



**Bundesanstalt für
Materialforschung
und -prüfung**

Hinweise zu den Prüfungen B17: März 2013

**Bestimmung von Art und Konzentration phenolischer
und phosphitischer Antioxidantien in Dichtungsbahnen
aus Polyethylen hoher Dichte (PEHD)**

herausgegeben vom
Fachbereich 4.3 „Schadstofftransfer und Umwelttechnologien“

Die *Hinweise zu den Prüfungen* und die Richtlinie für die Zulassung von Kunststoffdichtungsbahnen für Deponieabdichtungen sowie Listen zugelassener Kunststoffdichtungsbahnen, weiterer auf der Grundlage der Deponieverordnung zugelassener Produkte und Zulassungsrichtlinien für Geokunststoffe und Dichtungskontrollsysteme können als pdf-Dateien von der Internetseite der BAM unter:

www.bam.de/de/service/amtl_mitteilungen/abfallrecht/index.htm heruntergeladen werden.

Vorwort

Dieser Hinweis zu den Prüfungen, auf den in der Tabelle 3 Nr. 3.4 der *Richtlinie für die Zulassung von Kunststoffdichtungsbahnen für Deponieabdichtungen* verwiesen wird, wurde zusammen mit der Arbeitsgruppe *Kunststoffdichtungsbahnen* des Fachbeirats erarbeitet. Nach der Deponieverordnung (Anhang 1 Absatz 2.4) berät der Fachbeirat die BAM bei der Erarbeitung von Zulassungsrichtlinien für Geokunststoffe, Polymere und Dichtungskontrollsysteme, die in Deponieabdichtungen eingesetzt werden.

Inhalt

| | |
|-----------------------------------|----|
| Vorwort..... | 3 |
| 1. Einleitung..... | 5 |
| 2. Anwendungsbereich..... | 5 |
| 3. Normative Verweisungen..... | 6 |
| 4. Sicherheitshinweise..... | 6 |
| 5. Kurzbeschreibung..... | 6 |
| 6. Messproben..... | 7 |
| 7. Prüfgeräte und Reagenzien..... | 7 |
| 8. Durchführung der Prüfung..... | 7 |
| 9. Auswertung..... | 10 |
| 10. Prüfbericht..... | 11 |

1. Einleitung

Durch eine über freie Radikale ausgelöste Kettenreaktion mit molekularem Sauerstoff können Polyolefine, wie Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP), abgebaut werden. Der oxidative Abbau führt bei PE zunächst eher zu einer Vernetzung der Polymere, bei PP dagegen zum Bruch von Polymerketten. Aufgrund der molekularen Struktur ist PP im Allgemeinen oxidationsempfindlicher als PE. Unter normalen Umgebungsbedingungen und ohne zusätzliche Einwirkung von UV-Strahlung, die die Oxidation erheblich beschleunigt, läuft der Abbau relativ langsam ab. Sollen jedoch lange Funktionsdauern erreicht werden, müssen PE- und PP-Materialien durch Beimischung bestimmter Chemikalien, sogenannter Antioxidantien oder Stabilisatoren, vor der Oxidation geschützt und damit gegen den Abbau stabilisiert werden. Nicht stabilisierte Dichtungsbahnen aus Polyethylen hoher Dichte (PEHD) würden z. B. nach wenigen Jahrzehnten hart und spröde werden, nicht stabilisierte PP-Fasern innerhalb weniger Jahre zu Staub fragmentieren. Erst mit geeigneten Antioxidantien werden in beiden Fällen Funktionsdauern von vielen Jahrzehnten möglich. PEHD-Dichtungsbahnen werden in der Regel mit Chemikalien stabilisiert, die der Klasse der sterisch gehinderten Phenole und der Phosphite angehören. Bei Geokunststoffen aus PP werden überwiegend Chemikalien aus der Klasse der sterisch gehinderten Amine eingesetzt.

Die Funktionsdauer von Produkten aus PE und PP wird damit wesentlich vom Verhalten der Antioxidantien bestimmt. Verbrauch in der Reaktion mit Sauerstoff, Degradation und Migration der Antioxidantien führt unvermeidlich zu einem allmählichen Verlust an wirksamer Substanz. Diese Effekte hängen von der Temperatur und den Umgebungsbedingungen ab. Nach dem Verlust der Antioxidantien setzt die Oxidationsreaktion unbehindert ein. Im Zusammenhang mit Alterungsuntersuchungen, Funktionsdauerabschätzungen, aber auch Maßnahmen der Qualitätssicherung ist es daher zweckmäßig Art und Konzentration von Antioxidantien direkt bestimmen zu können. Im Folgenden wird in Anlehnung an die ASTM D6042-09 und Werksvorschriften ein entsprechendes Verfahren beschrieben.

2. Anwendungsbereich

Dieses Dokument gibt Verfahrensschritte an, mit denen die Art und die Konzentrationen von Antioxidantien aus der Klasse der sterisch gehinderten Phenole und der Phosphite in PEHD-Dichtungsbahnen chemisch-analytisch bestimmt werden können. Dabei werden die Antioxidantien in eine Lösung gebracht, die mit Hilfe der High Performance Liquid Chromatography (HPLC) auf ihre Inhaltsstoffe hin qualitativ und mit Hilfe eines Standards quantitativ analysiert wird.

PEHD-Dichtungsbahnen sind geosynthetische Dichtungsbahnen aus Polyethylen oder Polyethy-

len- α -Olefin-Kopolymeren mit einer Dichte des Grundwerkstoffs von $\geq 0,932 \text{ g/cm}^3$. Ruß, Antioxidantien und Verarbeitungshilfen werden dem Grundwerkstoff in gewissen Umfang schon bei dessen Herstellung oder bei der Herstellung der Dichtungsbahn hinzu gemischt. Die Oberfläche der Dichtungsbahn kann glatt oder strukturiert sein.

3. Normative Verweisungen

Die im Folgenden angegebenen Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments einschließlich aller Änderungen.

DIN EN ISO 9862, *Geokunststoffe – Probenahme und Vorbereitung von Messproben*

ASTM D6042-09, *Standard Test Method for Determination of Phenolic Antioxidants and Erucamide Slip Additives in Polypropylene Homopolymer Formulations Using Liquid Chromatography (LC)*

4. Sicherheitshinweise

Die verwendeten Reagenzien sind zum Teil Gefahrstoffe. Die Hinweise in den Sicherheitsdatenblättern sind daher strikt zu beachten. Insbesondere muss das Eluat in einem Digestorium hergestellt werden.

5. Kurzbeschreibung

Das Verfahren besteht aus drei Teilschritten. Zunächst wird die zerkleinerte Probe aus der PEHD-Dichtungsbahn im Lösungsmittel Toluol in einer Einrichtung mit Rückflusskühlung aufgelöst. Dabei wird bereits eine ebenfalls in Toluol gelöste Substanz, die als interner Standard verwendet wird, beigemischt. Durch Zugabe von Methanol wird das Polymer aus der Lösung ausgefällt. Polymer und Ruß werden durch Filterung entfernt. Im nächsten Schritt wird das verbleibende Eluat in einer High Performance Liquid Chromatography (HPLC) Einrichtung analysiert und die Peakflächen sowie Retentionszeiten der einzelnen Komponenten in der Lösung bestimmt. Die Konzentration einer Komponente wird schließlich an Hand einer Kalibrierkurve ermittelt, die das Verhältnis der Peakflächen von Komponente und internem Standard als Funktion des Verhältnisses der Konzentrationen angibt.

6. Messproben

Die Proben werden nach DIN EN ISO 9862 entnommen.

7. Prüfgeräte und Reagenzien

Folgende Geräte mit Kleinteilen als Zubehör sind erforderlich: 250 ml Rundkolben mit Rückflusskühler-Aufsatz, Ölbad mit Heizung und Temperaturregelung, Filtervorrichtung mit Spritze, HPLC-Apparatur mit Injektionseinrichtung, Heizung für die Säule, UV-Detektor variabler Wellenlänge, Möglichkeit zur Gradienten Elution, Chromatographie-Säule.

Die verwendeten Reagenzien (Toluol, Methanol, Wasser, Acetonitril und Ethylacetat) müssen den für HPLC-Messungen erforderlichen Reinheitsgrad haben.

8. Durchführung der Prüfung

8.1 Herstellung des Eluats

Die Probe aus der PEHD-Dichtungsbahn wird zerkleinert und eingewogen. Aus 100 ml Toluol und 100 mg der Substanz für den internen Standard wird bei 20 °C eine Lösung hergestellt (I. S.-Lösung). Die eingewogene PEHD-Probenmasse wird in einen 250 ml Rundkolben gegeben, das erforderliche Volumen I. S.-Lösung mit der Pipette eingefüllt und ein Magnetrührer hineingelegt. Danach wird der zu 25 ml Gesamtvolumen fehlende Rest Toluol eingefüllt. Die Masse der Probe wie auch die zugegebene Menge der I. S.-Lösung richtet sich in gewissem Umfang nach der voraussichtlichen Konzentration der Antioxidantien. Die Konzentrationen an internem Standard und Antioxidantien sollten in ähnlichen Bereichen liegen. Tabelle 1 gibt einen Anhaltspunkt für erforderliche Massen und Volumina. Als interner Standard werden Substanzen verwendet, die den zu erwartenden Peak der Antioxidantien nicht überlagern, wie z. B. Irganox® 1063 oder Irganox 3114.

Der Rundkolben wird mit dem Rückflusskühler verbunden, in das Ölbad gehängt und das Gemisch bei einer Temperatur von 115 °C ca. 45 min lang unter Rühren und Rückfluss gekocht. Der Rundkolben wird aus dem Ölbad genommen. Unter weiterem Rühren lässt man das Gemisch ca. 15 min abkühlen und gibt dann über den Rückflusskühler 25 ml Methanol hinzu. Der Rückflusskühler wird entfernt, der Rundkolben leicht geschüttelt und ca. 2 ml des Gemisches durch einen Faltenfilter in ein Einwegglas filtriert. Mit einer Einweg-Spritze wird das Eluat aufgenommen und durch einen Mikrofilter (Partikelgröße kleiner 20 µm) in das Probenfläschchen der HPLC-Apparatur gepresst. Das Fläschchen wird zur Hälfte gefüllt, dann mit Methanol ganz aufgefüllt, mit der Dichtscheibe verschlossen und zugeschraubt.

Tabelle 1: Empfohlene Probeneinwaage, Volumen I. S.-Lösung, Zugabe von Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Konzentration der Antioxidantien.

| Konzentration, Antioxidans (ppm) | Zugabe Probeneinwaage (mg) | Zugabe I. S.-Lösung (ml) | Zugabe Toluol (ml) | Zugabe Methanol (ml) | Konzentration I. S. (mg/ml) |
|--|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| 10000 | 500 | 5 | 20 | 25 | 0,1 |
| 5000 | 1000 | 5 | 20 | 25 | 0,1 |
| 1000 | 2000 | 2 | 24 | 25 | 0,04 |
| 100 | 2000 | 1 | 24 | 25 | 0,02 |

8.2 HPLC-Messungen

In den Tabellen 2a und 2b werden beispielhaft Analysebedingungen aufgeführt. Die Analysebedingungen hängen von der HPLC-Apparatur ab. Gewisse Abweichungen werden im Einzelfall erforderlich sein.

Tabelle 2a: Beispiel für Analysebedingungen.

| | |
|--------------------------|--|
| Säule | Prontosil 60-5 C18 5.0 µm |
| Eluent, mobile Phase | A: 80 Vol.-% Methanol + 20 Vol.-% Wasser B: 50 Vol.-% Ethylacetat + 50 Vol.-% Acetonitril |
| Gradient (linear) | 0 min: 90 % A und 10 % B 25 min: 100 % B oder Gradientenprogramm, s. Tabelle 2b |
| Durchflussrate | 0,8 ml/min |
| Ofentemperatur | 40 °C |
| UV-Detektor, Wellenlänge | 272 und 315 nm |
| Injektionsvolumen | 15 µl |

Tabelle 2b: Gradientenprogramm.

| Zeit (min) | Modul | Eluent | Anteil (%) | Eluent | Anteil (%) |
|------------|-------|--------|------------|--------|------------|
| 0.01 | Pumpe | B | 10 | A | 90 |
| 3.00 | Pumpe | B | 54 | A | 46 |
| 19.00 | Pumpe | B | 70 | A | 30 |
| 26.00 | Pumpe | B | 80 | A | 20 |
| 26.01 | Pumpe | B | 100 | A | 0 |
| 27.00 | Pumpe | B | 100 | A | 0 |
| 27.01 | Pumpe | B | 0 | A | 100 |

Die folgende Tabelle 3 gibt eine Übersicht über Antioxidantien und zugehörige Retentionszeiten. Diese können abhängig von der Verfahrensweise in gewissem Umfang schwanken.

Tabelle 3. Antioxidantien (Handelsnamen) und Retentionszeiten.

| Antioxidans | Retentionszeit (min) |
|-----------------------|----------------------|
| Irganox 1024 | 6,5 |
| BHT | 7,3 |
| Irganox 1035 | 9,0 |
| Irganox 3114 | 10,6 |
| Tinuvin 326* | 11,3 |
| Tinuvin 328* | 12,0 |
| Tinuvin 327* | 12,5 |
| Irganox 1010 | 14,7 |
| Irganox 1330 | 15,7 |
| Irgafos 168, Phosphat | 16,6 |
| Irganox 1063 | 19,9 |
| Irganox 1076 | 21,8 |
| Irgafos 168 | 24,9 |

*) UV-Absorption bei 315 nm

8.3 Bestimmung der Ansprechfaktoren

Bei der Methode der Chromatographie mit internem Standard wird für jedes Antioxidans ein Ansprechfaktor R bestimmt. Der Ansprechfaktor gibt den Quotienten zwischen dem Verhältnis der Peakflächen des Antioxidans und des internen Standard und dem Verhältnis der zugehörigen Konzentrationen in einer analysierten Referenzlösung wieder. Er ist also:

$$R = \frac{\text{Konzentration Antioxidants (mg/ml)} \times \text{Peakfläche interner Standard}}{\text{Konzentration interner Standard (mg/ml)} \times \text{Peakfläche Antioxidants}}$$

Bei vorgegebener Konzentration des internen Standards kann jedoch auch das Peakflächenverhältnis für unterschiedliche Konzentrationen der Antioxidans ermittelt werden. In der Regel ergibt sich eine lineare Kalibrierkurve, aus der für ein gefundenes Peakflächenverhältnis das zugehörige Konzentrationsverhältnis bzw. der entsprechende Ansprechfaktor abgelesen werden kann.

Zur Ermittlung des Ansprechfaktors wird zunächst für jedes Antioxidans und für den internen Standard jeweils eine Stammlösung hergestellt. Dazu werden 100 mg der entsprechenden Substanz in einen 25 ml Messkolben gefüllt und in 12,5 ml Toluol aufgelöst. Der Messkolben wird mit 12,5 ml Methanol aufgefüllt.

Zur Herstellung der Referenzlösung werden mittels Pipette je 1 ml aus jeder Stammlösung der Antioxidantien und 1 ml aus der Stammlösung des internen Standards in einen 50 ml Messkolben gegeben und dieser mit Toluol und Methanol im Verhältnis 1 zu 3 aufgefüllt. Die Konzentration von Antioxidans und internem Standard beträgt dann jeweils 0,08 mg/ml. Die Referenzlösung wird in das Probenfläschchen gegeben und in der HPLC-Apparatur werden die Peakflächen bestimmt. Dabei werden mindestens drei Messungen durchgeführt. Mit den mittleren Peakflächen aus diesen drei Messungen wird dann der Ansprechfaktor gemäß obiger Formel berechnet.

Zur Bestimmung der Eichkurven für unterschiedliche Konzentrationen der Antioxidantien können die Stammlösungen weiter verdünnt werden. Danach wird gemäß dem oben beschriebenen Verfahren eine Referenzlösung hergestellt und die Ansprechfaktoren als Funktion der Konzentration der Antioxidantien bestimmt.

Eine zuverlässige Bestimmung einer unbekanntem Konzentration eines Antioxidans erfordert ein gewisses Verhältnis der Fläche des Peaks des Antioxidans zu der des Peaks des Standards. Dieses sollte in der Regel nicht größer als 10:1 aber auch nicht kleiner als 1:10 sein. Gegebenenfalls muss die Dosierung des internen Standards verändert werden.

9. Auswertung

Die Art der Antioxidans kann an Hand der Retentionszeit bestimmt werden. Aus der Peakfläche der gefundenen Antioxidans (A) und der Peakfläche des internen Standards (AIS) sowie der bekannten Konzentration des internen Standard (CIS) und dem Ansprechfaktor (R) kann die gesuchte Konzentration der Antioxidans (C) folgendermaßen berechnet werden:

$$C \text{ (ppm)} = \frac{A \times R \times C_{IS} \text{ (mg/ml)} \times V \text{ (ml)}}{A_{IS} \times M \text{ (kg)}}$$

Dabei ist V das Volumen des Eluats und M die eingewogene Probenmasse aus der PEHD-Kunststoffdichtungsbahn.

10. Prüfbericht

Der Prüfbericht muss folgende Angaben enthalten:

- a) Prüfstelle, Ort und Datum der Prüfung
- b) Verweisung auf dieses Dokument sowie jede eventuell gewählte abweichende Verfahrensvorschrift
- c) Vollständige Angaben zur Identifikation des untersuchten Produkts (z. B. Hersteller, Kennzeichnungen (z. B. Zulassungsnummer), Werkstoff, Dichte, Schmelze-Massefließrate, Rußgehalt, Dicke, Breite, Oberflächenbeschaffenheit)
- d) Angaben zur Probenahme
- e) Angaben zur HPLC-Apparatur und den Reagenzien
- f) Angaben zur Durchführung der Prüfung, insbesondere zu den Analysebedingungen und zur Bestimmung des Ansprechfaktors
- g) Prüfergebnis nach Abschnitt 8, Dokumentation der HPLC-Spektren, der Retentionszeiten und Peakflächen, sowie der ermittelte Konzentrationen

Literaturhinweis

Zweifel, H. (Hrg.) (2001) *Plastic Additives Handbook*, München, Carl Hanser Verlag; und dort angegebene Referenzen.