach dem Faradayschen Gesetz, daher ist eine Kalibrierung des Analysators nicht erforderlich. Die einwandfreie Funktion des Systems (Titrationszelle) wurde mit einer wässrigen HCl-Lösung mit genau bekanntem Chlorgehalt getestet. Für die Analyse im Split-Modus ist ein Split-Faktor erforderlich, welcher mit der gleichen HCl-Standardlösung ermittelt wurde.

Methodenparameter

Es wurden Standardmethodeeinstellungen aus der Methodenbibliothek verwendet. Die Parametereinstellungen für den Verbrennungsprozess und den Probentransfer sind in den Tabellen 1 und 3 zusammengefasst. Die Auswerteparameter für die Detektion von Chlor sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 1: Prozessparameter

Parameter	Einstellung
Temperatur	1050 °C
O ₂ -Fluss (Verbrennung)	0.4 l/min
Ar-Fluss (Pyrolyse)	0.4 l/min

Tabelle 2: Cl-Detektionsparameter

Parameter	Einstellung
Max. Titrationszeit	600 s
Titrationsverzögerung	10
Zelltemperatur	20 °C

Tabelle 3: FPG 48 Parameter

Geschwindigkeit [mm/min]	Position [mm]	Einstellung
500	75	0
100	180	180
100	325	0

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse für die zerkleinerten Kunststoffproben und ein Standardmaterial mit bekanntem Chlorgehalt sind in Tabelle 4 als Durchschnitt von drei Wiederholungsmessungen pro Probe zusammengefasst. Eine Dreifachbestimmung wird für solche inhomogenen Mehrkomponenten-Matrizes empfohlen, um beste Analyseergebnisse zu erzielen. Die gute Übereinstimmung zwischen dem gemessenen Chlorgehalt und dem Erwartungswert des Standardmaterials beweist die hervorragende Leistungsfähigkeit des Analysesystems.

Tabelle 4: Ergebnisse der Chlorbestimmung in Kunststoffmaterialien

Proben ID	TCl [g/kg]	SD [g/kg]	Einwaage [mg]
Kunststoffe 1	7,79	± 0,20	45 – 56
Kunststoffe 2	10,94	± 0,76	45 – 56
Cl Standard (34,45 g/kg)	35,31	± 1,17	50

Das Verbrennungsverhalten der beiden zerkleinerten Kunststoffproben war sehr gut. Die gewählte Probenmenge verbrannte gleichmäßig und ohne Rußbildung, was sich auch in der geringen Standardabweichung bei Wiederholungsmessungen widerspiegelt. Typische Messkurven für die Kunststoffproben und das Standardmaterial sind in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt.

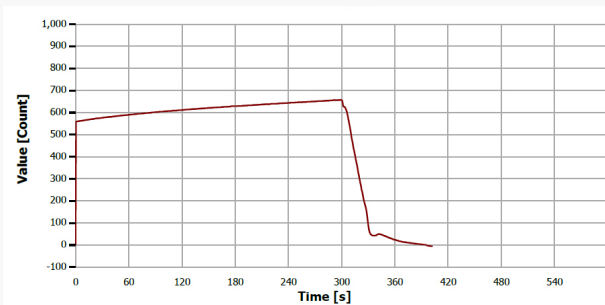


Abb. 1: TCl Messkurve für Probe „Kunststoffe 2“

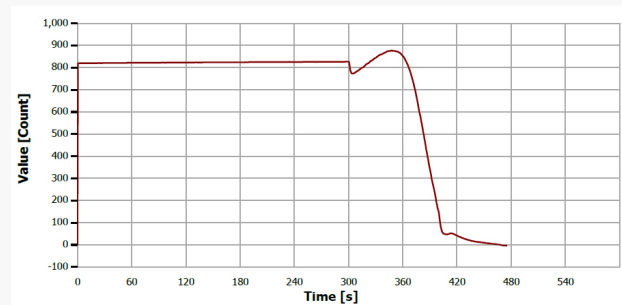


Abb. 2: TCl Messkurve für Standard 35,45 g/kg

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Analyse von zerkleinerten Kunststoffen ist die kontrollierte Probenezufuhr und stetige Verbrennung, die Aufreinigung und Trocknung des Messgases und die anschließende Absorption des gebildeten HCl-Gases im Elektrolyten der Zelle. Die Chlordetektion mittels coulometrischer Titration dauert dagegen weniger als 2 Minuten. Dank einer vollautomatischen und dynamischen Anpassung des Titrationsstroms an den vorliegenden Cl-Gehalt. Die resultierende Gesamtzeit pro Probenreplik beträgt etwa 10 Minuten. Da die Verbrennung und der Probentransfer auf die spezifischen Anforderungen der Matrix optimiert sind, ist es nicht möglich, den Prozess zu beschleunigen, ohne die Sicherheit und die quantitative Verbrennung der Probe zu beeinträchtigen.

Zusammenfassung

Der Elementaranalysator multi EA 4000 ermöglicht die sichere und exakte Bestimmung des Chlorgehalts in zerkleinerten Kunststoffproben. Dank des Feststoffprobengebers FPG 48 können gemahlene und gesiebte Probenmengen von ca. 50 mg direkt der Chloranalyse zugeführt werden. Der Probengeber verwendet für den Transport der Proben in das Verbrennungsrohr einen vordefinierten Parametersatz aus der Methodenbibliothek des Analysators, der für reaktive organische Matrices wie Kunststoffproben geeignet ist. Der Anwender muss keine weitere Methodenentwicklung vornehmen, da Position, Geschwindigkeit und Wartezeiten voreingestellt sind. Der Analysator multi EA 4000 ist mit einer Titrationszelle und einer von Analytik Jena patentierten robusten Drei-in-Eins-Keramikelektrode ausgestattet. Das Gerät ist optimiert für Robustheit, geringen Wartungsaufwand und hohe Benutzerfreundlichkeit unabhängig vom Kenntnisstand des Anwenders und der Laborumgebung. Außerdem ermöglicht die Hochkapazitäts-Titrationszelle einen weiten Arbeitsbereich von bis zu 10 % Cl (im Split-Modus).



Abb. 3: Empfohlene Systemkonfiguration multi EA 4000 mit FPG 48

Referenzen

- [1] Bekanntmachung der Kommission über technische Leitlinien für die Einstufung von Abfällen, 09.04.2018, C 124/01
- [2] DIN EN 14582:2016-12 Charakterisierung von Abfällen - Halogen- und Schwefelgehalt -Sauerstoffverbrennung in geschlossenen Systemen und Bestimmungsverfahren

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.

Unternehmenshauptsitz

Analytik Jena GmbH+Co. KG
 Konrad-Zuse-Straße 1
 07745 Jena · Deutschland

Tel. +49 3641 77 70
 Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com
 www.analytik-jena.com

Version 1.0 · Autor: AnGr
 de · 10/2022
 © Analytik Jena | Bilder ©: Pixabay/Hans