

Halbmikro-Pyrolyse von Polyethen und gaschromatografische Analyse des Pyrolysegas

ERWIN WIEDERHOLT, VOLKER FAHRNEY,
WOLFGANG GRYO

Der Einsatz geringer Substanzportionen erübrigt die Aufarbeitung bzw. Entsorgung von Abfällen. Der Bau der Analyse- und Meßapparatur ist ohne großen finanziellen Aufwand möglich.

Pyrolyse /1/ .../4/

Geräte/Materialien

Reagenzglas 20 cm × 2 cm, passender durchbohrter Stopfen, gebogenes Glasrohr 5 cm lang / 6 mm Ø (außen), Gasprobenentnahmeteile, alternativ: Vakuumschlauchstück 10 cm lang, Kolbenprober 100 ml, 2 Schlauchstücke 3 cm lang / 5 mm Ø (innen), Stativmaterial, Gasbrenner, Polyethen (Folienstückchen)

Durchführung

Ca. 0,2 g PE (Plastiktüte) werden zerschnitten in das Reagenzglas gegeben. Dieses wird mit einem Stopfen verschlossen, durch den das gebogene Glasrohr führt. Mit Schlauchverbindungen werden entsprechend Abbildung 1 Gasprobenentnahmeteile und Kolbenprober angeschlossen. Die Apparatur wird an zwei Stativen befestigt.

Mit einem Gasbrenner wird das Reagenzglas am unteren Ende fächernd erhitzt. Nach kurzer Zeit steigen weiße Dämpfe auf, die im oberen Teil des Reagenzglases kondensieren. Die

zurücklaufenden Tropfen werden weiter pyrolysiert und als Pyrolysegas im Kolbenprober aufgefangen. Nach etwa 5 min sind mehr als 20 ml Pyrolysegas entstanden /5/.

Gaschromatografische Analyse /2/ /4/

Geräte / Materialien

Die Trennung erfolgt durch Gas-Flüssig-Chromatografie (GLC) an Propylencarbonat auf Kieselgel. Zur Herstellung dieser stationären Phase werden in einer Porzellanschale 10 g Kieselgel Silica Woelm 63...100 µm im Abzug mit 2,5 g in 5 ml Dichlormethan gelöstem Propylencarbonat unter Rühren übergossen. Nach etwa zwei Stunden hat sich das Lösungsmittel verflüchtigt. Das nun rieselfähige Material wird in eine Glasröhre, 75 cm lang, 6 mm Ø (innen) gefüllt und mit Wattauschen verschlossen. Die fertige GLC-Säule ist monatelang benutzbar.

Zum Nachweis der aus der Säule eluierten Komponenten wird ein Flammenionisationsdetektor (FID, Abb. 2) mit Darlington-Transistorverstärker (Abb. 3) verwendet, der mit geringem finanziellem Aufwand gebaut werden kann /6/. Der hier eingesetzte FID besteht aus einem gebogenen Stück VA-Rohr (Bremsleitung) 10 cm lang, 3 mm Ø, das an einem Ende als Brenndüse auf ca. 0,1 mm Spaltbreite zusammengedrückt wird. Als Gegenelektrode dient ein 3 cm langer, 0,2 mm dicker Draht. Der Abstand zwischen der auf Masse liegenden Düse und dem isolierten Draht beträgt etwa 1,5 mm. Als Abschirmung wird ein Natriumlöffel über der Flamme befestigt. Zur bequemen Zündung des aus der Düse austretenden Wasserstoffs ist ein Piezozünder eingebaut.

Durchführung

Die Anlage wird entsprechend Abbildung 4 aufgebaut. Den Wasserstoffstrom stellt man mit einem Fluß von 40 ml/min ein. Nach negativem Ausfall der Knallgasprobe wird der

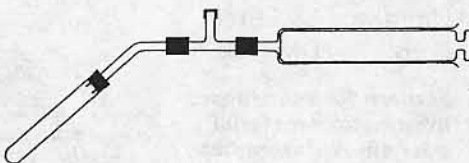


Abb. 1 Pyrolyseapparat

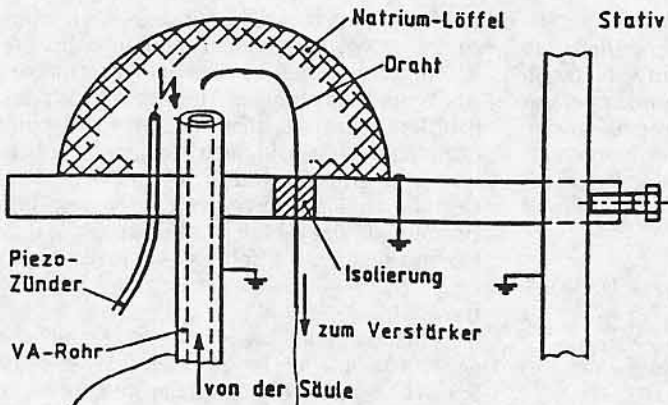


Abb. 2

FID (Abb. 2) mit Transistorverstärker (Abb. 3)

Propylencarbonat belegten Säule in Ethan und Ethen auftrennen.

Ethen, Propen und 1-Buten wurden ebenfalls durch Vergleichssubstanzen identifiziert. Die Logarithmen der Retentionswerte dieser drei ungesättigten Kohlenwasserstoffe, aufgetragen gegen die jeweilige Anzahl der Kohlenstoffatome, ergab eine Gerade, auf der sich durch Extrapolation aus dem Logarithmus des Retentionswertes vom letzten Peak Penten bestimmen ließ. Auf eine quantitative Auswertung des Chromatogramms wurde verzichtet, weil der Anteil der Einzelkomponenten von den Reaktionsbedingungen abhängt.

Anstelle des y/t-Schreibers kann auch ein in jeder Sammlung vorhandenes Gleichspannungsmeßinstrument angeschlossen werden. Trägt man die Skalenausschläge als Funktion der Zeit auf, läßt sich das Chromatogramm aus Einzelmessungen erstellen, eine zwar unbequeme, aber didaktisch

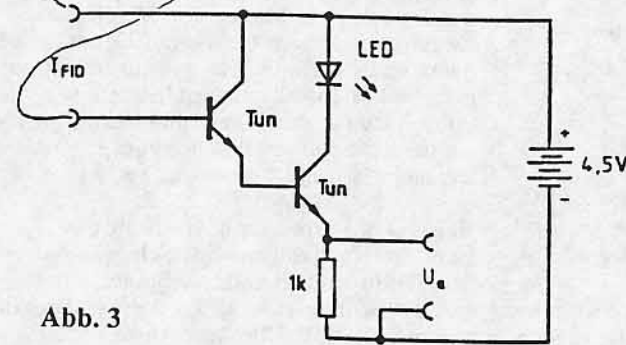


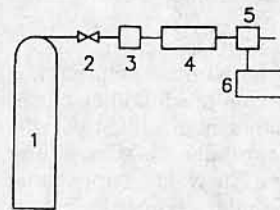
Abb. 3

FID gezündet und der Schreiber mit einem Vorschub von 1 cm/min auf den Meßbereich 1 V eingestellt. Für eine Analyse werden 0,5 ml Pyrolysegas eingespritzt.

Auswertung

Das Chromatogramm zeigt neun Peaks. Bei der Pyrolyse von Polyethen treten also mindestens neun verschiedene gasförmige Komponenten auf. Weil der FID keine anorganischen Komponenten wie Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid anzeigt, muß es sich vorwiegend um Kohlenwasserstoffe handeln. Durch Vergleichschromatogramme von Erdgas (Hauptkomponente Methan) /7/, Laborgas (Butan) und Feuerzeuggas (Propan, Isobutan, Butan) konnten die entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe Methan, Propan, Butan identifiziert werden. Der zweite Peak im Chromatogramm ließ sich auf einer mit 1 %

tisch nicht ungeschickte, preisgünstige Lösung.



- 1 Wasserstoffflasche
- 2 Reduzierventil
- 3 Probenaufgabeteil
- 4 Trennsäule
- 5 Flammenionisationsdetektor
- 6 y/t-Schreiber
alternativ: Messinstrument

Abb. 4 Gaschromatographische Anlage

Die Demonstration einer gaschromatografischen Trennung ist bereits in der Mittelstufe möglich, weil der apparative Aufwand durch das Chromatografieren bei Raumtemperatur gering ist. In der gymnasialen Oberstufe, wenn Kenntnisse aus der organischen Chemie vorhanden sind, können dann einzelne Pyrolyseprodukte identifiziert werden.

Literatur

- 1 Sinn, H.; Kaminsky, W.; Janning, J. – In: Angew. Chemie 88(1976) 737
- 2 Engler, R.; Wiederholt, E.: Gas-Flüssig-Chromatografie in Versuchen. – Wuppertal, 1979, Blatt 6.4.2
- 3 Bader, H.J.: Kunststoff-Recycling. - Köln, 1983, 201
- 4 Jansen, W.; Kosmann, G.; Monden, W. – In: NiU – P/C 32(1984) 95
- 5 Grygo, W.: Staatsexamensarbeit. – Wuppertal, 1991
- 6 Wollrab, A.; Wandrey, R. – In: MNU 28(1975) 413
- 7 Wiederholt, E.; Fahrney, V.; Grygo, W.; Kramm, Chr. – In: MNU 45(1992) 161