

Prüfung von Kunststoffen, Kautschuk und Elastomeren

Bestimmung des Chlorgehaltes**DIN**
53 474

Testing of plastics, rubber and elastomers; determination of the chlorine content

Zusammenhang mit der von der International Organization for Standardization (ISO) herausgegebenen Empfehlung ISO/R 1158-1970 siehe Erläuterungen.

In dieser Norm bedeutet % der Massegehalt des gelösten Stoffes in der Lösung. Falls nichts anderes angegeben wird, gilt für Reagenzien der Reinheitsgrad „zur Analyse“ und als Bezugstemperatur für die Dichte von Flüssigkeiten 20 °C. Reagenzlösungen ohne Angabe des Lösungsmittels sind Lösungen in destilliertem Wasser oder Wasser entsprechender Reinheit. Bei analytischen Arbeitsgängen bedeutet Wasser destilliertes Wasser oder Wasser entsprechender Reinheit.

Inhalt

	Seite		Seite
1 Zweck und Anwendung	2	5.4 Aufschluß nach Grote-Krekeler	4
2 Kurzbeschreibung der Aufschluß- und Bestimmungsverfahren	2	5.5 Aufschluß nach Wickbold	5
3 Entnahme und Vorbehandlung der Proben	3	6 Bestimmungsverfahren	7
4 Anzahl der Bestimmungen	3	6.1 Gravimetrische Bestimmung	7
5 Aufschlußverfahren	3	6.2 Titration nach Volhard	7
5.1 Aufschluß nach Carius	3	6.3 Elektrometrische Titration	9
5.2 Aufschluß nach Wurzschnitt	3	6.4 Titration nach Mohr	9
5.3 Aufschluß nach Schöniger	4	6.5 Mercurimetrische Titration	9
		7 Blindversuch	10
		8 Prüfbericht	10

Fortsetzung Seite 2 bis 10
Erläuterungen Seite 10

Normenausschuß Kunststoffe (FNK) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
Normenausschuß Materialprüfung (FNM) im DIN
Normenausschuß Kautschuktechnik (FAKAU) im DIN

1 Zweck und Anwendung

Die in dieser Norm angegebenen Verfahren dienen der Bestimmung des Chlorgehaltes von Kunststoffen, Kautschuk, Kautschuk-Mischungen, Hartgummi, Regenerat und Elastomeren, jedoch nicht bei Anwesenheit von Brom und Jod. Die Anwesenheit von Fluor stört nicht.

Bei Auswahl des geeigneten Aufschluß- und Bestimmungsverfahrens kann nach den Angaben in der nachfolgenden Tabelle verfahren werden.

Tabelle. Empfehlungen für die Anwendung von Aufschluß- und Bestimmungsverfahren

Chlorgehalt	Einwaage g	Aufschluß nach	Verfahren		
			Abschnitt	Bestimmung	Abschnitt
gering (unter 1 %)	1 bis 3	Grote-Krekeler oder Wickbold	5.4	Titration nach Mohr, mercurimetrische Titration	6.4
			5.5	oder elektrometrische Titration	6.5
					6.3
mittel (1 bis 10 %)	0,1 bis 0,3	Carius	5.1	Gravimetrische Bestimmung oder	6.1
		Schöniger*) oder	5.3	Titration nach Volhard	6.2
		Wickbold oder	5.5	oder elektrometrische Titration	6.3
		Wurzschnitt	5.2		
hoch (über 10 %)	0,02 bis 0,035	Schöniger**) oder	5.3	Elektrometrische Titration	6.3
		Wickbold oder	5.5	oder Titration nach Volhard	
		Wurzschnitt	5.2		6.2

*) Nur bei erhöhter Einwaage und Verwendung eines größeren Erlenmeyerkolbens für die Verbrennung der Probe.

**) Bei sehr hohem Chlorgehalt Einwaage unter 0,02 g senken, weil sonst die Verbrennung unvollständig bleiben kann (Kohlebildung).

Der Aufschluß nach Carius ist sehr genau und wird deshalb insbesondere bei Schiedsuntersuchungen angewendet. Er erfordert jedoch einen größeren Zeitaufwand als die anderen Verfahren.

Der Aufschluß nach Schöniger zeichnet sich gegenüber den anderen Verfahren durch einen besonders geringen Zeitaufwand aus.

2 Kurzbeschreibung der Aufschluß- und Bestimmungsverfahren

2.1 Aufschlußverfahren

2.1.1 Aufschluß nach Carius

Beim Aufschluß nach Carius wird die Probe in einem geschlossenen Einschmelzrohr bei 230 °C mit rauchender Salpetersäure in Gegenwart von Silbernitrat umgesetzt.

2.1.2 Aufschluß nach Wurzschnitt

Beim Aufschluß nach Wurzschnitt wird die Probe in einer Universalbombe aus Nickel in Gegenwart einiger Tropfen Äthylenglykol mit einem großen Überschuß an Natriumperoxid zur Reaktion gebracht.

2.1.3 Aufschluß nach Schöniger

Beim Aufschluß nach Schöniger wird die Probe in einem Erlenmeyerkolben in Sauerstoffatmosphäre verbrannt und das Verbrennungsgas in verdünnter Kalilauge absorbiert.

2.1.4 Aufschluß nach Grote-Krekeler

Beim Aufschluß nach Grote-Krekeler wird die Probe in einem Gerät (siehe Bild 4) in einem mit Sauerstoff angereicherten Luftstrom verbrannt und das Verbrennungsgas in einer 5%igen Wasserstoffperoxid-Lösung absorbiert.

2.1.5 Aufschluß nach Wickbold

Beim Aufschluß nach Wickbold wird die Probe in einem Gerät (siehe Bild 5) in Sauerstoff oxidiert, das Verbrennungsgas durch eine Knallgasflamme geleitet und in einer 0,1 %igen Natronlauge absorbiert.

2.2 Bestimmungsverfahren

2.2.1 Gravimetrische Bestimmung

Das nach dem Aufschluß nach Carius entstandene Reaktionsgemisch wird aus dem Einschmelzrohr mit Wasser in einen Becher übergeführt, das Silberchlorid abfiltriert, 30 Minuten bei etwa 110 °C in einem Wärmeschrank getrocknet und gewogen.

2.2.2 Titration nach Volhard

Das Chlorid in der Aufschluß-Lösung wird durch Zugabe von 50 cm³ 0,1 N Silbernitrat-Lösung als Silberchlorid ausgefällt und abfiltriert. Die nicht durch die Fällung des Silberchlorids verbrauchte 0,1 N Silbernitrat-Lösung wird durch Titration des Filtrates mit einer 0,1 N Ammoniumthiocyanat-Lösung ermittelt.

2.2.3 Elektrometrische Titration

Die Aufschluß-Lösung wird mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 2 eingestellt und nach Zugabe von Methanol mit 0,1 N oder 0,05 N Silbernitrat-Lösung potentiometrisch titriert.

2.2.4 Titration nach Mohr

Die Aufschluß-Lösung wird neutralisiert und nach Zugabe von 5 %iger Kaliumchromat-Lösung mit einer 0,05 N Silbernitrat-Lösung titriert.

2.2.5 Mercurimetrische Titration

Der Chloridgehalt der Aufschluß-Lösung wird nach Zugabe einer Diphenylcarbazon-Indikatorlösung durch Titration mit einer 0,01 N Quecksilber(II)-nitrat-Lösung gegen eine austitrierte Standard-Vergleichslösung ermittelt.

Zur Vermeidung von Störungen, z. B. durch Hydrolyse des Quecksilber(II)-nitrates, muß der pH-Wert der Probelösung vor der Titration genau eingestellt werden, wobei als Indikator Bromphenolblau verwendet wird.

3 Entnahme und Vorbehandlung der Proben

Aus dem zu prüfenden Kunststoff, Kautschuk oder Elastomer ist eine Durchschnittsprobe zu entnehmen und für die Analyse vorzubereiten. Bei Kunststoffen soll nach DIN 53 733, bei Kautschuk nach DIN 53 525 Teil 1 bis Teil 4 und bei Elastomeren nach DIN 53 551 verfahren werden. Die Probe ist bis zu einer Korngröße ≤ 1 mm zu zerkleinern. Bei Folien unter 1 mm Dicke ist eine so weitgehende Zerkleinerung nicht erforderlich. Beim Zerkleinern darf sich die Probe nicht über 60 °C erhitzen. Gegebenenfalls ist das Zerkleinerungsgerät zu kühlen oder der Probe beim Mahlen Trockeneis (festes Kohlendioxid) zuzusetzen (siehe auch DIN 53 733). Die Probenmenge richtet sich nach dem voraussichtlichen Chlorgehalt der Probe und nach dem gewählten Aufschluß- und Bestimmungsverfahren (siehe Tabelle).

4 Anzahl der Bestimmungen

Es sind je Probe mindestens 3 Bestimmungen nach Abschnitt 5 und 6 durchzuführen.

5 Aufschlußverfahren

5.1 Aufschluß nach Carius

5.1.1 Prüfgerät 1)

Einschmelzrohr aus niedrig-schmelzendem Glas, Länge 250 mm, Außendurchmesser 25 mm, Wanddicke 1,5 bis 2 mm

Gebläsebrenner mit Luftgebläse

Schutzrohr zur Aufnahme des Einschmelzrohres, mit einer Bajonettverschlußkappe verschließbar

Wärmeschrank für eine Temperatur bis 230 °C, auf ± 2 K regelbar

Waage mit einer Fehlergrenze von 0,0001 g

5.1.2 Prüfmittel 1)

Silbernitrat

Salpetersäure rauchend, 100%ig, chemisch rein (Dichte = 1,52 g/cm³)

5.1.3 Durchführung

Die Probe, auf 0,0001 g gewogen, (Einwaage *E*) wird zusammen mit der 1,5fachen Menge des theoretisch benötigten Silbernitrates (mindestens 0,30 bis 0,35 g) auf den Boden des Einschmelzrohres gebracht und 1,5 cm³ rauchende Salpetersäure hinzugegeben. Dann wird das Einschmelzrohr zu einer Spitze ausgezogen.

Das zugeschmolzene Rohr wird in ein Schutzrohr gelegt, dieses verschlossen und aufrecht oder schwach geneigt in einen Wärmeschrank gestellt und dort 16 bis 18 Stunden lang bei etwa 230 °C belassen.

5.2 Aufschluß nach Wurzschmitt

5.2.1 Prüfgerät 1)

Universalbombe aus Nickel nach B. Wurzschmitt

Verschlußvorrichtung zur Universalbombe

Bombenschutzofen mit Mikro-Gasbrenner

Niedriger 250-cm³, 400-cm³ oder 600-cm³-Becher, z. B. nach DIN 12 332 aus Glas, Hydrolytische Klasse 1 DIN 12 111, Säureklasse 1 DIN 12 116 und Laugenklasse 1 oder 2 DIN 52 322

Hoher 25-cm³-Becher, z. B. nach DIN 12 331, aus Glas
Waage mit einer Fehlergrenze von 0,0001 g

5.2.2 Prüfmittel 1)

Äthylenglykol

Natriumperoxid

5.2.3 Durchführung

Die leere trockene Bombe wird zweckmäßig in einen 25-cm³-Becher gestellt. Anschließend wird die Probe (Einwaage *E*) auf 0,0001 g gewogen und in die Bombe gegeben. Auf die Probe werden mit Hilfe einer Flasche mit Tropfrohr 8 bis 9 Tropfen Äthylenglykol verteilt. Die Tropfrohrspitze ist so zu wählen, daß die 8 bis 9 Tropfen etwa 160 bis 170 mg Äthylenglykol entsprechen. Darüber wird soviel trockenes²⁾ Natriumperoxid gegeben, daß noch 4 mm bis zum oberen Bombenrand freibleiben. Insgesamt sind etwa 11 g Natriumperoxid erforderlich. Nach dem Füllen der Bombe wird der Deckel mit Gummidichtung aufgesetzt, die Bombe in die untere Verschraubung eingeführt und die obere Verschraubung mit der Hand fest zuge dreht.

Mit Hilfe einer leeren in den Bombenschutzofen gesetzten Bombe wird der Mikro-Gasbrenner so eingestellt, daß der Flammenkegel bis wenige Millimeter unter den Bombenboden reicht. Die leere Bombe wird durch die Bombe mit der Probe ersetzt und der Ofen geschlossen. Der Zündsatz (Äthylenglykol und Natriumperoxid) zündet zwischen 50 und 60 °C und leitet den Aufschluß der Probe ein. Die Zündung findet nach 10 bis 30 Sekunden statt und macht sich durch Knacken oder leichtes Puffen (und Aufglühen des Bombenbodens) bemerkbar. Etwa 1 Minute danach wird die Bombe aus dem Ofen genommen und in Wasser abgekühlt. Die Bombe wird von Hand geöffnet und ohne Verschluß in einen Becher mit einem Volumen von 250 bis 600 cm³ gelegt, in den soviel Wasser gegeben wird, daß die Bombe gerade bedeckt ist. Der Becher wird

1) Über Bezugsquellen erteilt der Normenausschuß Kunststoffe im DIN, Burggrafenstr. 4-7, 1000 Berlin 30, Auskunft.

2) Natriumperoxid, das an der Luft Feuchte aufgenommen hat, ist unbrauchbar, weil es beim Aufschluß treibt und den Verschluß verschmutzt. Es wird empfohlen, vom Zugeben des Natriumperoxides an bis zum Öffnen der Bombe eine Schutzbrille zu tragen.