

Prüfung von Kunststoffen
**Bestimmung flüchtiger aromatischer
 Kohlenwasserstoffe in Polystyrol**
 Gaschromatographisches Verfahren

DIN
53 741

Testing of plastics; determination of volatile aromatic hydrocarbons in polystyrene, gaschromatographic method

Zusammenhang mit einer in Vorbereitung befindlichen ISO-Empfehlung siehe Erläuterungen.

1. Zweck und Anwendung

Das Verfahren nach dieser Norm dient zur Bestimmung von monomerem Styrol und, falls erforderlich, von weiteren flüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Styrol-Homopolymerisaten. Es ist ebenfalls anwendbar auf Styrol-Copolymerisate, sofern diese in Chloroform bzw. Methylenchlorid löslich sind.

2. Kurzbeschreibung des Verfahrens

Die Probe wird in Chloroform oder Methylenchlorid gelöst. Das gelöste Polymere wird durch Zusatz von Methanol ausgefällt, und das Filtrat wird gaschromatographisch untersucht. Das als Lösungsmittel verwendete Chloroform bzw. Methylenchlorid enthält eine bekannte Menge n-Butylbenzol („innerer Standard“).

3. Probenahme

Aus dem zu prüfenden Polystyrol wird eine Durchschnittsprobe entnommen, die für mindestens 3 Bestimmungen ausreicht.

4. Vorbereitung der Probe

Wenn das zu prüfende Polystyrol als Pulver vorliegt, ist eine Vorbereitung der Probe nicht erforderlich. Bei Formteilen oder Granulat sollen größere Stücke so weit zerkleinert werden, daß möglichst 1,5 g der Probe auf 0,001 g eingewogen werden können.

5. Geräte und Prüfmittel

5.1. Geräte

Gaschromatograph mit Einlaß für flüssige Proben
 Trennsäule: Stahl- oder Kupferrohr von 4500 mm Länge und 4 mm Innendurchmesser, gepackt mit Kieselgur¹⁾ von 0,21 bis 0,25 mm Korndurchmesser, das mit 10 Gew.-% Polyäthylenglykol¹⁾, relative Molekülmasse (Molekulargewicht) 15 000 bis 20 000 beladen ist.

Trennsäulentemperatur: 80 °C

Temperatur des Einspritzblocks: 150 °C

A n m e r k u n g : Höhere Temperaturen können durch Depolymerisation von Polystyrol, das meist in geringer Menge mit der Probelösung in den Gaschromatographen gelangt, zu fehlerhafter Erhöhung des Ergebnisses führen.

Temperatur des Detektorraumes: 150 °C

Trägergas: Helium

Durchfluß des Trägergases: 100 cm³/min

1) Über Bezugsquellen erteilt der Fachnormenausschuß Kunststoffe im DNA, 1 Berlin 30, Burggrafenstr. 4-7, Auskunft.

Detektor: Flammenionisationsdetektor. In Ausnahmefällen kann auch mit Wärmeleitfähigkeits-Meßzelle gearbeitet werden, wobei jedoch die Nachweisempfindlichkeit geringer ist. Die Strömungsgeschwindigkeiten von Luft und Wasserstoff für den Flammenionisationsdetektor werden so geregelt, daß den jeweiligen apparativen Bedingungen entsprechend eine größtmögliche Anzeigeempfindlichkeit sichergestellt ist.

Schreiber: Spannung für Vollausschlag 1 mV

Vorschubgeschwindigkeit mindestens 0,5 cm/min

Injektionsspritze, Nenninhalt 50 mm³ (µl), Skalenwert 1 mm³ (µl)

Pipetten, Nenninhalt 5 cm³ und 10 cm³, z. B. nach DIN 12 690

Meßkolben, Nenninhalt 1000 cm³

Erlenmeyer-Kolben, Nenninhalt 100 cm³, mit Normschliff, z. B. nach DIN 12 381

Glasflaschen, Nenninhalt 10 cm³, mit Schliff

Waage mit einer Fehlergrenze von 0,001 g

Glastrichter

Filtrierpapier

Wägeschiffchen

Glasnäpfchen oder Oleumkugeln¹⁾ (Kapillaren mit kugelförmiger Erweiterung in der Mitte) von etwa 2 cm³ Fassungsvermögen zum Einwiegen von Flüssigkeiten.

5.2. Prüfmittel

Chloroform oder Methylenchlorid, zur Analyse

A n m e r k u n g : Eine im Chloroform zur Stabilisierung enthaltene geringe Menge an Alkohol stört die Durchführung der Prüfung nicht.

Methanol, zur Analyse

n-Butylbenzol, zur Analyse

Styrol, Äthylbenzol, Cumol, α-Methylstyrol und andere aromatische Kohlenwasserstoffe in möglichst reiner Form als Vergleichssubstanzen.

6. Durchführung

6.1. Herstellen des Lösungsmittels

Etwa 900 mg n-Butylbenzol werden in ein Glasnäpfchen oder eine Oleumkugel auf 0,001 g eingewogen und mit dem Glas quantitativ in den Meßkolben übergeführt. Anschließend wird mit Chloroform oder Methylenchlorid, das vorher auf eine Temperatur von 20 °C gebracht wurde, auf 1000 cm³ aufgefüllt. Vor der Entnahme von Lösungsmittel für das Herstellen der Probelösung wird jeweils die gesamte Lösungsmittelmenge auf eine Temperatur von 20 °C gebracht.

Fortsetzung Seite 2 bis 4
 Erläuterungen Seite 4

Fachnormenausschuß Kunststoffe (FNK) im Deutschen Normenausschuß (DNA)
 Fachnormenausschuß Materialprüfung im DNA

Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung des Deutschen Normenausschusses, Berlin 30, gestattet.

6.2. Herstellen der Probelösung

Etwa 1,5 g der Probe werden auf 0,001 g gewogen und in den Erlenmeyer-Kolben übergeführt. Dazu werden mit einer Pipette 10 cm³ des nach Abschnitt 6.1 hergestellten Lösungsmittels gegeben. Der Kolben wird verschlossen und die Probe, gegebenenfalls unter Schütteln, gelöst. Danach werden mit einer Pipette 5 cm³ Methanol zugegeben. Nach kräftigem Umschütteln wird ein Teil der überstehenden Lösung filtriert und das Filtrat in einer verschließbaren Glasflasche aufgefangen.

6.3. Gaschromatographische Analyse

6.3.1. 3 bis 5 mm³ (μl) der Probelösung (je nach Empfindlichkeit des verwendeten Detektors, bei Verwendung einer Wärmeleitfähigkeits-Meßzelle 20 mm³ (μl)) werden in den Gaschromatographen eingespritzt. Das Gaschromatogramm wird bis zur vollständigen Ausbildung des Peaks²⁾ von n-Butylbenzol oder, falls anwesend, der Peaks von Kohlenwasserstoffen mit höherer Retentionszeit (siehe Tabelle in der nachfolgenden Anmerkung) registriert.

Anmerkung: Die Retentionszeiten der einzelnen zu bestimmenden Bestandteile müssen, zumindest in ihrem Verhältnis zueinander, bekannt sein. Für die am häufigsten auftretenden Bestandteile werden in der nachfolgenden Tabelle Richtwerte angegeben. Die tatsächlich ermittelten Retentionszeiten können von diesen Richtwerten in Abhängigkeit von der Dichte der Trennsäulenpackung und von anderen gaschromatographischen Parametern etwas abweichen.

Richtwerte für Retentionszeiten
von aromatischen Kohlenwasserstoffen

Kohlenwasserstoff	Retentionszeit Minuten	Relative Retentionszeit bezogen auf Styrol
Äthylbenzol	9	0,55
Cumol	10,5	0,64
n-Propylbenzol	12,5	0,76
Styrol	16,5	1
n-Butylbenzol	20,5	1,24
α-Methylstyrol	25	1,52

6.3.2. Zum quantitativen Vergleich werden von jedem zu bestimmenden Kohlenwasserstoff Lösungen bekannter Mengen des Kohlenwasserstoffes in dem verwendeten Lösungsmittel hergestellt. Zweckmäßigerweise werden dazu etwa

100, 200, 500, 800 und/oder 1000 mg Styrol,
10, 20, 50, 80 und/oder 100 mg andere Kohlenwasserstoffe

sowie etwa 600 mg n-Butylbenzol jeweils auf 0,0005 g gewogen und in einen 1000-cm³-Meßkolben übergeführt. Anschließend wird mit einer Mischung von 2 Vol.-Teilen Chloroform (oder Methylenchlorid) und 1 Vol.-Teil Methanol auf 1000 cm³ aufgefüllt. Von jedem einzelnen zu bestimmenden Kohlenwasserstoff ist eine besondere Vergleichslösung bzw. eine Konzentrationsreihe von Vergleichslösungen herzustellen. 3 bis 5 mm³ (μl) der so hergestellten Vergleichslösung(en) (bei Verwendung einer Wärmeleitfähigkeits-Meßzelle 20 mm³ (μl)) werden in den Gaschromatographen eingespritzt. Das Gaschromatogramm wird, wie in Abschnitt 6.3.1 angegeben, aufgenommen.

7. Auswertung

7.1. Ermittlung der Peakflächen

Die Peakflächen der zu bestimmenden Bestandteile sowie des n-Butylbenzols werden entweder durch Planimetrieren oder nach der Gleichung („Dreiecksformel“)

$$\text{Fläche} = \text{Peakhöhe} \cdot \text{Halbwertsbreite}$$

ermittelt. Die Anwendung dieser Gleichung ist dann möglich, wenn der Peak hinreichend groß ist und annähernd die Gestalt eines gleichschenkligen Dreiecks besitzt. Die Dreiecksformel ist meist nur auf die Peaks von Styrol und n-Butylbenzol anwendbar. Zur Ablesung der Halbwertsbreite wird eine Meßlupe empfohlen. Die Flächen der einander entsprechenden Peaks der Probelösung und der Vergleichslösung müssen nach dem gleichen Verfahren ermittelt werden (siehe Bild).

7.2. Auswertung mit einer Vergleichskurve

Wenn von einem der zu bestimmenden Kohlenwasserstoffe a mehrere Vergleichslösungen verschiedener Konzentration gaschromatographisch untersucht worden sind, so werden die gemessenen Flächenverhältnisse F'_a/F'_s gegen die bekannten Mengenverhältnisse von Kohlenwasserstoff a und innerem Standard in der Vergleichslösung, E'_a/E'_s , aufgetragen (Vergleichskurve). Mit dem entsprechenden, an der Probelösung ermittelten Flächenverhältnis F_a/F_s wird dann aus der Vergleichskurve das Mengenverhältnis in der Probelösung, das dem Quotienten $(0,1 \cdot m_a)/E_s$ entspricht, entnommen. Da E_s bekannt ist, läßt sich daraus m_a , die Menge des zu bestimmenden Kohlenwasserstoffes a in der Probelösung, errechnen. Der Gehalt P_a des Kohlenwasserstoffes a in der untersuchten Probe in Gew.-% wird dann nach folgender Gleichung berechnet:

$$P_a = \frac{0,1 \cdot m_a}{E_p} \quad (1)$$

Anmerkung: Die Berechnung wird besonders für Reihenuntersuchungen wesentlich vereinfacht, wenn mit hinreichender Genauigkeit

$E'_s = 0,600$ g und
 $E'_a = 0,900$ g

gesetzt werden kann. Die Vergleichskurve wird dann angefertigt, indem F'_a/F'_s nur gegen E'_a als Konzentrationsmaß aufgetragen wird. E'_a in g ist numerisch gleich mit der Konzentration c_a des Kohlenwasserstoffes a in mg/cm³. Bei Anwendung der Vergleichskurve auf das Peakflächen-Verhältnis der Probelösung wird für diese direkt ein Wert von c_a erhalten, der sich nach Gleichung (2) in P_a umrechnen läßt:

$$P_a = \frac{1,5 \cdot c_a}{E_p} \quad (2)$$

Ist fernerhin die Einwaage genau 1,5 g, so wird der aus der Vergleichskurve abgelesene Zahlenwert der Konzentration c_a identisch mit dem Zahlenwert von P_a in Gew.-%.

7.3. Auswertung mit nur einer Vergleichsmessung

Der Vergleich mit nur einer Vergleichslösung der zu bestimmenden Substanz liefert um so genauere Ergebnisse, je näher deren Flächenverhältnis F'_a/F'_s bei dem Flächenverhältnis F_a/F_s der Probelösung liegt. Der Gehalt P_a des Kohlenwasserstoffes a in der untersuchten Probe in Gew.-% wird dann nach folgender Gleichung berechnet:

$$P_a = \frac{E_s}{E'_s} \cdot \frac{E'_a}{E_p} \cdot \frac{F_a}{F'_a} \cdot \frac{F'_s}{F_s} \quad (3)$$

²⁾ Begriffe Peak, Peakhöhe, Peakfläche siehe DIN 51 405 (z. Z. noch Entwurf)