

Fazit

Das vorgestellte Combustion-IC-System erlaubt den vollautomatischen Nachweis organischer Halogen- und Schwefelverbindungen in sämtlichen brennbaren Proben. Nach der vollständigen Pyrolyse der Probenmatrix werden die halogen- und schwefelhaltigen Verbrennungsprodukte in einer oxidierenden Absorptionslösung aufgefangen und in der nachfolgenden IC-Trennung als Halogenide und Sulfat bestimmt. Die hervorragenden Nachweissgrenzen im unteren ppm-Bereich, die nahezu quantitativen Wiederfindungsraten und der durch die teilweise synchron verlaufende Pyrolyse und Trennung garantierte hohe Probendurchsatz, machen die Combustion IC zur unverzichtbaren Methode in der Qualitätskontrolle. Jenseits der vorgestellten Analysen von Kunststoffen und fossilen Brennstoffen eignet sich die Combustion IC auch für Proben aus dem Pharma-, Kraftwerks-, Umwelt- und Lebensmittelbereich.

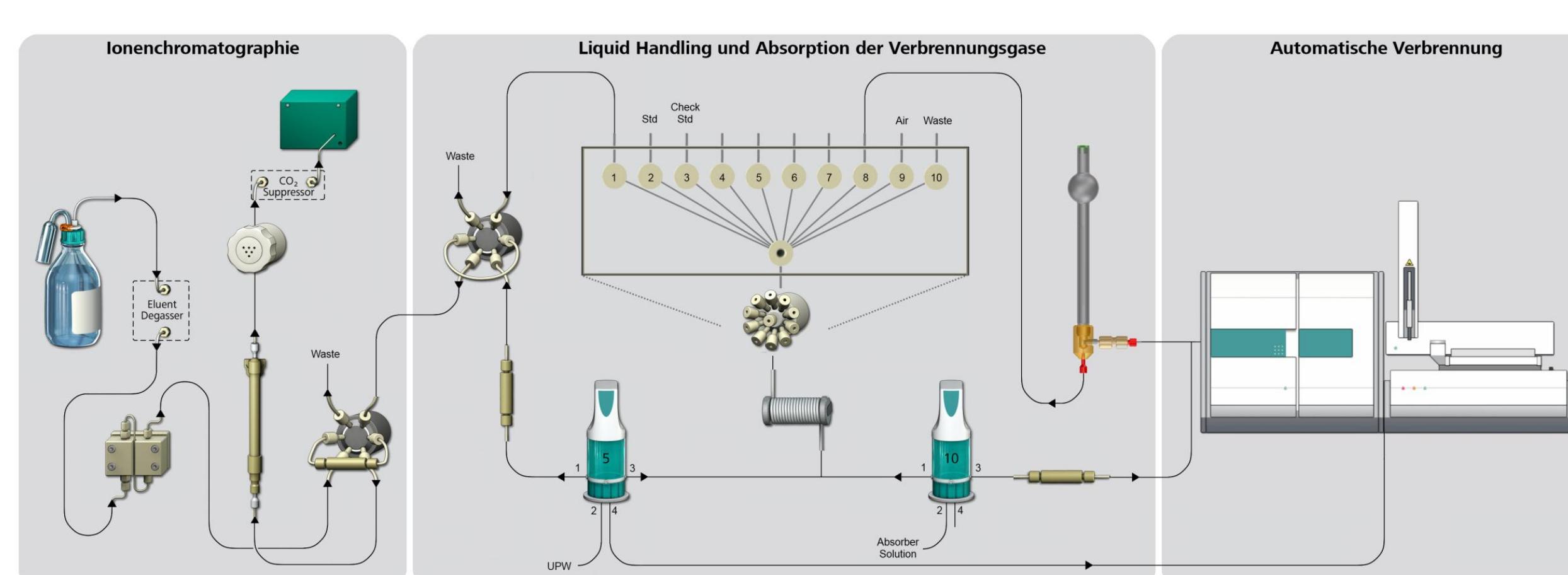
Einführung

Die Bestimmung des Halogen- und Schwefelgehalts in komplexen Matrices ist eine grosse Herausforderung für die Analytik, ganz gleich, ob es sich nun um die Überprüfung des Halogengehalts in elektrischen und elektronischen Geräten – zum Beispiel gemäss IEC 61249-2-21, IEC 60502-1 sowie DIN EN 62321-3-2 – oder die Bestimmung des Schwefelgehalts in Kraftstoffen nach DIN EN 228 handelt. Speziell die Probenvorbereitung der zu analysierenden Bauteile, Polymere oder Kraftstoffe ist anspruchsvoll und meist mit aufwändigen und fehleranfälligen Aufschlussverfahren verbunden, die zudem noch meist offline erfolgen.

Eine automatisierte Gerätekombination aus Pyrolyse (Verbrennungsaufschluss) und Liquid Handling sowie nachfolgender Ionenchromatographie (IC) ermöglicht die zuverlässige und rasche Analyse des Halogen- und Schwefelgehalts in allen brennbaren Proben.

Das Prinzip: Perfektes Liquid Handling

Zunächst werden die Proben in der Ofeneinheit unter Argonatmosphäre aufgeschlossen und anschliessend mit Sauerstoff verbrannt. Dabei werden kontinuierlich geringe Wassermengen zudosiert, um zum einen Ablagerungen oder Glaskorrosion im Pyrolyseofen zu minimieren und zum anderen die Verbrennungsgase in die Absorptionslösung zu leiten. Um das SO₂ zu Sulfat zu oxidieren, enthält die Absorptionslösung H₂O₂. Da dieses die Chromatographie stört, wird es durch Inline-Matrixeliminierung entfernt.



Die Steuerung des Probenaufschlusses im Combustion Module erfolgt automatisch. Das im Pyrolyseofen bei der Verbrennung erzeugte Licht wird mittels Lichtleiter zu einem optischen Sensor geleitet, der die Lichtintensität misst. Als Regelgröße steuert diese den Vorschub des Probenschiffchens in den Ofen und optimiert so den Verbrennungsprozess. Dies ermöglicht eine rasche und quantitative Verbrennung ohne Russbildung. Dank dieser automatisierten Steuerung des Probenaufschlusses entfallen aufwendige Methodenentwicklungen.

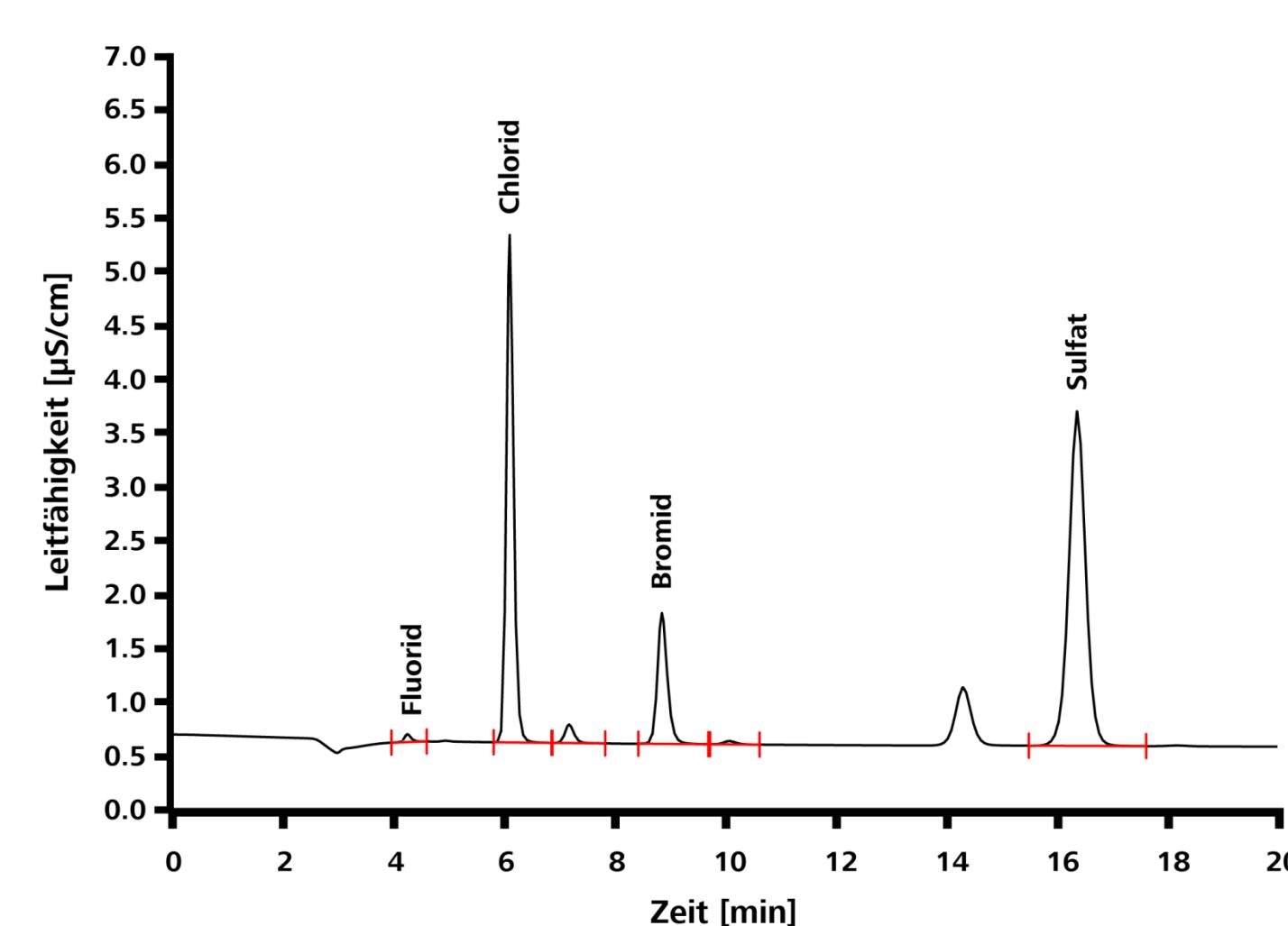
Polymerstandard ERM®-EC680k

Zur Überprüfung der Präzision und Richtigkeit des Combustion-IC-Systems dient ein zertifizierter Polymerstandard ERM®-EC680k (Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Belgien). Dabei handelt es sich um ein Polyethylengranulat niedriger Dichte, das mit bekannten Chlor-, Brom- und Schwefelmengen angereichert ist. Die Wiederfindungsraten belegen die sehr gute Präzision und Genauigkeit der Methode.

Säule: Metrosep A Supp 5 - 150/4.0
Säulentemperatur: 30 °C
Eluent: 3.2 mmol Na₂CO₃
Fluss: 0.7 mL/min

ERM®-EC680k*		Combustion IC*	
Zertifizierter Gehalt [mg/kg]	Gehalt [mg/kg]	RSD [%]	Wiederfindung [%]
Chlor 102.2 ± 3.0	104.7	1.3	102.4
Brom 96 ± 4	97.1	1.8	101.2
Schwefel 76 ± 4	75.2	3.6	99.0

*Polyethylen-Standard vom Institute for Reference Materials, ^aMittelwert aus drei Messungen



Handschuhe in Reinraumumgebungen

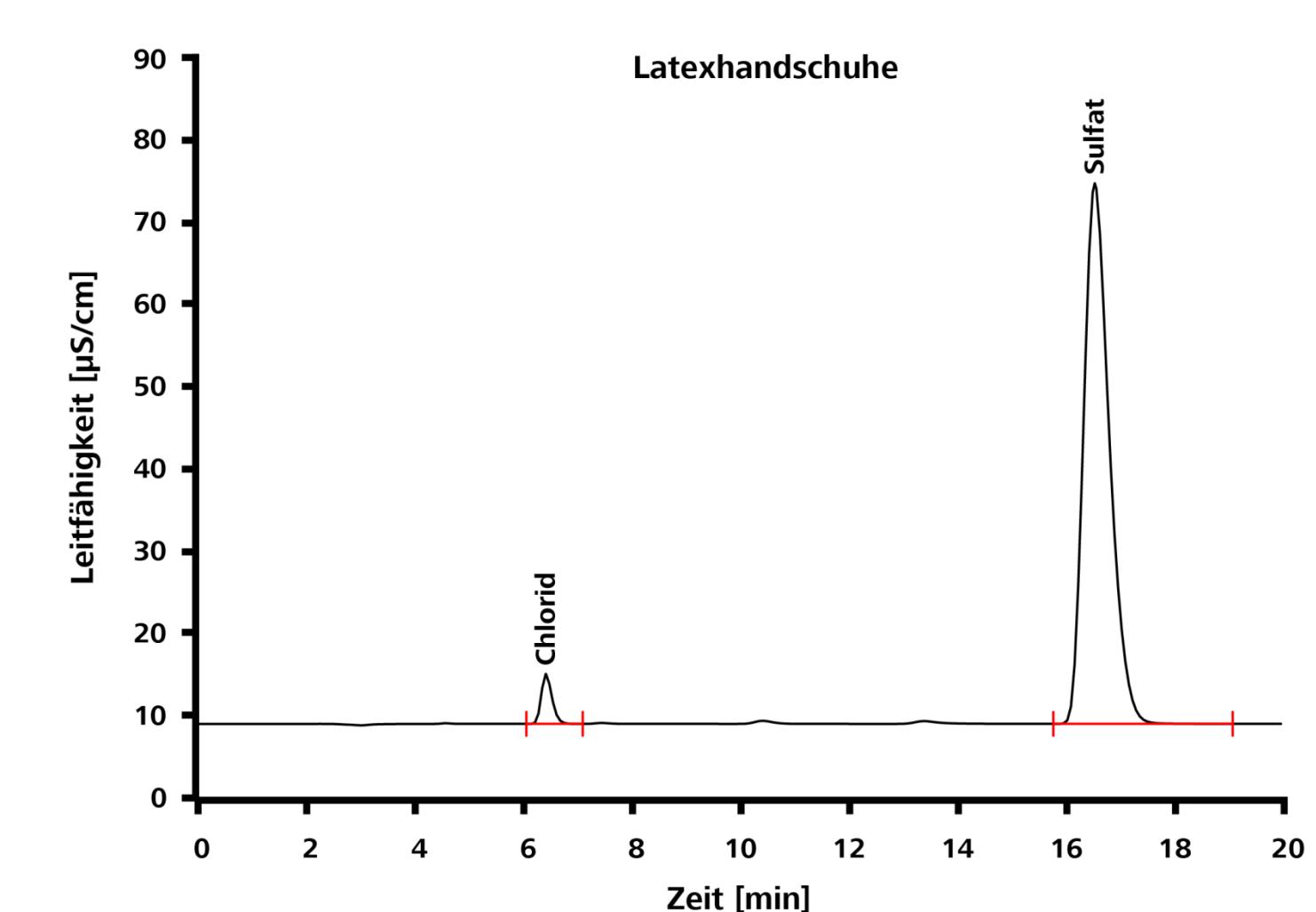
Handschuhe werden in Reinraumumgebungen eingesetzt, um ionische Verunreinigungen aus dem Handschweiß zurückzuhalten. Im Bereich des Wasser-Dampf-Kreislaufs von Kraftwerken sowie des Primärkreislaufs von Druckwasserreaktoren dürfen nur halogen- und schwefelfreie Materialien verwendet werden, damit keine korrosiven Halogenide oder Sulfate eingetragen werden. Der Halogen- und Schwefelgehalt ist ein wichtiger Parameter, um die geeigneten Materialien für Reinraumumgebungen auszuwählen.

Säule: Metrosep A Supp 5 - 150/4.0
Säulentemperatur: 30 °C
Eluent: 3.2 mmol Na₂CO₃
Fluss: 0.7 mL/min

Handschuhe		
	Latex	Vinyl
Chlor Gehalt [ppm]	638.8	35.9
RSD [%]	4.4	3.3

Schwefel		
	ppm	ppm
Gehalt	7263.6	363.2
RSD [%]	4.7	2.4

*Mittelwert aus drei Messungen



Standards

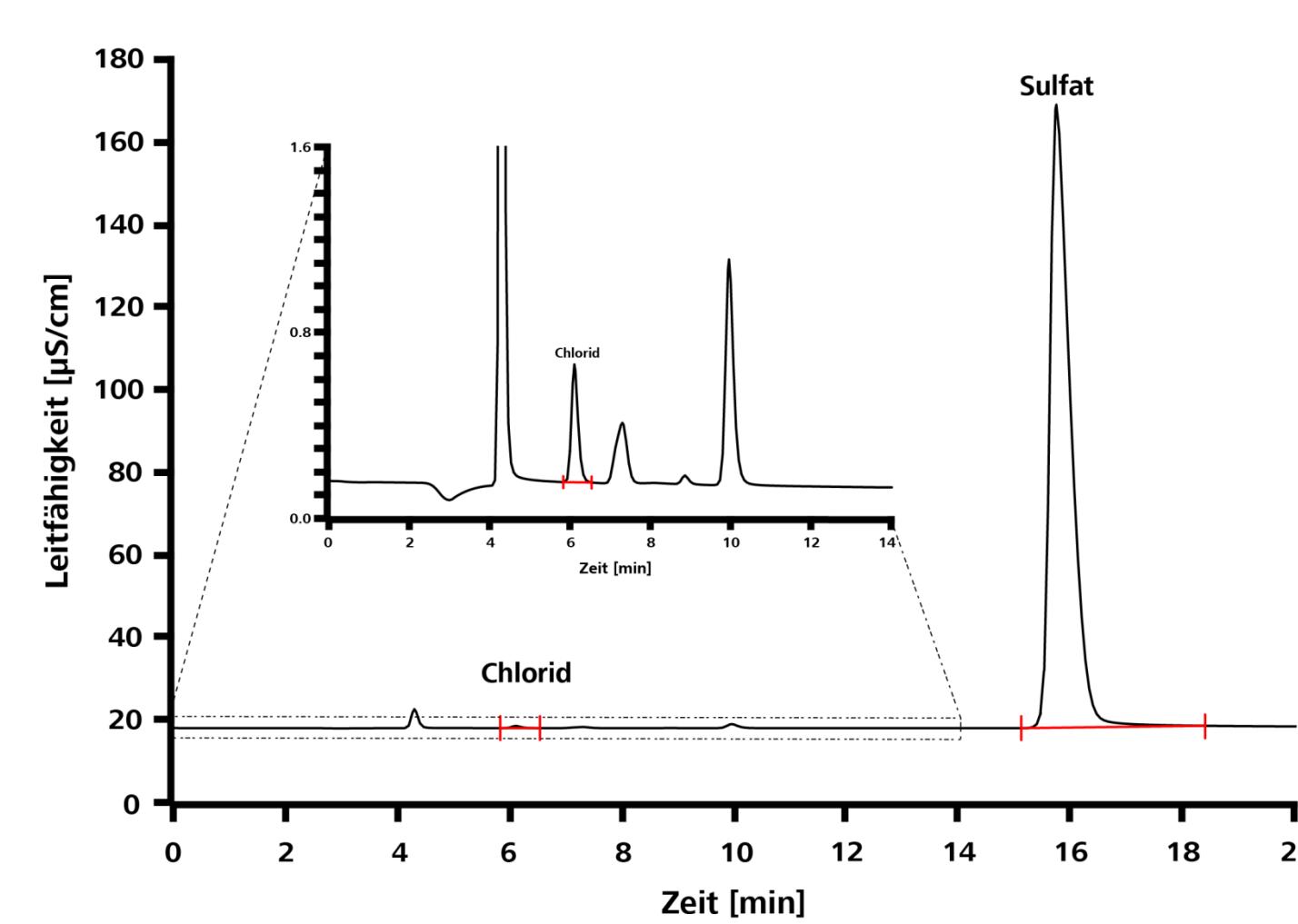
Standards für die Combustion Ion Chromatography			
ASTM D 7359-08			
Standard Test Method for Total Fluorine, Chlorine and Sulfur in Aromatic Hydrocarbons and Their Mixtures by oxidative Pyrohydrolytic Combustion followed by Ion Chromatography Detection (Combustion Ion Chromatography-ClC)			
UOP991-11			
Chloride, Fluoride, and Bromide in Liquid Organics by Combustion Ion Chromatography (ClC)			
ASTM D 5987-96			
Standard Test Method for Total Fluorine in Coal and Coke by Pyrohydrolytic Extraction			
DIN EN 62321-3-2			
Screening of total bromine in electric and electronic products by Combustion Ion Chromatography			
DIN 51727			
Testing of solid fuels – Determination of chlorine content			



Kohlereferenzmaterial NIST 2682b

Beim Verbrennen schwefelhaltiger fossiler Brennstoffe entsteht Schwefeldioxid (SO₂). Dieses reagiert mit Wasser und Sauerstoff zu Schwefelsäure und schädigt als "saurer Regen" die Umwelt. Mittels Combustion Ion Chromatography kann der Schwefel- und Halogengehalt zuverlässig bestimmt werden. Im untersuchten Kohlereferenzmaterial NIST 2682b betrugen die Wiederfindungsraten für Sulfat 96.8%, für Chlor 103.4%.

Säule: Metrosep A Supp 5 - 150/4.0
Säulentemperatur: 30 °C
Eluent: 3.2 mmol Na₂CO₃
Fluss: 0.7 mL/min



Geräte

- 930 Compact IC Flex
- 920 Absorber Module
- Combustion Module (Analytik Jena)
- Autosampler MMS 5000 mit Probenrack

Weitere Applikationen

Der Schwefel- und Halogengehalt (absorbable/total organic halogens, AOX/TOX, selbst AOF) lässt sich mittels Combustion IC auch bequem in folgenden Produkten bestimmen:

- Umweltrelevante Stoffe (Öl, Plastikmüll, Aktivkohle)
- Elektronikbauteile (Leiterplatten, Kunstharz, Kabel, Isoliermaterial)
- Brennstoffe (Benzin, Kerosin, Roh- und Heizöl, Kohle)
- Kunststoffe (Polymere wie Polyethylen und Polypropylen)
- Farben (Pigmente, Lacke)
- Pharmazeutische Produkte (Rohsubstanzen, Zwischen- und Endprodukte)
- Lebensmittel (Speiseöle, Gewürze, Duft- und Geschmacksstoffe)

Das 920 Absorber Module eignet sich neben der Combustion IC auch für die direkte Absorption von Gasverbindungen aus der Luft. Somit ist es auch ein semikontinuierlicher Online-Probengeber zur Überwachung von Prozessabgasen oder Umgebungsluft.