

AZ 01371

UMWELT
STIFTUNG



Gefördert durch die

Deutsche Bundesstiftung Umwelt

4500 Osnabrück - Postfach 17 05

Abschlußbericht

zum Projekt

**Entwicklung und Erprobung eines Gleitfunkspektrometers zur
Charakterisierung von nichtleitenden Materialien und sein Einsatz bei der
Wiederverwertung von Kunststoffen**

Inhalt

- 1 Einleitung
- 2 Aufbau und Charakterisierung des Spektrometers
- 3 Untersuchungen zur Kunststoffidentifizierung
 - 3.1 Analyse der Emissionsspektren
 - 3.2 Analyse der gasförmigen Pyrolyseprodukte
- 4 Bestimmung von metallischen Additiven in Kunststoffen
- 5 Detektion von Chlor als Bestandteil von flammhemmenden Additiven in Kunststoffen
- 6 Ausblick

1 Einleitung

Zur Analyse kompakter, elektrisch nichtleitender Materialien steht eine begrenzte Anzahl geeigneter Methoden zur Verfügung. Diese Methoden sind in der Lage, entweder die Hauptkomponenten des Stoffes zu erfassen oder aber Bestandteile in niedrigeren Konzentrationen.

Ein typisches Problem der Materialanalytik ist die Analytik von Kunststoffen. Zur Charakterisierung von Kunststoffen muß einerseits die Art des organischen Polymers ermittelt werden. Ergänzend müssen metallhaltige Additive erfaßt werden, die in vielen Fällen umweltrelevant sind und zusätzlich sind Informationen über halogenhaltige, flammhemmende Zusätze erwünscht. Um diese Anforderungen zu erfüllen, kann eine Kombination von zwei Methoden herangezogen werden. Zum Beispiel kann zur Ermittlung des Polymers eine molekülspektrometrische Methode wie die Infrarotspektrometrie eingesetzt werden. Diese Methode ermöglicht aber nicht die Erfassung elementspezifischer Additive wie Cadmium, Blei, Zinn oder Calcium, die als Stabilisatoren oder Füllstoffe in Form verschiedener Verbindungen den Kunststoffen zugesetzt werden. Hier kann die Röntgenfluoreszenzanalyse benutzt werden, die auch die Erkennung von chlor- oder bromhaltigen Stoffen in begrenztem Umfang ermöglicht.

Die Kombination von zwei Methoden ist nicht nur unter dem Gesichtspunkt der Kosten aufwendig, sondern wirkt sich auch nachteilig auf die Probenvorbereitung und Analysenzeit aus.

Die Probleme, die hier am Beispiel der Kunststoffanalytik aufgezeigt wurden, treten in ähnlicher Form auch bei Materialien wie Glas, Keramik, oder Lackschichten auf.

Ausgehend von diesem Stand der analytischen instrumentellen Technik wurde das vorliegende Projekt in Angriff genommen, um zu prüfen, ob die prinzipiell neue Methode der Gleitfunkenpektrometrie als Alternative betrachtet werden kann und ihre Leistungsfähigkeit ausreicht, um eine Analytik kompakter Nichtleiter aufzubauen.

2 Aufbau und Charakterisierung des Spektrometers

Prinzipiell besteht ein Gleitfunkenpektrometer aus drei Hauptkomponenten, die aufeinander abgestimmt werden müssen, um für ein analytisches Problem die optimale Lösung zu finden:

- Funkengenerator
- Optik
- Funkenkopf

Der Funkengenerator wurde in Zusammenarbeit mit der Fa. Puls-Plasmatechnik GmbH (PPT, Dortmund) entwickelt und besaß folgende Kenndaten:

- Hochspannungspuls von max. 20 kV innerhalb von 2 μ s
- quasirechteckiger Gleichstromimpuls einstellbar zwischen 100-800 A bei ca. 6 μ s Dauer
- Impulswiederholrate zwischen 20 und 200 Hz
- Einpassung des gesamten Generatorsystems in ein 19"-Gehäuse in 3 HE um die Forderung nach einem kompakten Gesamtsystem sicherzustellen

Die Fa. IKS (Duisburg) lieferte zu diesem Generator die Optik in Form eines Diodenarray-Spektrometers in prozeßoptimierter Ausführung.

Kenndaten der Optik:

- robuster, kompakter Aufbau in 19"-Gehäuse 4 HE
- keine mechanisch bewegten Teile
- hoher Lichtdurchsatz f/2.9
- große Meßgeschwindigkeit, max. 40 Spektren/Sekunde
- komplette Computersteuerbarkeit über IEEE-488 Schnittstelle

Die Steuerung des Spektrometers sowie die Auswertung der gemessenen Spektren erfolgte über einen kompakten Industrie-PC (486/33 MHz).

Als Software wurde die Laborsoftware der Fa. IKS verwendet, die zur Steuerung sämtlicher Spektrometerfunktionen und der Datenverarbeitung geeignet war. Als zusätzliches Programmpaket wurde das komplexe chemometrische Softwarepaket UNSCRAMBLER der norwegischen Fa. Camo eingesetzt.

Die Entwicklung und Erprobung der Funkenmeßköpfe wurde vom Fachgebiet Instrumentelle Analytik an der Universität Duisburg übernommen. Der Funkenmeßkopf des Gleitfunken-spektrometers muß folgende Charakteristika aufweisen:

- er muß die Energie des Impulsgenerators über geeignete Elektroden sicher auf die Oberfläche des zu untersuchenden Materials bringen
- die Elektroden müssen leicht austauschbar sein
- die entstehenden Geräusche durch Schockwellen müssen möglichst gedämpft werden
- die erzeugte Emissionsstrahlung muß der optischen Analyseinheit zugeführt werden
- die Optik muß möglichst freigehalten werden von den Verdampfungsprodukten

- das Gehäuse muß inert sein gegenüber gebildeten korrosiven Gasen
- gute praktische Handhabung und preiswert

Als Ergebnis der Entwicklung wurden zwei Typen von Meßköpfen erhalten, die jeweils ihre Vorzüge und Nachteile haben. Bei einem Funkenmeßkopf wurde ein starres Gehäuse aus Teflon gefertigt. Um die Elektroden sicher und optimal mit der Oberfläche des Materials in Kontakt zu bringen, wurden die Elektroden in Halterungen angeordnet, die gefedert und damit beweglich waren. Elektrodenabstand und -durchmesser waren somit variabel. Die Halterung und vor allem die Federn waren aber empfindlich gegenüber korrosiven Gasen und mußten von Zeit zu Zeit ausgetauscht werden.

Bei dem zweiten Typ der Meßköpfe wurden die Elektrodenhalterungen ohne bewegliche Teile konstruiert. Um aber den Kontakt zur Oberfläche des Materials sicherzustellen, wurde das Gehäuse wie eine Teleskopfederung aufgebaut und war damit beweglich. Die bewegten Teile waren aber nicht den korrosiven Gasen direkt ausgesetzt, da Schutz durch einen Balg gewährt wurde.

Als Elektrodenmaterialien wurden Kupfer, Silber und Wolfram getestet. Wolfram dotiert mit 2% Thorium erwies sich aufgrund seiner Härte als das Material mit den günstigsten Eigenschaften. Die Verschmutzung der Optik im Meßkopf (Linse aus Quarz) wurde durch Spülung des Meßkopfes bzw. Absaugung der Gase minimiert.

3 Untersuchungen zur Kunststoffidentifizierung

Zur Untersuchung der interessanten Fragestellung, der Identifizierung der Polymermatrix von Kunststoffen, wurde ein Satz von etwa 120 Proben beschafft. Die Proben wurden teilweise als Neuware von Firmen der Kunststoffverarbeitung zur Verfügung gestellt, zum anderen wurden Proben gebrauchter Kunststoffe gesammelt, deren Identität einwandfrei gesichert war.

Das Problem der Kunststoffidentifizierung konnte prinzipiell aus zwei Richtungen angegangen werden. Als wichtigste Informationsquelle sollten die Emissionsspektren ausgewertet werden, aber auch die gasförmigen Pyrolyseprodukte können Hinweise auf die Polymermatrix liefern.

3.1 Analyse der Emissionsspektren

Die Optik des Gleitfunkenpektrometers lieferte Spektren im Bereich von 200-490 nm, die aus der Anregung von drei Materialien stammen: dem Kunststoff, der Atmosphäre im Funkenmeßkopf und dem Elektrodenmaterial. Durch die Verwendung von Wolfram als Elektrodenmaterial ist der spektrale Einfluß der Elektroden zu vernachlässigen. Die Spektren zeigen Atom- und Ionenspektren der im Kunststoff enthaltenen Elemente, Molekülbanden und Kontinuumsanteile als Untergrund.

Eine Reihe von Emissionslinien konnten bestimmten Atomen oder Atomgruppen zugeordnet werden, eine Zuordnung zu bestimmten Polymeren zur Identifizierung konnte aber nicht getroffen werden. Nur die Zuordnung einer nicht sehr ausgeprägten Schulter im Bereich von 460 nm als einer vom Element Chlor verursachten Emission konnte zur Identifizierung von PVC benutzt werden.

Eine grobe, aber bereits nützliche Sortierung der Polymeren, konnte durch die Chemometriesoftware der Fa. Camo erreicht werden.

Diese Software ist in der Lage, die in den Spektren enthaltenen Informationen wesentlich effizienter zu nutzen als eine optische Auswertung durch den Beobachter. Es konnte durch Kalibrierung des Verfahrens mit dem vorhandenen Probensatz eine Identifizierung von Polyolefinen, styrolhaltigen Polymeren, PVC, Polyamiden und restlichen Kunststoffen erzielt werden. Damit war ein Ziel der Entwicklung erreicht bzw. übertroffen, die Unterscheidung von PVC und anderen Kunststoffen.

3.2 Analyse der gasförmigen Pyrolyseprodukte

Bei der Erzeugung eines Emissionsspektrums durch den Gleitfunken, der in einer Atmosphäre von Luft die Oberfläche des Kunststoffs angreift, entstehen durch die hohen Temperaturen Pyrolyse- und Verbrennungsprodukte der Polymermatrix. Aus den entstehenden gasförmigen Produkten sollten Rückschlüsse auf die im Kunststoff vorliegende Struktur zu ziehen sein.

Die Untersuchung der gasförmigen Produkte mit Hilfe der Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) lieferte nur Hinweise auf das Vorliegen von Polymeren mit aliphatischer Grundstruktur oder aromatischen Monomeren. Diese Aussage ist aber viel schneller und einfacher über die Auswertung der Emissionsspektren zu erhalten, so daß eine Analyse der gasförmigen Produkte der Gleitfunkenpektrometrie zur Identifizierung der Polymermatrix nicht geeignet ist.

4 Bestimmung von metallischen Additiven in Kunststoffen

Eine sehr wichtige Zielsetzung des Entwicklungsprojektes war die Prüfung der Detektierbarkeit und Bestimmbarkeit metallhaltiger Additive in Kunststoffen. Die Rückführung gebrauchter Kunststoffe in den Kreislauf ist stark abhängig von der Möglichkeit, metallhaltige Additive oder Füllstoffe zu erkennen und eine entsprechende Sortierung vorzunehmen. Gesetzliche Regelungen erfordern eine Entfernung von Kunststoffen aus dem Kreislauf der Wiederverwertung, wenn die Cadmiumgehalte einen bestimmten Schwellenwert übersteigen. Aber auch die Qualitätskontrolle von Recyclaten fordert den Ausschluß aus der Wiederverwertung, wenn die Art oder Konzentration bestimmter Additive oder Füllstoffe nicht den Anforderungen entspricht.

PVC ist der Kunststoff, dem sehr häufig und in großer Vielfalt metallhaltige Additive oder Füllstoffe zugesetzt werden. Die Analyse der zur Verfügung stehenden Proben ergab, daß die Erfassung entsprechender metallischer Elemente in PVC kein Problem darstellt und als gelöst betrachtet werden kann. Es konnte durch den Vergleich mit analysierten Materialien gezeigt werden, daß 0.01 - 0.1 % der Elemente Sn, Cd, Pb, Ca und anderen detektierbar und halbquantitativ bestimmbar sind. Der Grund für die niedrigen Bestimmungsgrenzen und die gute Detektierbarkeit ist gegeben durch den Chlorgehalt des PVC. Das in diesem Kunststoff enthaltene Chlor bildet offensichtlich bei den Temperaturen des Gleitfunken verdampfbare Metallchlorid die entsprechend intensive Spektrallinien liefern.

Die Untersuchung anderer Kunststoffe auf ihre Gehalte an metallhaltigen Additiven führte nicht zu so befriedigenden Resultaten. Cadmiumhaltige Telefongehäuse aus ABS, die von einer Recyclingfirma zur Verfügung gestellt wurden, wurden systematisch analysiert. Es zeigte sich, daß die Erfassung von Cadmium erst bei Konzentrationen von 0.1 % und höher möglich ist und damit wesentlich höher liegt als in PVC. Auch in anderen, nicht chlorhaltigen Polymeren konnten die metallhaltigen Additive nicht so gut erfaßt werden wie in PVC.

5 Detektion von Chlor als Bestandteil von flammhemmenden Additiven in Kunststoffen

Vielen Kunststoffen wird bei der Verarbeitung zu Gebrauchsartikeln ein flammhemmendes Additiv zugesetzt, um die Gefahr bei Bränden zu mindern. Typische flammhemmende Substanzen enthalten häufig chlorierte oder bromierte Stoffe, da ihre Wirkung bekannt ist. Kunststoffe mit flammhemmenden Additiven müssen ebenfalls erkannt werden, um sie aus dem Kreislauf der Verwertung zu entfernen.

Die Erkennung dieser Flammhemmer, die im allgemeinen mit Konzentrationen $< 5\%$ in den Kunststoffen vorliegen, war aus der Analyse der Emissionsspektren nicht möglich. Obwohl eine Emissionslinie für Chlor bei etwa 460 nm gefunden wurde, reichten die Konzentrationen für das Element Chlor nicht aus, um die flammhemmenden Stoffe zu detektieren. Eine entsprechende Spektrallinie für Brom wurde nicht gefunden.

Einen Ansatz zur Detektion chlor- und bromhaltiger Additive lieferte die Analyse der gasförmigen Produkte, die bei der Gleitfunkenpektrometrie entstehen. Die GC/MS - Analyse ermöglichte die Identifizierung chlorierter oder bromierter aliphatischer und aromatischer Verbindungen, die als Fragmente gebildet werden.

Einer praktischen Nutzung dieser Erkennungsmöglichkeit steht aber der große apparative und zeitliche Aufwand entgegen, sodaß sich diese Methode nur als Labormethode und nicht zur Routine anbietet.

6 Ausblick

Mit dem zur Verfügung stehenden Gerät, dessen Kenndaten zuvor angegeben wurden, konnte gezeigt werden, daß die Gleitfunkenpektrometrie als neue Analysenmethode zur Beurteilung von Kunststoffen sehr gut geeignet ist. Sie hat sich als zuverlässig erwiesen und liefert schnelle und umfassende Informationen, die von einer anderen Analysenmethode allein nicht erbracht werden können.

Die Leistungsfähigkeit der Methode ließe sich aber mit hoher Wahrscheinlichkeit noch erheblich steigern, wenn apparative Veränderungen vorgenommen würden und leistungsfähigere Software eingesetzt würde. So würde eine Erweiterung des Spektralbereichs bis in den Bereich des nahen Infraroten zusätzliche Informationen bereitstellen, die sich zu umfassenden Aussagen auswerten lassen. Auch der Versuch, die Anregungsstromstärke des Funken zu erhöhen, könnte sich bei der Detektion von Metallen in Kunststoffen als vorteilhaft erweisen. Zusätzlich könnte durch beide Maßnahmen die Detektierbarkeit von Brom durch die Identifizierung einer geeigneten Spektrallinie erreicht werden.

Die Verwendung leistungsfähigerer Software auf der Basis neuronaler Netzwerke würde ebenfalls die Identifizierung von Kunststoffen verbessern.

Neben der Bearbeitung der Kunststoffproblematik wird das Gerät zur Zeit auf seinen Einsatz zur Analyse pulverförmiger anorganischer Produkte wie Keramikpulver getestet, um weitere Anwendungsfelder zu erschließen.