

Aufbereitung elastischer Kunststoffe zum Nachweis von PAK

Effiziente Probenaufbereitung in der Praxis



► Dr. Gerhard Beckers, Anwendungstechnik, Retsch



► Ulf Sengutta, CEM

Der Nachweis von PAK erfolgt in der Regel mittels chromatographischer Verfahren (HPLC, GC). Dazu ist es notwendig, die gesuchten Verbindungen aus dem Testmaterial zu lösen, z.B. durch mikrowellenbeschleunigte Lösemittel Extraktion (Microwave Accelerated Solvent Extraction, MASE). Um die Extraktion zu erleichtern und eine kleine aber repräsentative Probe zu erhalten, muss das Probenmaterial zunächst auf eine Korngröße von ca. 0,5 mm zerkleinert werden. Die zum Teil sehr hohe Elastizität des Materials stellt für die Zerkleinerung eine besondere Herausforderung dar. Außerdem muss gewährleistet sein, dass flüchtige Bestandteile der Probe nicht durch die bei der Vermahlung entstehende Wärme ausgetrieben werden. Eine Verarbeitung in zwei Stufen liefert bei dieser Aufgabenstellung die besten Resultate.

Die optimale Probenvorbereitung solcher Materialien wird exemplarisch am Beispiel von Schuhsohlen demonstriert. Diese bestehen zum größten Teil aus Gummi, das sich durch hohe

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, kurz PAK, entstehen generell bei Verbrennungen und finden sich z.B. in Zigarettenrauch oder Ölprodukten. PAK-haltige Mineralöle werden u.a. in Kautschukerzeugnissen als Weichmacher eingesetzt, vor allem bei schwarz eingefärbten Produkten, wie z.B. in Fahrzeugreifen, aber auch in Gummigriffen von Werkzeugen oder in Schuhsohlen. Einige PAK haben beim Menschen eindeutig krebserregende Wirkung, daher gibt es Richtwerte für die maximale Konzentration in Verbraucherprodukten.

Elastizität bei ebenfalls hoher Zähigkeit auszeichnet. Zunächst werden die auf ca. 10 x 10 cm große Stücke vorzerkleinerten Schuhsohlen in einer Retsch Schneidmühle unter Verwendung eines Siebes mit 6 mm Lochweite sehr schnell und schonend zerkleinert. Da das Gerät über einen kraftvollen Motor mit enormer Durchzugskraft verfügt, reduziert die Schneidmühle die komplette Schuhsohle in nur einer Minute auf eine Feinheit von 5 mm. Die anschließende Reinigung der Mühle lässt sich dank aufklappbarem Gehäuse mit wenigen Handgriffen erledigen. Um die Gummisohle auf die benötigte Endfeinheit von < 0,5 mm zu zerkleinern, wird flüssiger Stickstoff als Mahlhilfe eingesetzt, welcher zur Versprödung des Materials und somit zu einem besseren Bruchverhalten führt. Zudem bewirkt der Stickstoff eine Kühlung der Probe, so dass leichtflüchtige Bestandteile nicht entweichen können. Für diese Applikation findet die Retsch CryoMill ihren Einsatz. Bei dieser Mühle wird der Mahlbecher vor und während der Vermahlung durch das integrierte Kühlsystem mit flüssigem Stickstoff kontinuierlich gekühlt. Die Mühle ist besonders effizient und sicher, da der Stickstoff über ein Autofill-System immer genau in der Menge nachdosiert wird, die zur Temperaturkonstanz bei -196 °C nötig ist. Nach der Probenteilung werden ca. 6 g vorzerkleinerte Schuhsohle zusammen mit einer 25 mm Mahlkugel in einen 50 ml Mahlbecher aus rostfreiem Stahl gegeben. Nach einer Mahldauer von nur 10 Minuten in der CryoMill sind 90 % des Probenmaterials auf

eine Endfeinheit von < 340 µm zerkleinert. Die Vermahlung erfolgt dabei in Intervallen: 4 Mahlprozesse von je 2 Minuten werden von einer Zwischenkühlung von je 1 Minute unterbrochen. Die so erhaltene Probe wird anschließend der Extraktion für eine nachfolgende chromatographische Trennung zugeführt.

Wie werden nun die Bestandteile der Schuhsohle wie PAK und Weichmacher aus der fein pulverisierten Probe heraus extrahiert? Eine klassische Methode ist die Soxhlett-Extraktion. Hier wird typischerweise für 24 Stunden eine Extraktion unter Rückfluss mit Lösemittelmengen von typischerweise 250 ml durchgeführt.

Eine Alternative hinsichtlich Zeitbedarf, Kosten,



Abb. 1: Retsch CryoMill mit Autofill



Abb. 2: Ergebnisse der Vor- und Feinzerkleinerung einer Gummischuhsohle

Lösemittelmenge und Umwelt- bzw. Arbeitsschutz stellt die mikrowellenbeschleunigte Lösemittel-Extraktion (MASE) dar.

Schon 1991 berichtete Neilson von der schnellen Extraktion mittels Mikrowelle für diverse Additive in Kunststoffen [1]. Lopez-Avilla et al berichteten 1994 über die Extraktion von PAK mittels Mikrowellen-Extraktionstechnik. Viele weitere hundert Veröffentlichungen beschreiben die Vorteile dieser Technik, wie den Zeitgewinn oder die Kostenreduktion durch eine deutliche Minimierung des Lösungsmittels um den Faktor 10–20, was wiederum niedrigere Anschaffungs- und Entsorgungskosten zur Folge hat. Durch die Verwendung von wesentlich weniger Lösungsmittel kommt neben dem Aspekt des Arbeitsschutzes auch der Umweltschutzgedanke zum Tragen, da die Lösungsmittelexposition auf ein Minimum begrenzt wird.

Im Jahre 2000 wurde die US EPA Methode 3546 veröffentlicht, die in diesem Bericht nun auch für die Extraktion der fein pulverisierten Schuhsohle zur Extraktion der PAK Anwendung findet[3]. Im Mikrowellen-Extraktions-System MARS Xpress der Firma CEM werden gleichzeitig bis zu 40 Proben auf einem Drehteller extra-

hiert. Dazu werden gemäß der EPA Vorschrift 3546 5 g der Probe in den Extraktionsbehälter eingewogen und mit 25 ml Lösemittelgemisch Aceton/Hexan (1:1) versetzt. Bei 110 °C Extraktionstemperatur dauert die Extraktion 20 min. Danach wird der Extrakt entnommen und es werden die PAK mittels HPLC bestimmt.

Literatur

- [1] Neilson R.C.: Extraction and Quantitation of Polyolefin Additives by Waters Chromatography Division, Millipore Corporation, Milford, Massachusetts, USA. *Journal of Liquid Chromatography* 14(3), 503–51 (1991)
- [2] Lopez-Avilla V. et al.: Microwave-Assisted Extraction of Organic Compounds from Standard Reference Soils and Sediments by Midwest Research Institute, Mountain View, California, USA and Environmental Monitoring Systems Laboratory, USEPA, Las Vegas, Nevada, USA. *Analytical Chemistry* Vol. 66, No. 7, 1097–1106 (1994)
- [3] USEPA Method 3546 as published on www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/3546.pdf, November 2000.



Abb. 3: Mikrowellen-Extraktions-System MARS Xpress der Firma CEM

► KONTAKT

Dr. Gerhard Beckers
 Retsch GmbH
 Haan
 Tel.: 02129/55 61-131
 Fax: 02129/8702
g.beckers@retsch.com
www.retsch.com

Ulf Sengutta
 CEM GmbH
 Kamp-Lintfort
 Tel.: 02842/9644-0
 Tel.: 02842/9644-11
ulf.sengutta@cem.com
www.cem.com