

8 Anhang

8.1 Verwendete Geräte, Chemikalien und Gleichungen

8.1.1 Geräte

1. HPLC-Pumpe S 1000 der Firma Sykam
2. HPLC-Probenaufgäbeventil 7125 der Firma Rheodyne
3. Differentialrefraktometer Optilab Multiref 902b der Firma Wyatt Technology
4. Streulichtphotometer-Detektor miniDAWN Tristar von der Firma Wyatt Technology
5. Dynamisches Wärmestrom-Differenz-Kalorimeter DSC 204 Phoenix[®] und ein TASC 414/3A Controller der Firma Netzsch Gerätebau GmbH
6. FTA Flammability Unit“ der Firma Stanton Redcroft zur LOI-Bestimmung
7. Videokamera Hitachi KP-D50 mit ½''-CCD-Chip
8. Von oben einsehbarer, zylindrischer Ofen, Sonderanfertigung der Firma Schumann Analytische Messtechnik mit symmetrischer Beheizung durch Infrarotstrahler
9. Elektronenmikroskop LEO 1530 FE der Firma LEO Electron Microscopy Ltd.
10. Plasma 40 Emission Spectrometer der Firma Perkin Elmer mit induktiv gekoppeltem Argonplasma (ICP) als Anregungsquelle; Software: Plasma 400 Software – Color Version 4.10 © 1990
11. Röhrenofen der Firma Heraeus (maximale Temperatur 850 °C)
12. mls 1200 mega der Firma Milestone für den Mikrowellendruckaufschluss mit mega 240 Controller der Firma Milestone
13. Waage AE 240 der Firma Mettler
14. CS30HT-Coulometer der Firma Behr-Labortechnik in Düsseldorf
15. Kugelmühle „Pulverisette 0“ der Firma Fritsch GmbH
16. FT/IR-Spektrometer System 2000 der Firma PerkinElmer
17. Beheizbare IR-Zelle (Eigenanfertigung)
18. Thermowaage STA503 der Firma Bähr Thermoanalyse GmbH mit Software WinTA 6.0
19. Kinetische Rechensoftware Netzsch Thermokinetics der Firma Netzsch Gerätebau GmbH

8.1.2 Verwendete Chemikalien

Tabelle 8.1 Liste der verwendeten Chemikalien

Substanz	Reinheit	Hersteller	Molare Masse [g/mol]
Tetrahydrofuran	Chromasolv [®]	Riedel-de Haën	72,11
Sb ₂ O ₃	p. a.	Merck	291,50
KBr	Für die IR-Spektroskopie	Merck	119,01
ZnS	Reinst	Riedel-de Haën	97,43
CaCO ₃	p. a.	Merck	100,09
NaOH	p. a.	Riedel-de Haën	40,00
PVC	Purum	Fluka	Low
H ₂ O ₂	30 % p. a.	Fluka	34,02
HCl	37,5 % p. a.	J. T. Baker	36,46
Zn-Standard	1,000 g/l p. a.	Bernd Kraft	65,39
Ca-Standard	1,000 g/l p. a.	Bernd Kraft	40,08
Sb-Standard	1,000 g/l	Bernd Kraft	121,75
HNO ₃	65 % reinst	Merck	63,02

8.1.3 Verwendete Gleichungen zur Statistik

Arithmetischer Mittelwert:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

x_i : Messwert der i-ten Messung

N : Anzahl der Messungen

Standardabweichung der Einzelmessungen vom Mittelwert:

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

x_i : Messwert der i-ten Messung

\bar{x} : Arithmetischer Mittelwert

N : Anzahl der Messungen

Relative Standardabweichung:

$$s_{rel} = \frac{s_x}{\bar{x}} \cdot 100\%$$

s_x : Standardabweichung der Einzelmessungen vom Mittelwert

\bar{x} : Arithmetischer Mittelwert

Lineare Regression:

$$y = mx + b \quad \text{(Gleichung der Ausgleichsgeraden)}$$

x : Konzentration

y : Signalwert

m : Steigung (Empfindlichkeit des Verfahrens)

b : Ordinatenabschnitt bei $x = 0$

$$m = \frac{Q_{xy}}{Q_{xx}}$$

$$Q_{xx} = \sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2}{N}$$

$$Q_{xy} = \sum_{i=1}^N (x_i \cdot y_i) - \left[\frac{\sum_{i=1}^N y_i \cdot \sum_{i=1}^N x_i}{N} \right]$$

x_i : Konzentrationswert des i-ten Standards

y_i : Signalwert der i-ten Messung

N : Anzahl der Messungen

$$b = \bar{y} - m\bar{x}$$

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^N x_i \quad \text{Arbeitsbereichmitte in Konzentrationsrichtung}$$

$$\bar{y} = \sum_{i=1}^N y_i \quad \text{Arbeitsbereichmitte in Signalrichtung}$$

Bestimmtheitsmaß R^2 der linearen Regression:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N [(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})]}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}}$$

R : Korrelationskoeffizient

x_i : Konzentrationswert des i-ten Standards

\bar{x} : Arithmetischer Mittelwert der i Messwerte

y_i : Signalwert der i-ten Messung

\bar{y} : Arithmetischer Mittelwert der i Signalwerte

N : Anzahl der Messungen

R^2 : Bestimmtheitsmaß

Reststandardabweichung der Bezugsgeraden:

$$s_y = \sqrt{\frac{Q_{xx} - \frac{Q_{xy}^2}{Q_{xx}}}{N-2}}$$

$$Q_{xx} = \sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2}{N}$$

$$Q_{xy} = \sum_{i=1}^N (x_i \cdot y_i) - \left[\frac{\sum_{i=1}^N y_i \cdot \sum_{i=1}^N x_i}{N} \right]$$

- x_i : Messwert der i-ten Messung
 y_i : Signalwert der i-ten Messung
 N : Anzahl der Messungen

Verfahrensstandardabweichung:

$$s_{x0} = \frac{s_y}{m}$$

- s_y : Reststandardabweichung der linearen Regression
 m : Steigung der Ausgleichsgeraden (Empfindlichkeit)

Konzentrationen der Nachweisgrenze:

$$c_{NWG} = \Phi_{N,99} \cdot \frac{s_{Bl}}{m}$$

$\Phi_{N,99}$: Faktor zur Schnellschätzung der Nachweisgrenze mit 99 %iger Sicherheit.

Bei $N=20$ (20 Blindwertmessungen) ist $\Phi_{N,99} = 2,9 \approx 3$

- s_{Bl} : Standardabweichung des Blindwertes
 m : Steigung der Ausgleichsgeraden

8.2 Elementverteilung von Zink, Antimon und Calcium

8.2.1 Widerfindungsraten der Reinsubstanzen

Tabelle 8.2 Bestimmung der Widerfindungsraten von Zn, Ca und Sb beim Mikrowellenaufschluss

Probe	Einwaagen [mg]			Konzentration der Aufschlusslösung [mg/kg]			Standardabweichung [mg/kg]			Widerfindungsrate [%]		
	Sb ₂ O ₃	ZnS	CaCO ₃	Sb	Zn	Ca	Sb	Zn	Ca	Sb	Zn	Ca
R1	3,4	2,4	2,1	2,78	1,63	0,82	0,05	0,06	0,04	98,2	100,9	97,9
R2	3,2	2,0	1,9	2,75	1,31	0,65	0,04	0,08	0,03	103,0	97,3	85,8
R3	2,9	1,6	1,9	2,49	1,02	0,70	0,05	0,02	0,04	102,9	94,9	91,9
R4	3,1	2,3	1,8	2,55	1,56	0,62	0,10	0,03	0,02	98,43	101,2	85,7
Mittelwert										100,6	98,59	90,3
Standardabweichung										2,7	3,0	5,8
relative Standardabweichung [%]										2,7	3,1	6,4

8.2.2 Zink-, Antimon- und Calciumbilanz

Tabelle 8.3 Zink-, Calcium und Antimongehalte der Absorptionslösungen nach der PVC-Thermolyse bei unterschiedlichen Temperaturen

Thermolysetemperatur [°C]	Probenbezeichnung	Ca-Gehalt [% d. Einwaage]	Sb-Gehalt [% d. Einwaage]	Zn-Gehalt [% d. Einwaage]
150	P1	0	0,2	0
	P2	0	0,1	0
	P3	0	0,2	0
	P4	0	0,1	0
300	P1	0	0,1	0
	P2	0,1	5,7	0
	P3	0	2,0	0
	P4	0	0,1	0
450	P1	0	0,2	0
	P2	0	6,1	0
	P3	0	2,5	0
	P4	0	0,3	0
600	P1	0	0,8	0,3
	P2	0	6,1	0,1
	P3	0	3,8	0,2
	P4	0	0,4	0

Tabelle 8.4 Zink-, Calcium und Antimonergehalte der Thermolyserückstände der PVC-Thermolyse bei unterschiedlichen Temperaturen

Thermolysetemperatur [°C]	Probenbezeichnung	Ca-Gehalt [% d. Einwaage]	Sb-Gehalt [% d. Einwaage]	Zn-Gehalt [% d. Einwaage]
22	P1	1,5	0	6,6
	P2	1,5	8,0	0,1
	P3	1,7	4,7	3,6
	P4	1,7	0	0,1
150	P1	1,7	0	5,4
	P2	1,5	7,9	0,1
	P3	1,5	4,7	3,2
	P4	2,5	0	0,1
300	P1	1,1	0	5,4
	P2	1,5	0,1	0
	P3	2,0	0,1	4,0
	P4	2,3	0	0,1
450	P1	1,8	0	6,2
	P2	1,4	0	0
	P3	1,9	0,1	3,7
	P4	2,4	0	0,1
600	P1	1,5	0	4,3
	P2	1,5	0	0,1
	P3	1,6	0,1	2,2
	P4	1,6	0	0,1

8.2.3 Schwefelgehalte der festen Thermolyserückstände

Tabelle 8.5 Ergebnisse der coulometrischen Schwefelbestimmung thermisch behandelter PVC-Proben

Thermolysetemperatur [°C]	Schwefelgehalt [% der Einwaage]						
	P4	NP1	NP2	NP3	NP5	P1	Probe 10
22	0,109	0,405	0,577	0,903	1,345	3,226	2,283
200	0,099	0,397	0,565	0,763	1,332	2,590	1,210
300	0,034	0,148	0,502	1,149	1,149	2,540	0,884
450	0,016	0,177	0,307	1,072	1,072	2,003	0,515

8.3 Fotografien der visuellen Analyse der PVC-Zersetzung

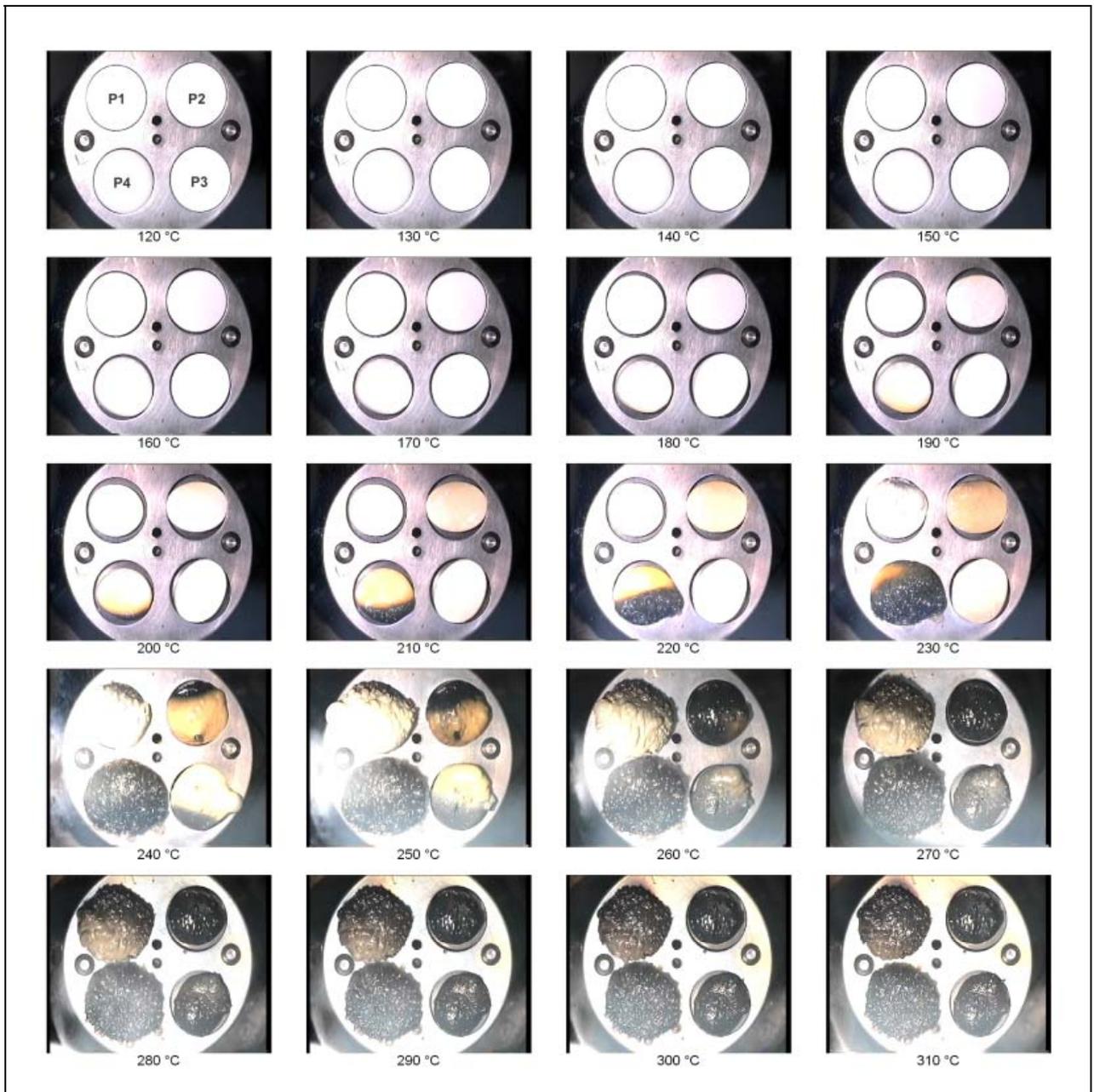


Abbildung 8.1 Thermische Zersetzung von P1, P2, P3 und P4 unter Argon

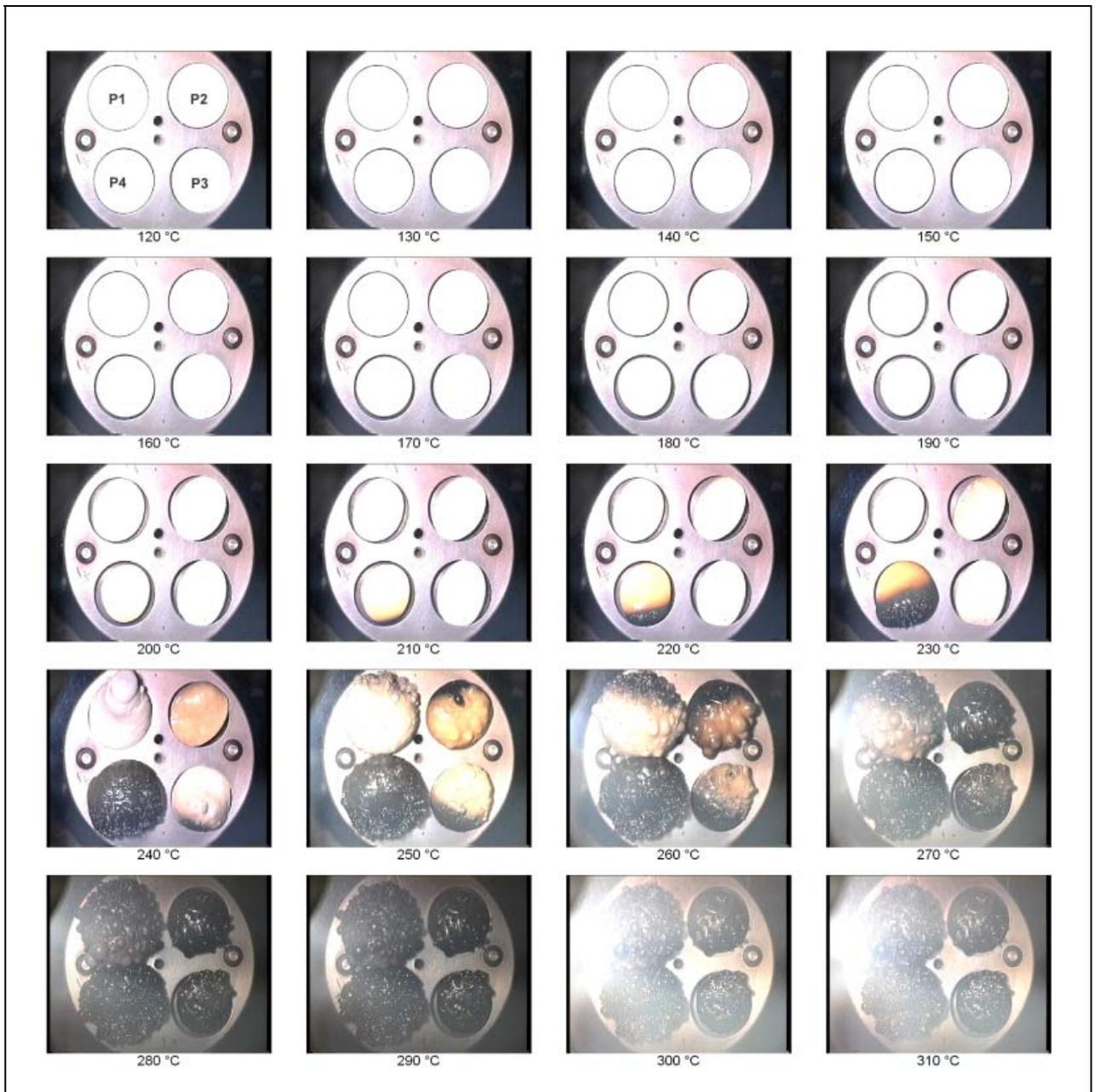


Abbildung 8.2 Thermooxidative Zersetzung von P1, P2, P3 und P4 unter synthetischer Luft

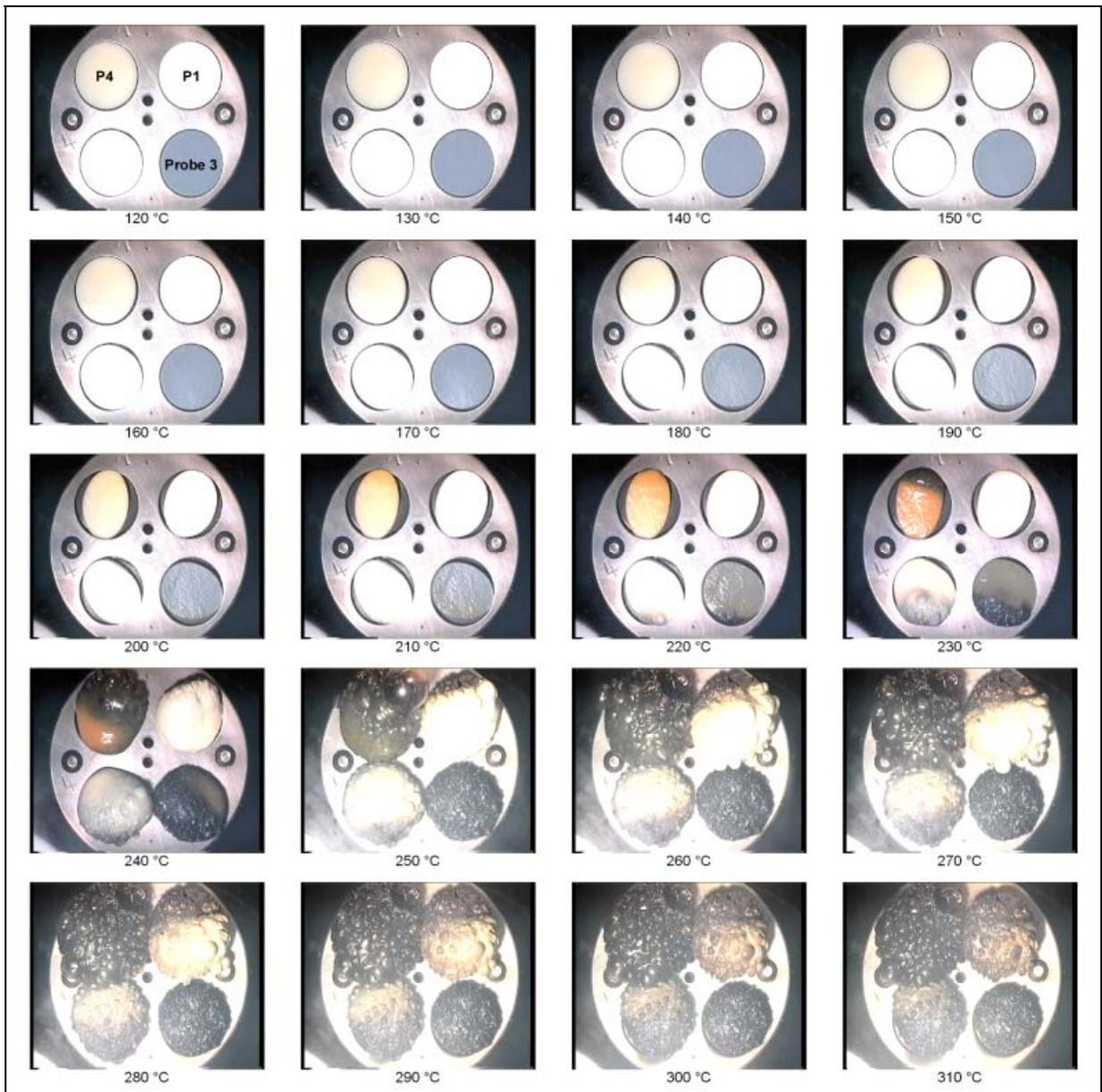


Abbildung 8.3 Thermische Zersetzung von P4, P1 und Probe 3 unter Argon

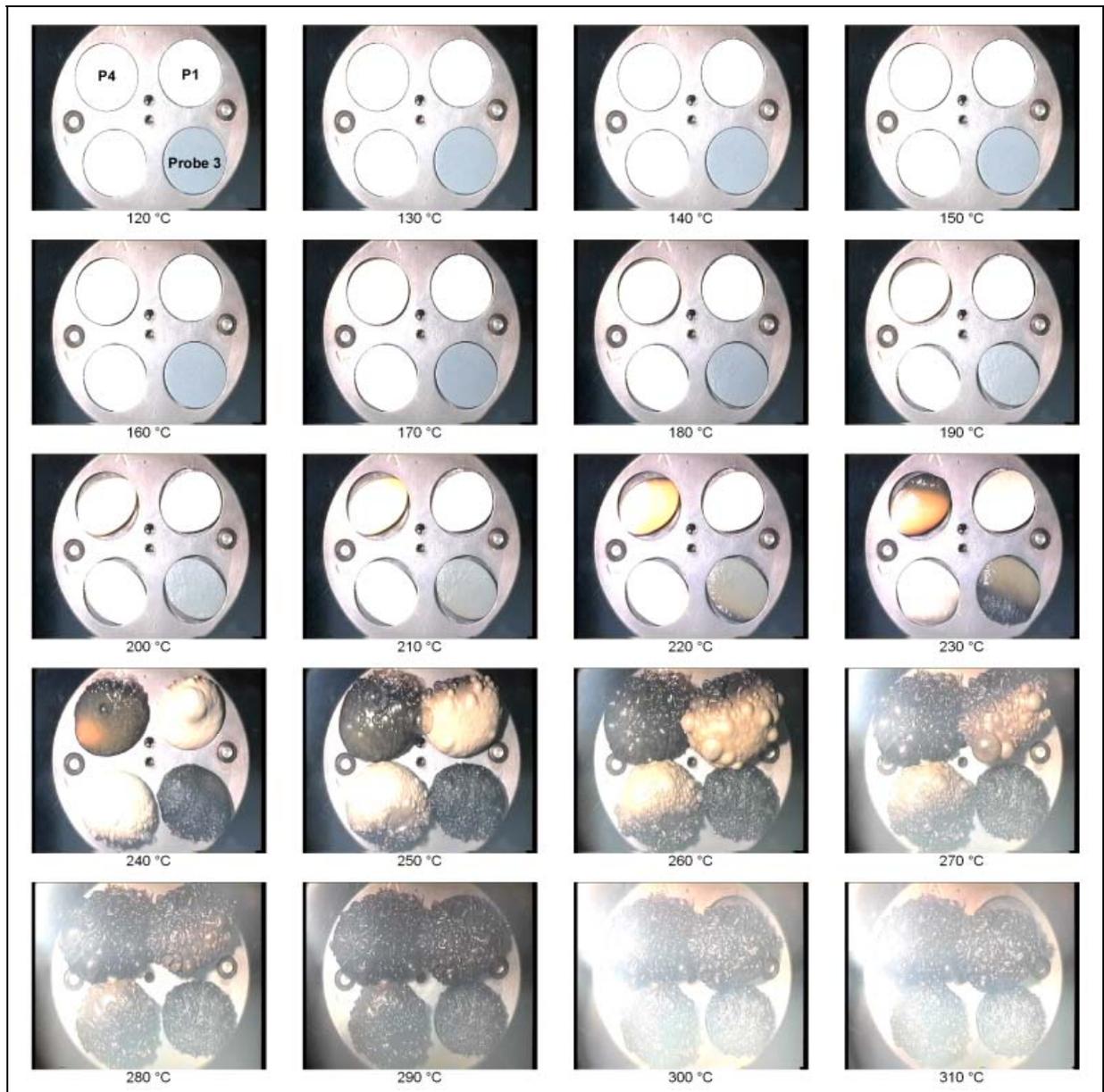


Abbildung 8.4 Thermooxidative Zersetzung von P4, P1 und Probe 3 unter synthetischer Luft

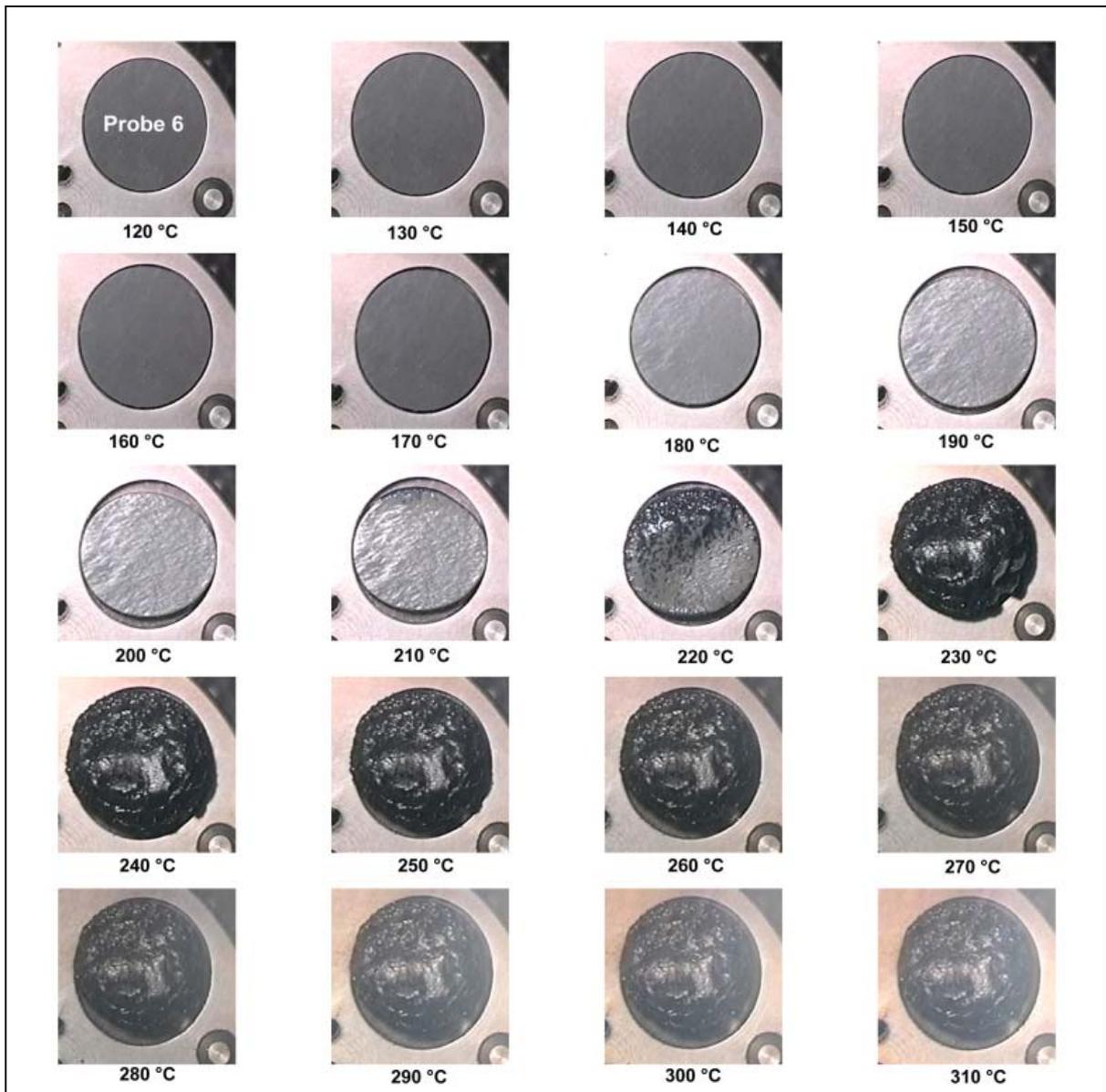


Abbildung 8.5 Thermooxidative Zersetzung von Probe 6 unter synthetischer Luft

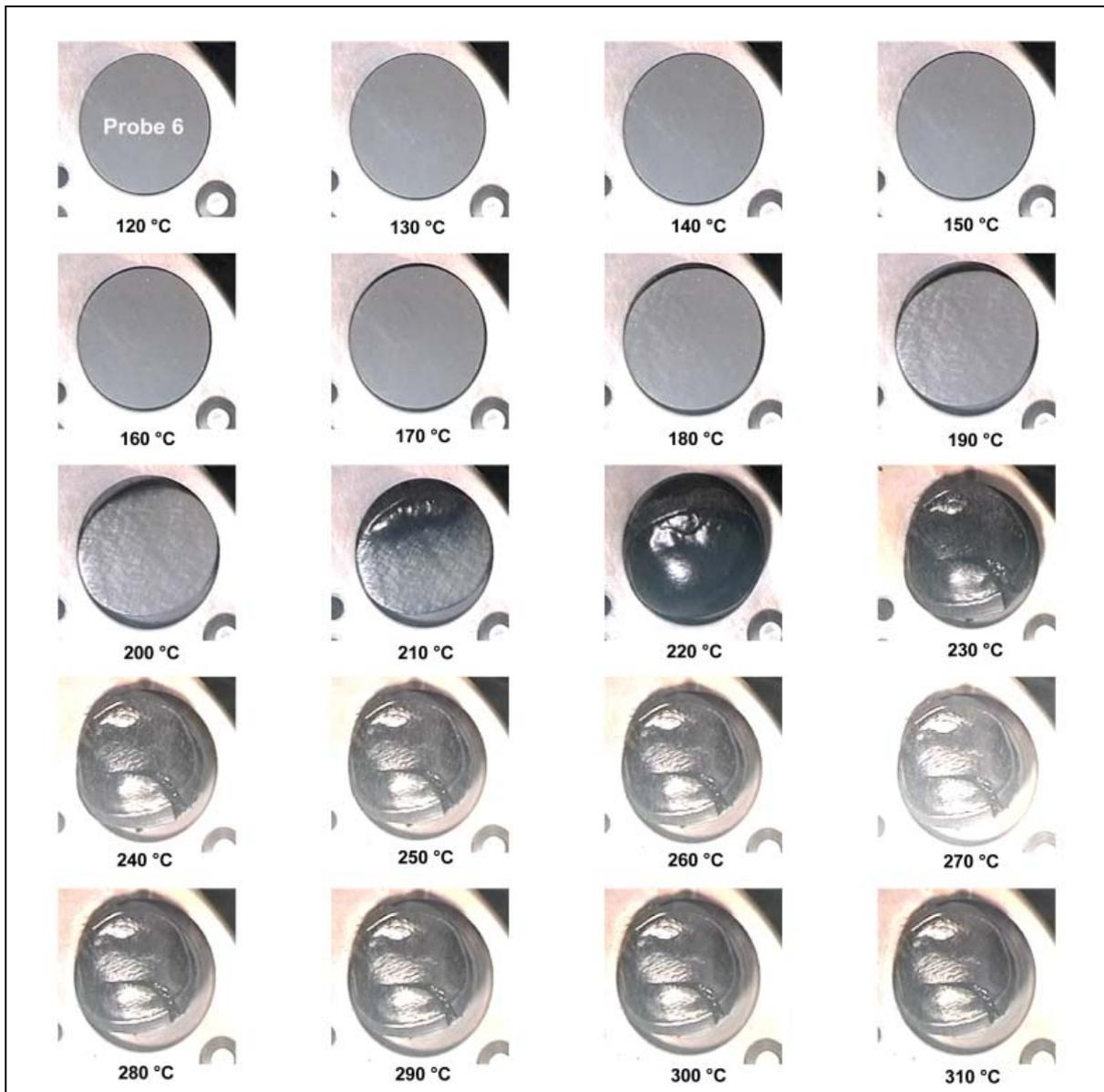


Abbildung 8.6 Thermische Zersetzung von Probe 6 unter Argon

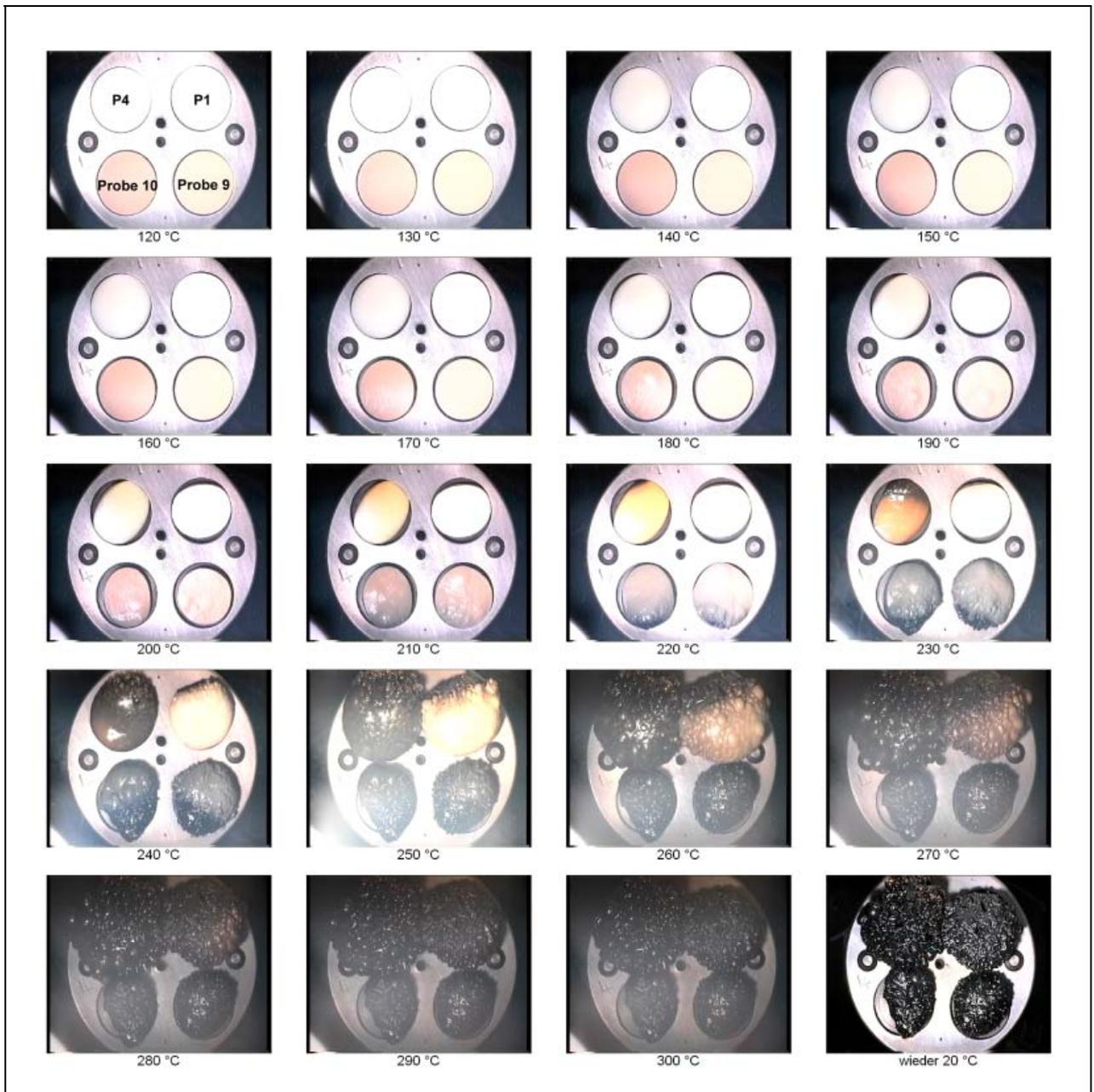


Abbildung 8.7 Thermooxidative Zersetzung von P4, P1, Probe 9 und Probe 10 unter synthetischer Luft

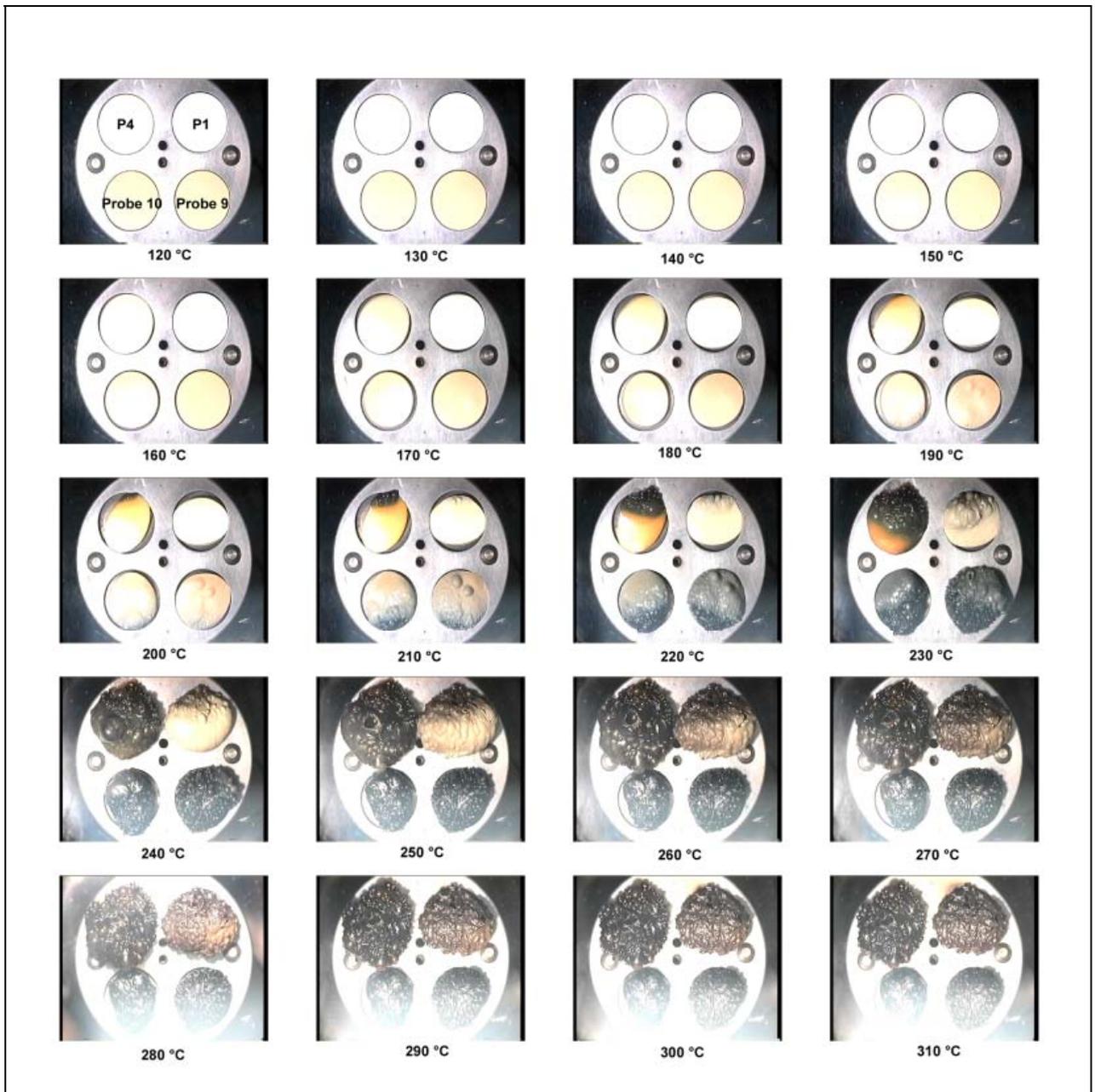


Abbildung 8.8 Thermische Zersetzung von P4, P1, Probe 9 und Probe 10 unter Argon

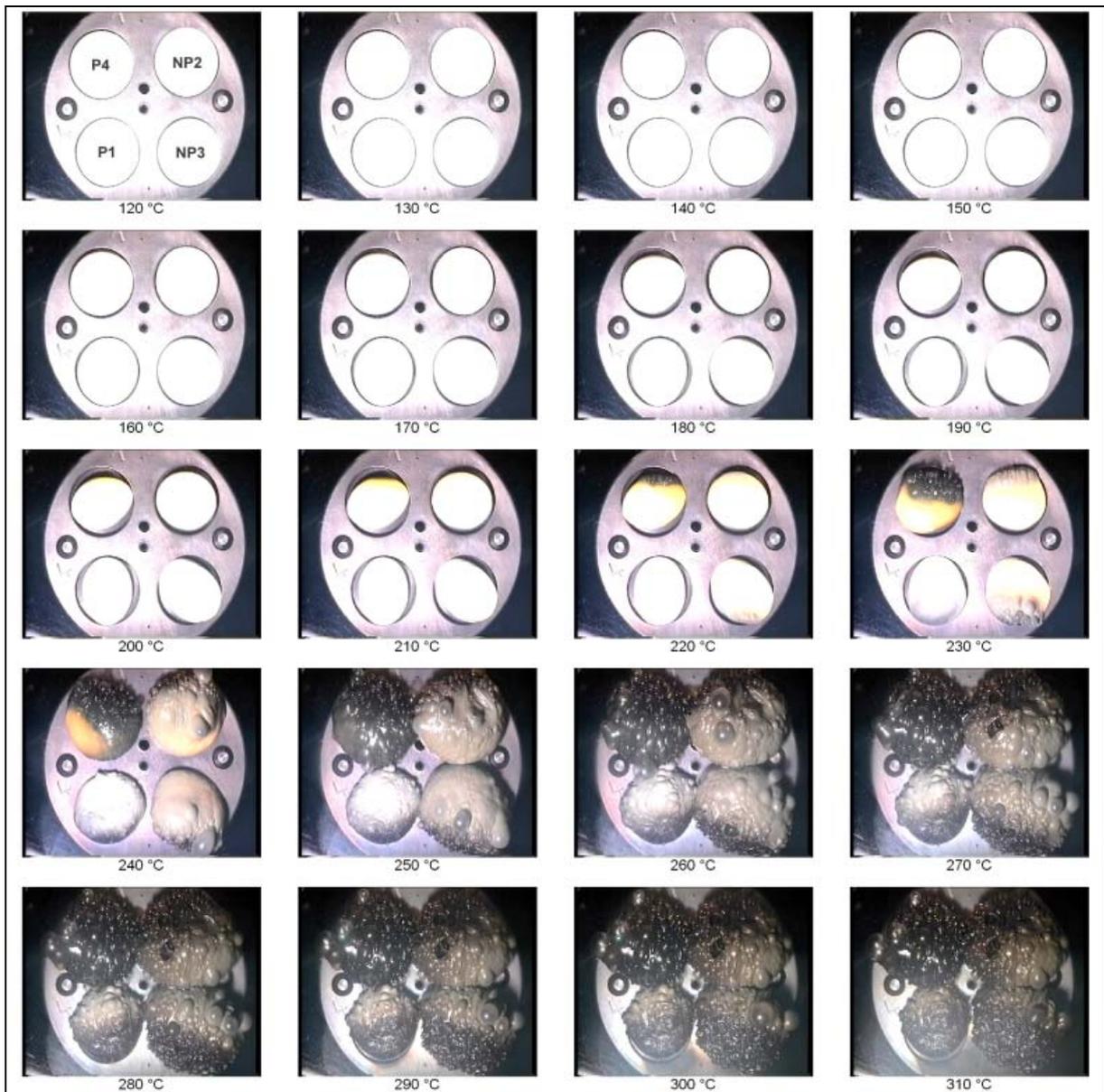


Abbildung 8.9 Thermische Zersetzung von P4, NP2, NP3 und P1 unter Argon

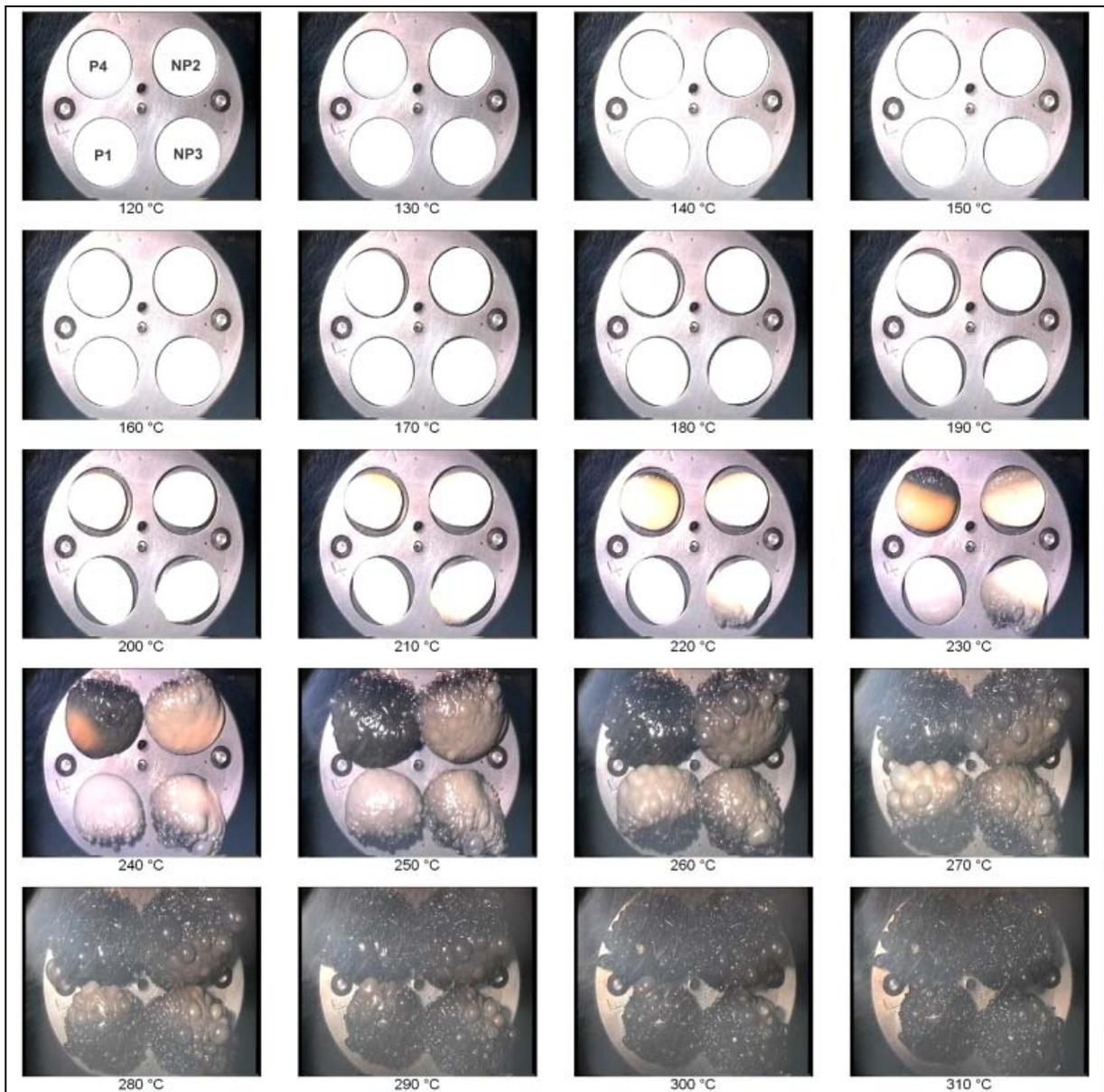


Abbildung 8.10 Thermooxidative Zersetzung von P4, NP2, NP3 und P1 unter synthetischer Luft

8.4 Thermogramme

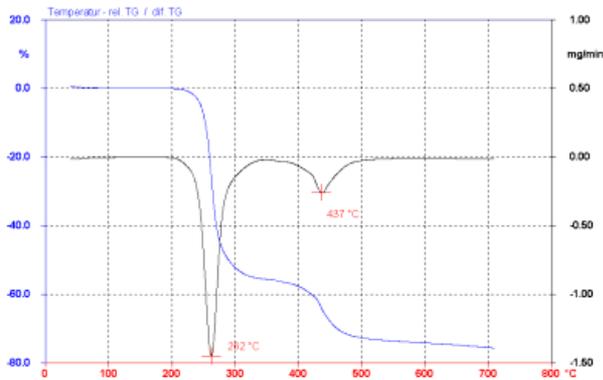


Abbildung 8.11 Thermogramm der thermischen Zersetzung von NP1 unter Argon

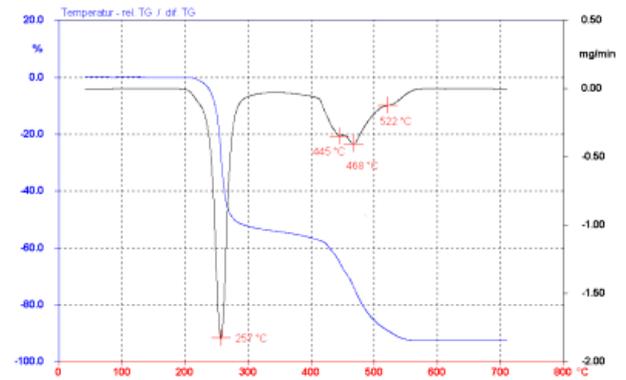


Abbildung 8.14 Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von NP2 unter Luft

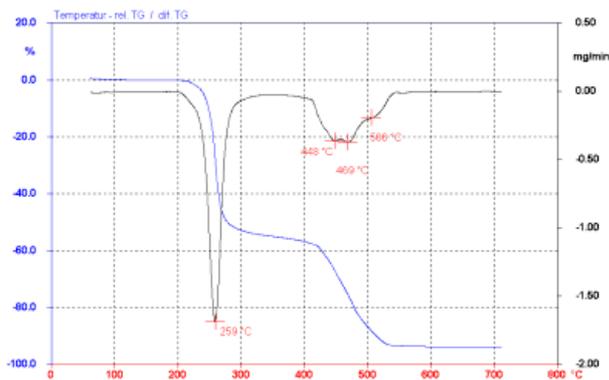


Abbildung 8.12 Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von NP1 unter Luft

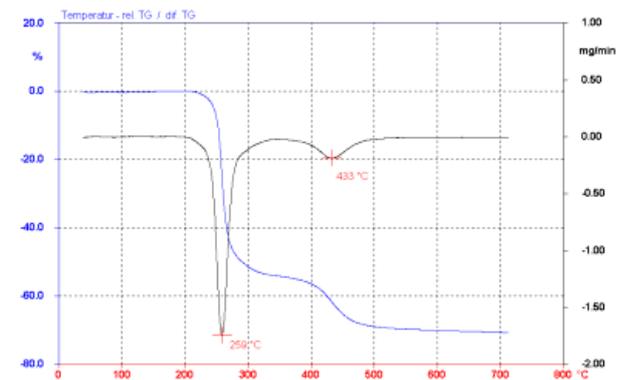


Abbildung 8.15 Thermogramm der thermischen Zersetzung von NP3 unter Argon

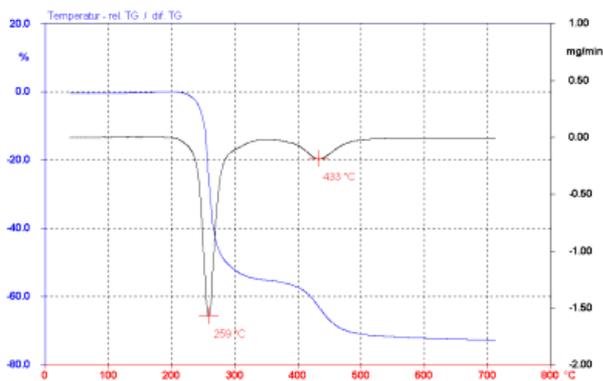


Abbildung 8.13 Thermogramm der thermischen Zersetzung von NP2 unter Argon

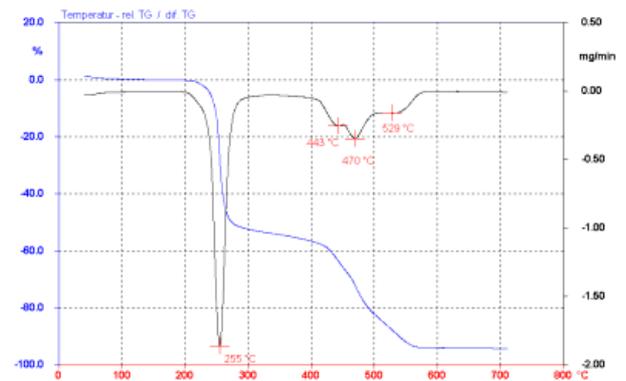


Abbildung 8.16 Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von NP3 unter Luft

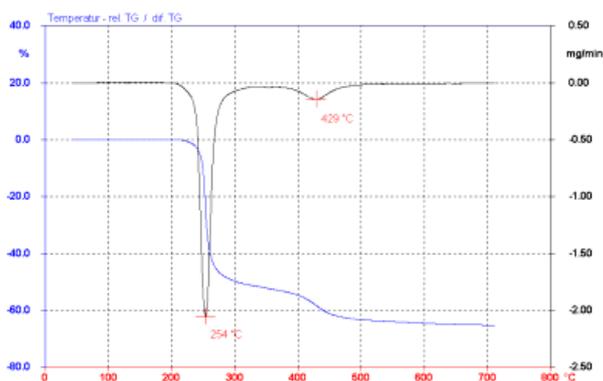


Abbildung 8.17 Thermogramm der thermischen Zersetzung von NP5 unter Argon

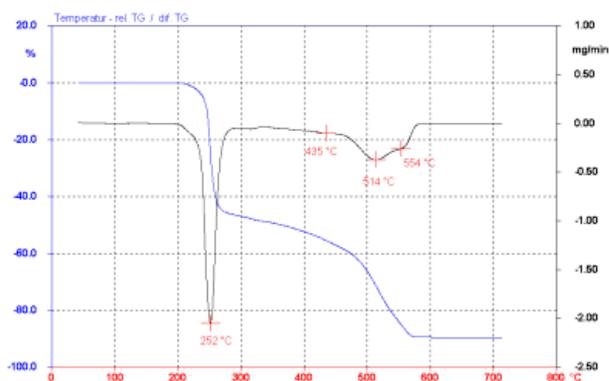


Abbildung 8.20 Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von P1 unter Luft

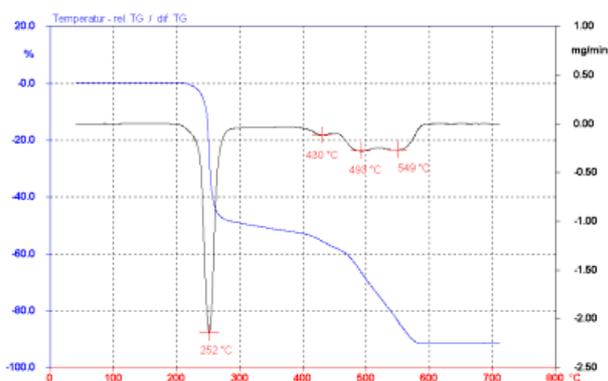


Abbildung 8.18 Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von NP5 unter Luft

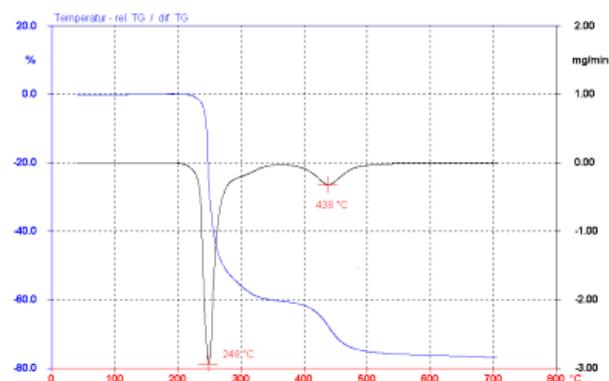


Abbildung 8.21 Thermogramm der thermischen Zersetzung von P2 unter Argon

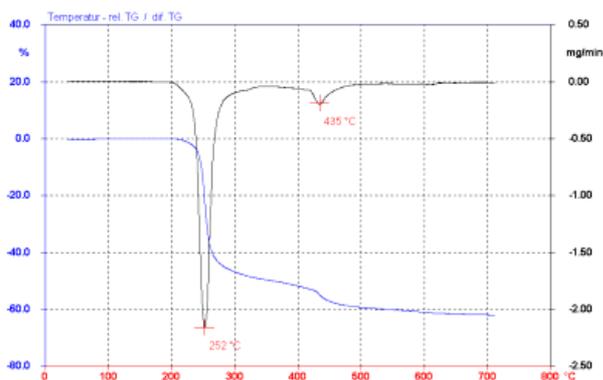


Abbildung 8.19 Thermogramm der thermischen Zersetzung von P1 unter Argon

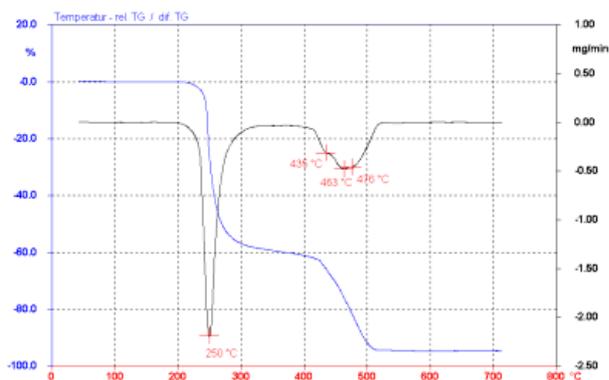


Abbildung 8.22 Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von P2 unter Luft

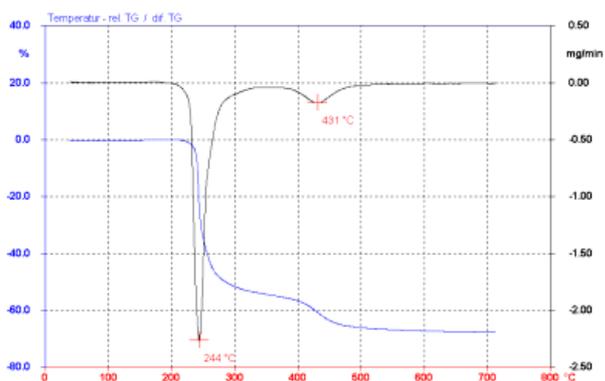


Abbildung 8.23 Thermogramm der thermischen Zersetzung von P3 unter Argon

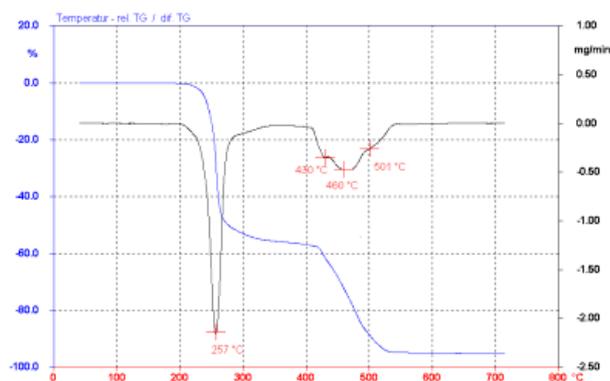


Abbildung 8.26 Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von P4 unter Luft

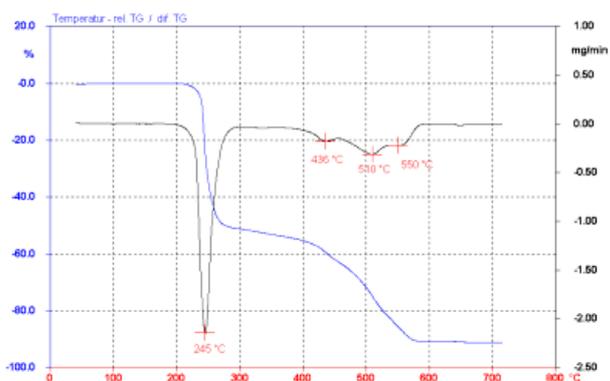


Abbildung 8.24 Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von P3 unter Luft

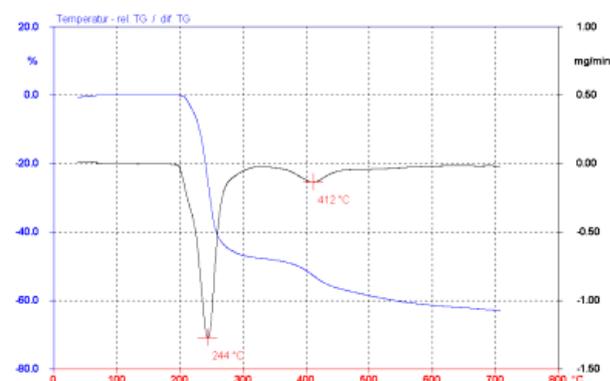


Abbildung 8.27 Thermogramm der thermischen Zersetzung von Probe 3 unter Argon

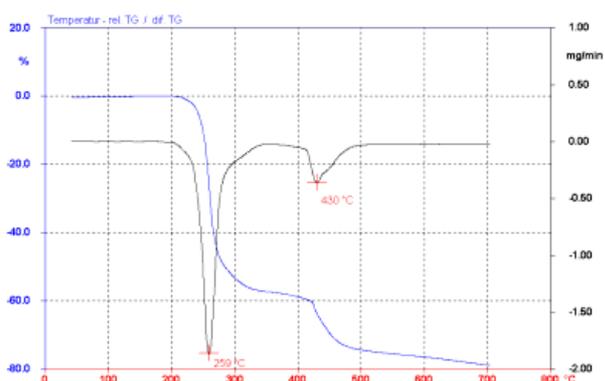


Abbildung 8.25 Thermogramm der thermischen Zersetzung von P4 unter Argon

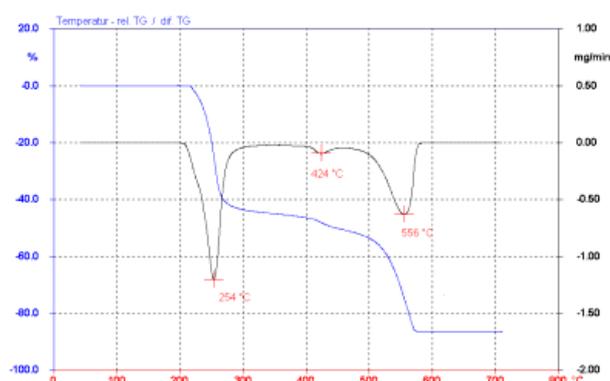


Abbildung 8.28 Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von Probe 3 unter Luft

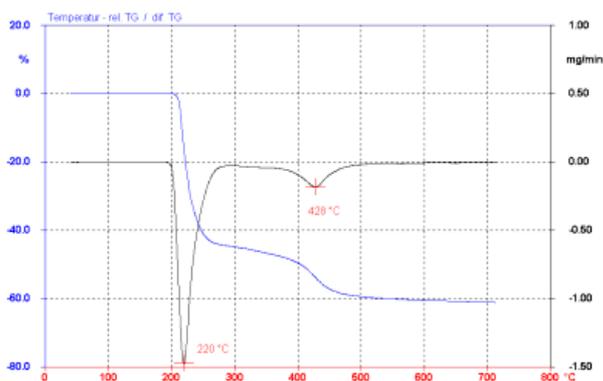


Abbildung 8.29 Thermogramm der thermischen Zersetzung von Probe 6 unter Argon

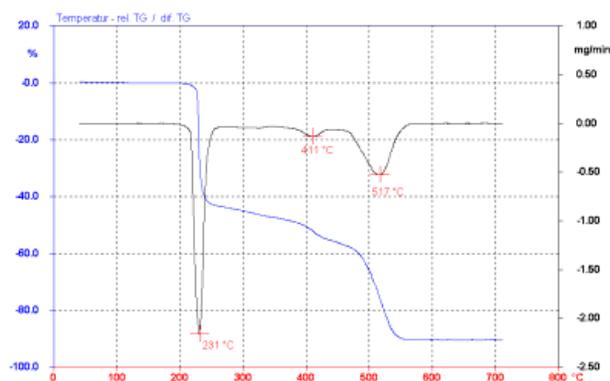


Abbildung 8.32 Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von Probe 9 unter Luft

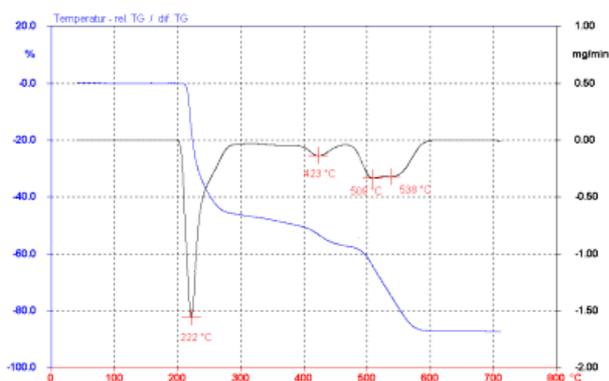


Abbildung 8.30 Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von Probe 6 unter Luft

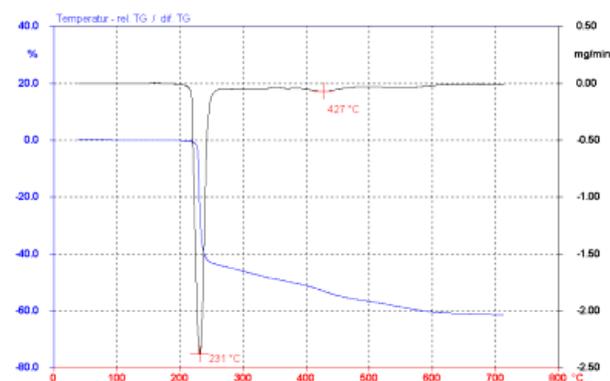


Abbildung 8.33 Thermogramm der thermischen Zersetzung von Probe 10 unter Argon

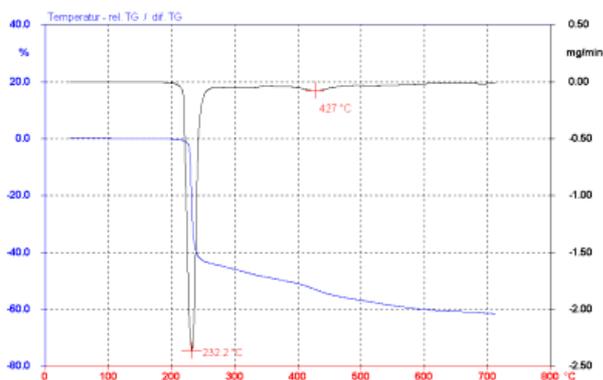


Abbildung 8.31 Thermogramm der thermischen Zersetzung von Probe 9 unter Argon

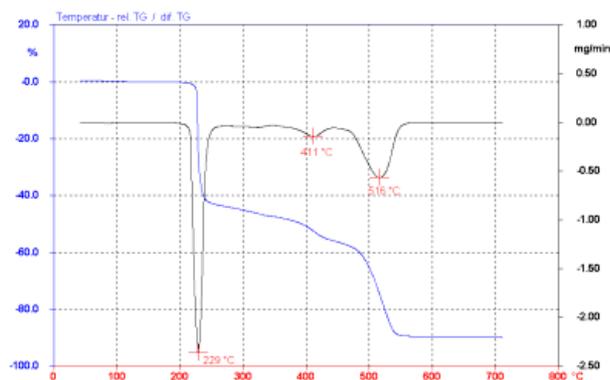


Abbildung 8.34 Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von Probe 10 unter Luft

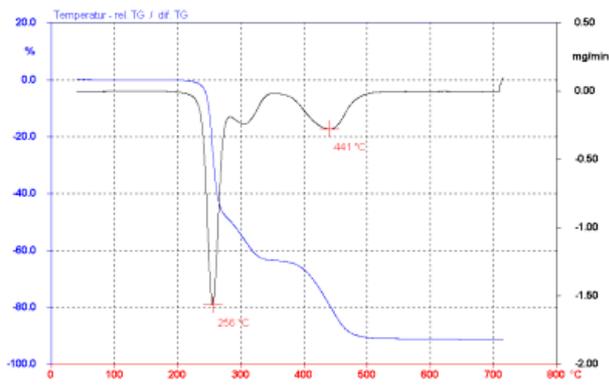


Abbildung 8.35 Thermogramm der thermischen Zersetzung von PVC_purum unter Argon

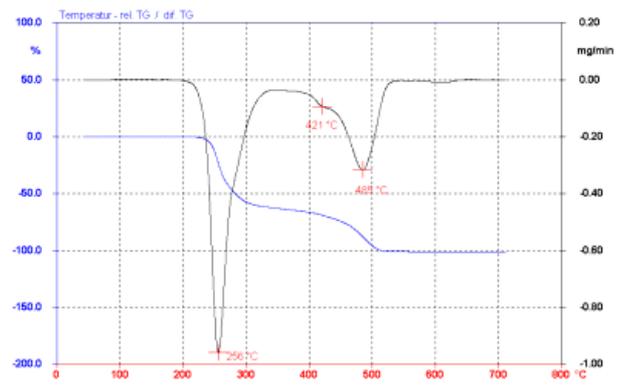


Abbildung 8.36 Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von PVC_purum unter Luft

8.5 IR-Spektroskopie

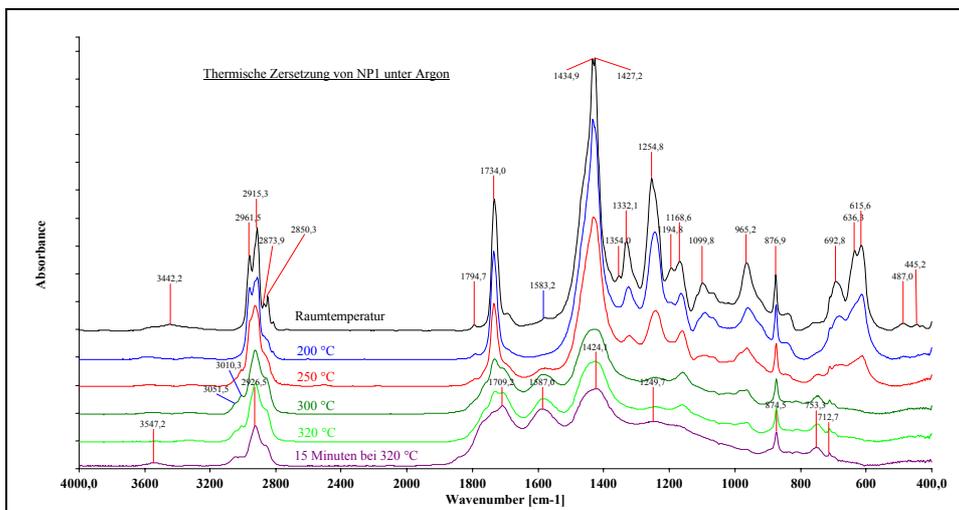


Abbildung 8.37 IR-Spektren der thermischen Zersetzung von NP1 unter Argon

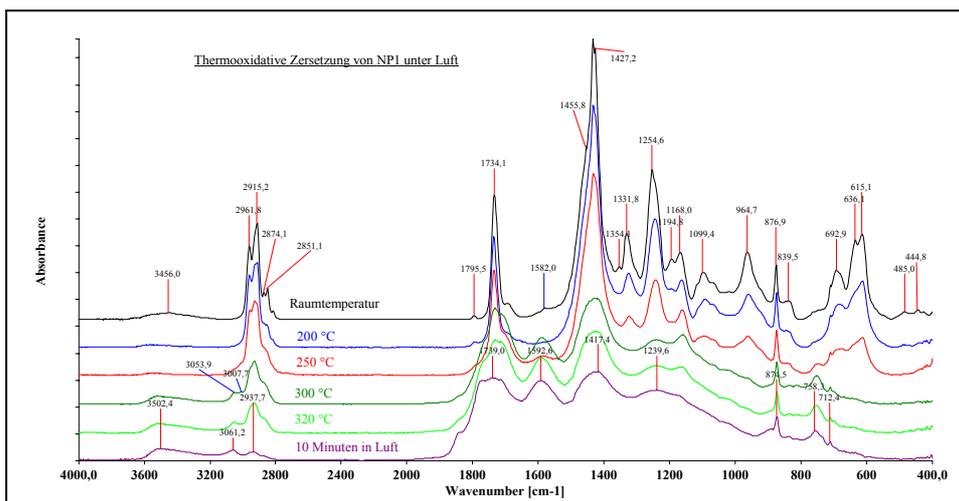


Abbildung 8.38 IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von NP1 unter Luft

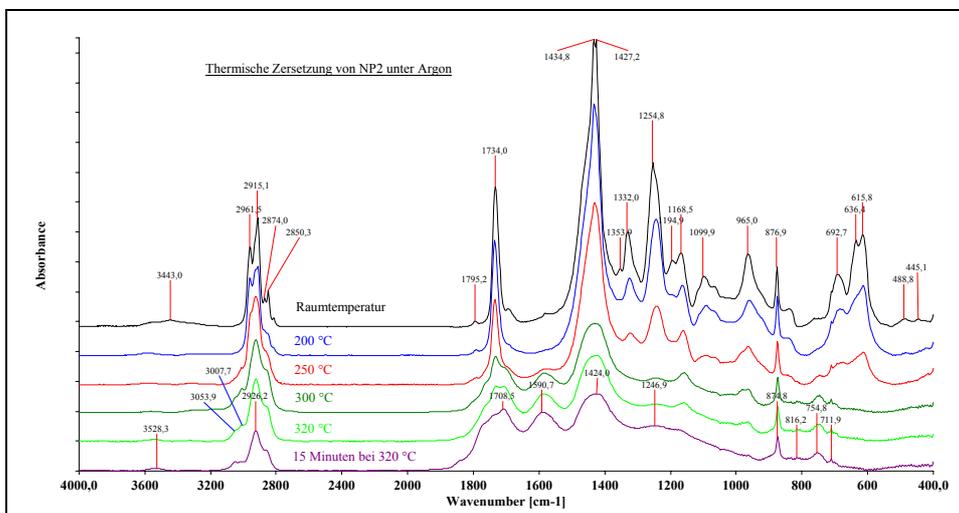


Abbildung 8.39 IR-Spektren der thermischen Zersetzung von NP2 unter Argon

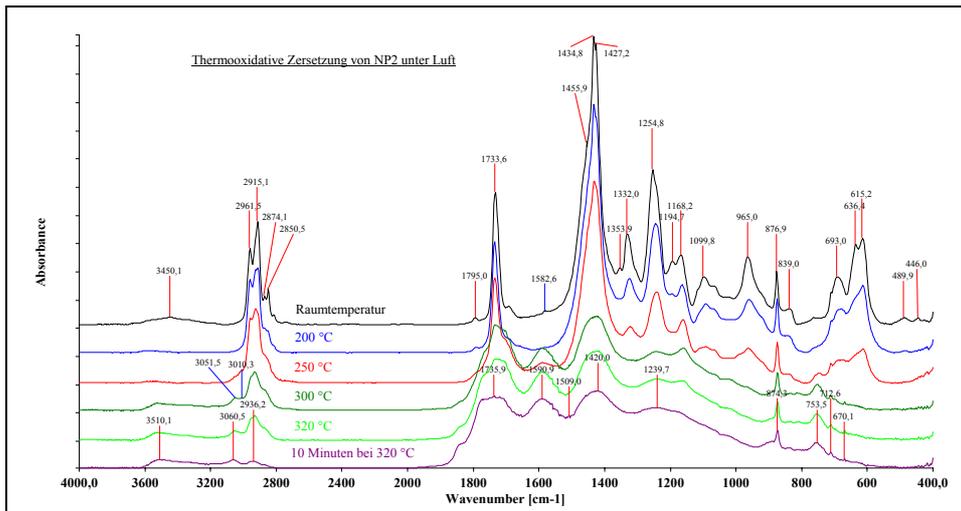


Abbildung 8.40 IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von NP2 unter Luft

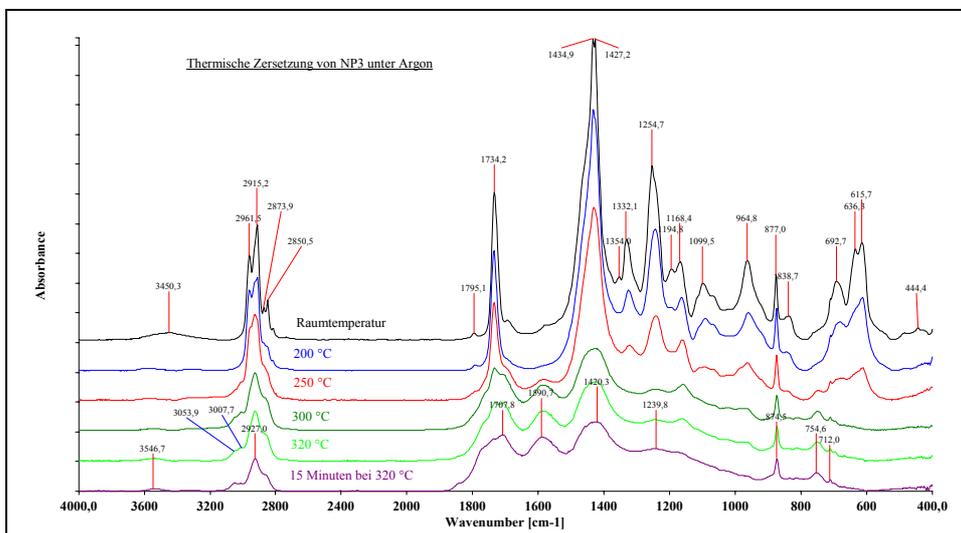


Abbildung 8.41 IR-Spektren der thermischen Zersetzung von NP3 unter Argon

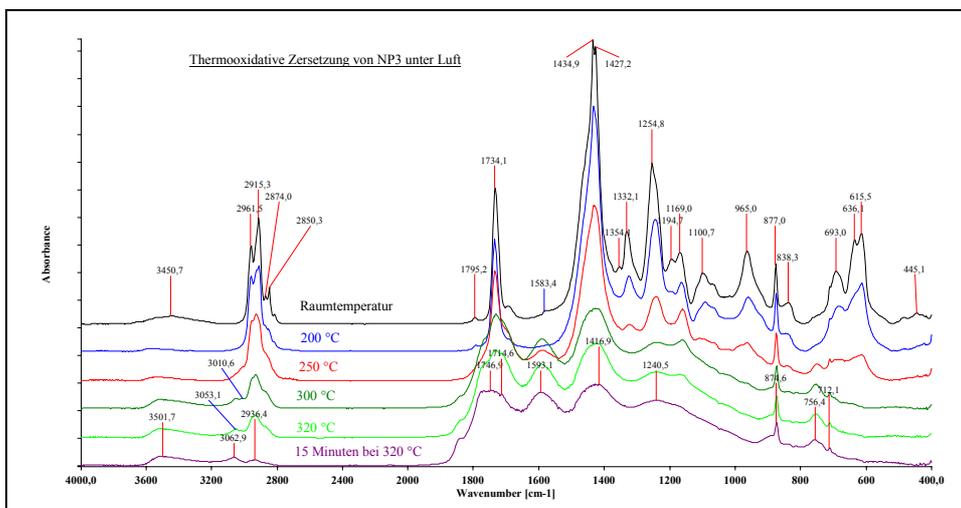


Abbildung 8.42 IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von NP3 unter Luft

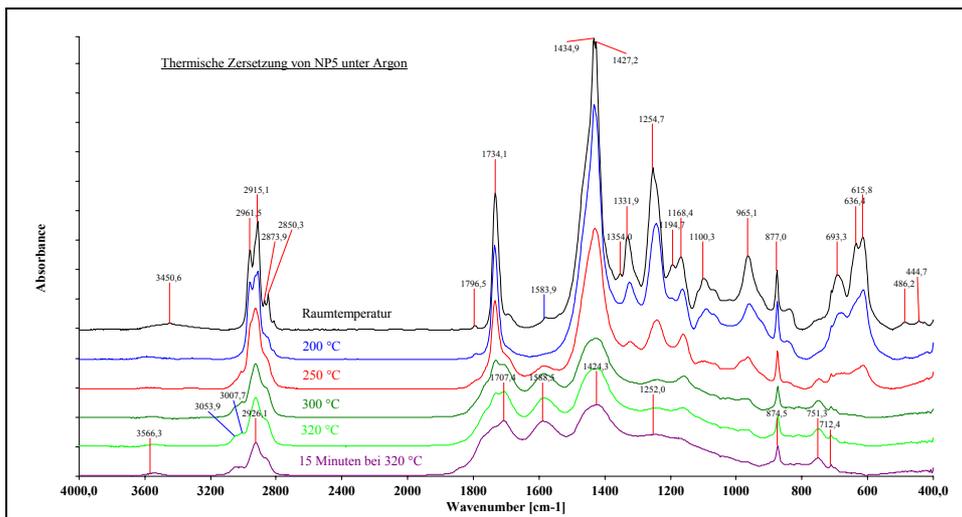


Abbildung 8.43 IR-Spektren der thermischen Zersetzung von NP5 unter Argon

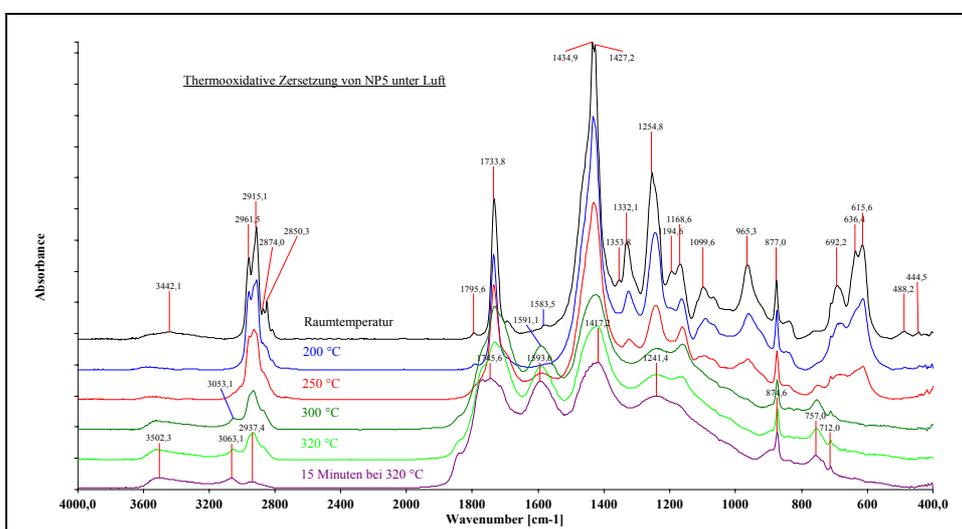


Abbildung 8.44 IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von NP5 unter Luft

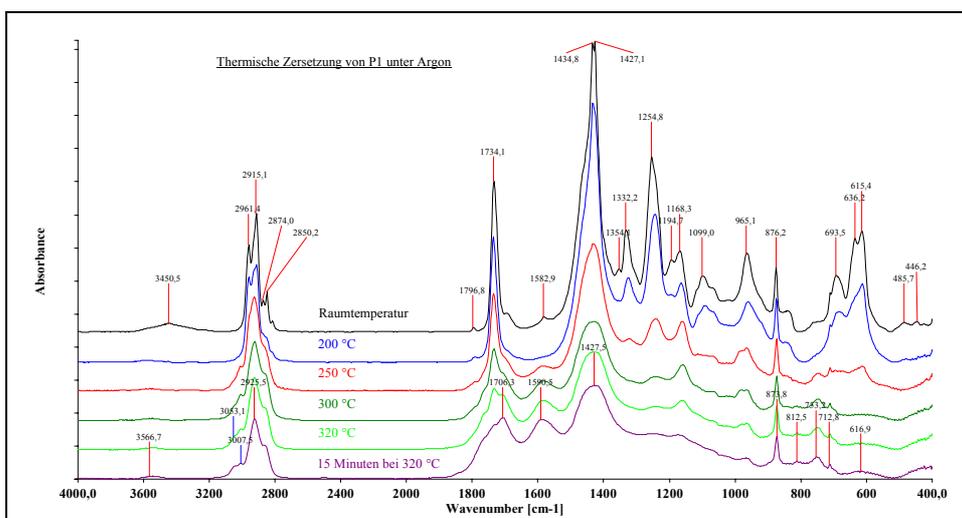


Abbildung 8.45 IR-Spektren der thermischen Zersetzung von P1 unter Argon

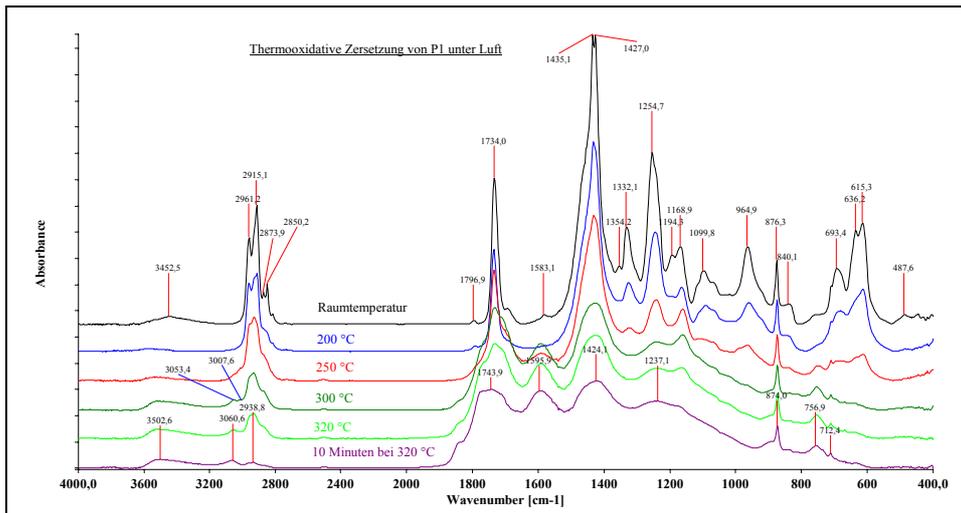


Abbildung 8.46 IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von P1 unter Luft

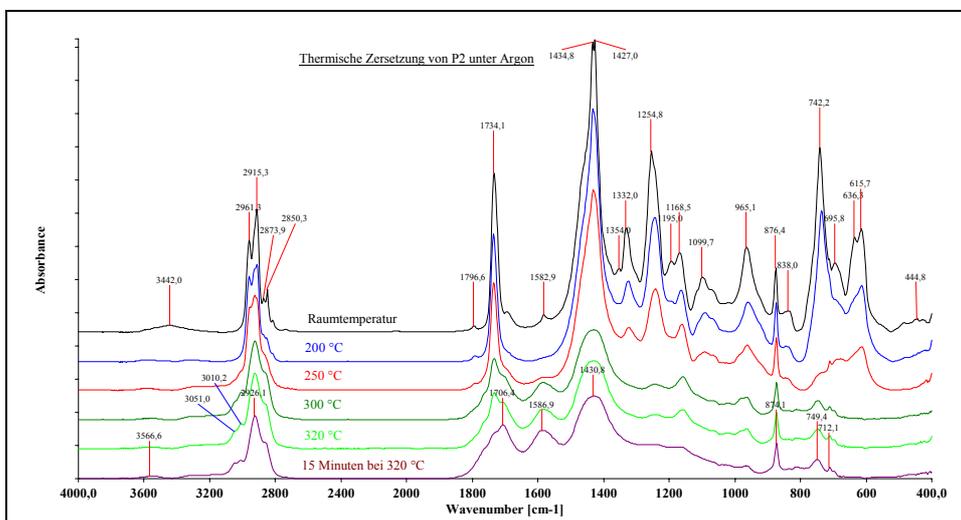


Abbildung 8.47 IR-Spektren der thermischen Zersetzung von P2 unter Argon

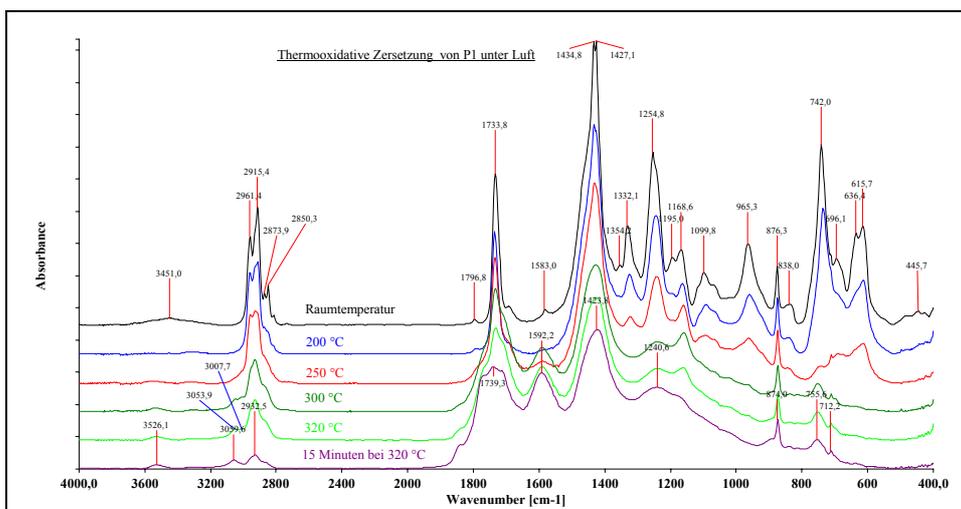


Abbildung 8.48 IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von P2 unter Luft

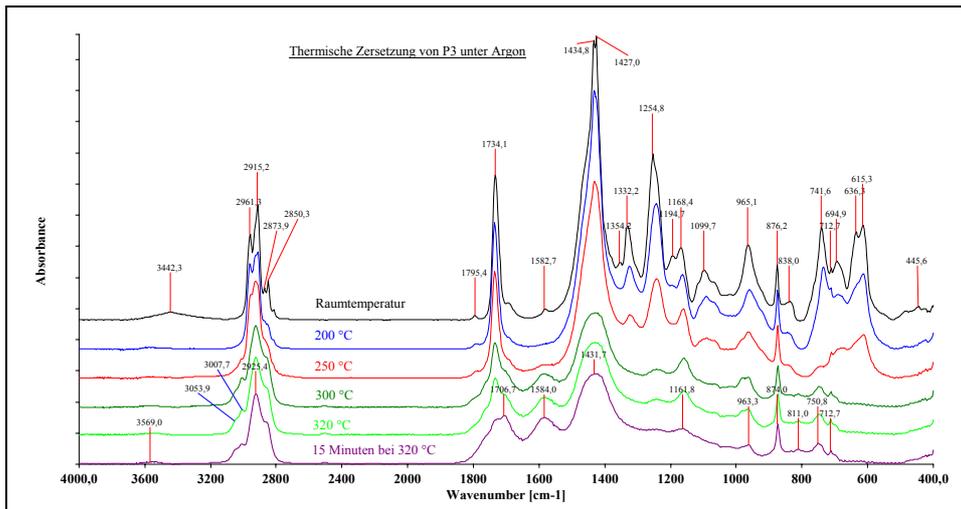


Abbildung 8.49 IR-Spektren der thermischen Zersetzung von P3 unter Argon

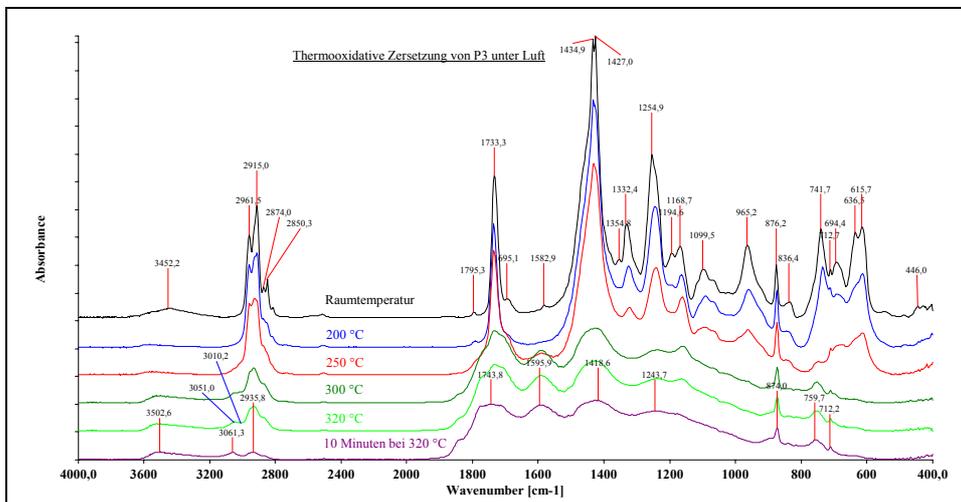


Abbildung 8.50 IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von P3 unter Luft

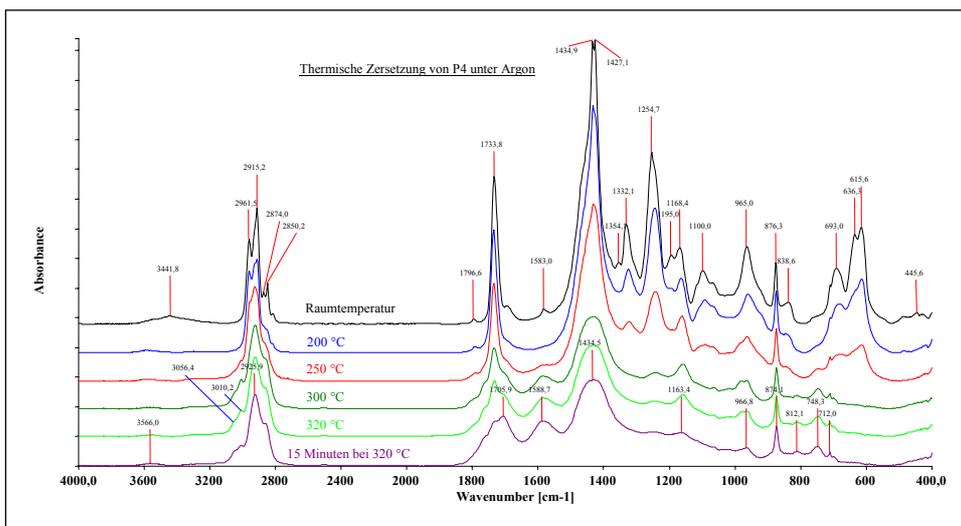


Abbildung 8.51 IR-Spektren der thermischen Zersetzung von P4 unter Argon

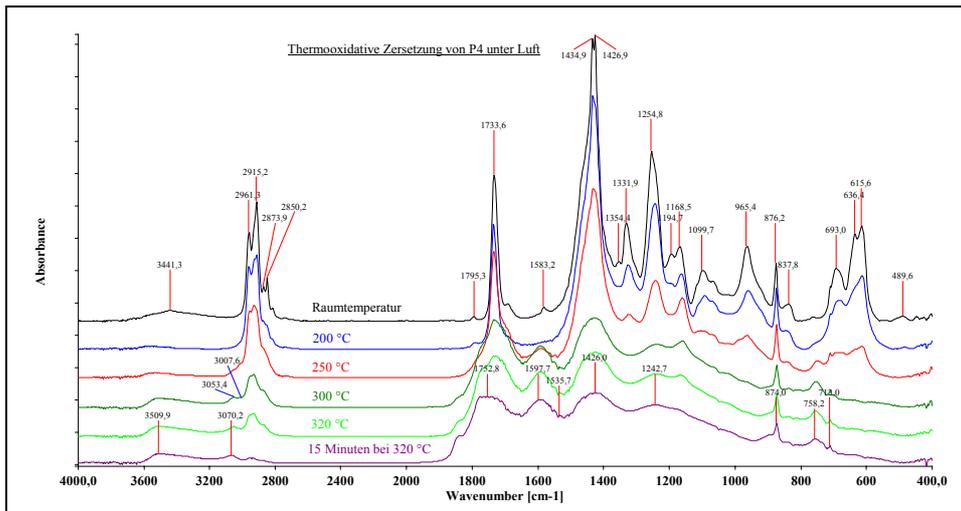


Abbildung 8.52 IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von P4 unter Luft

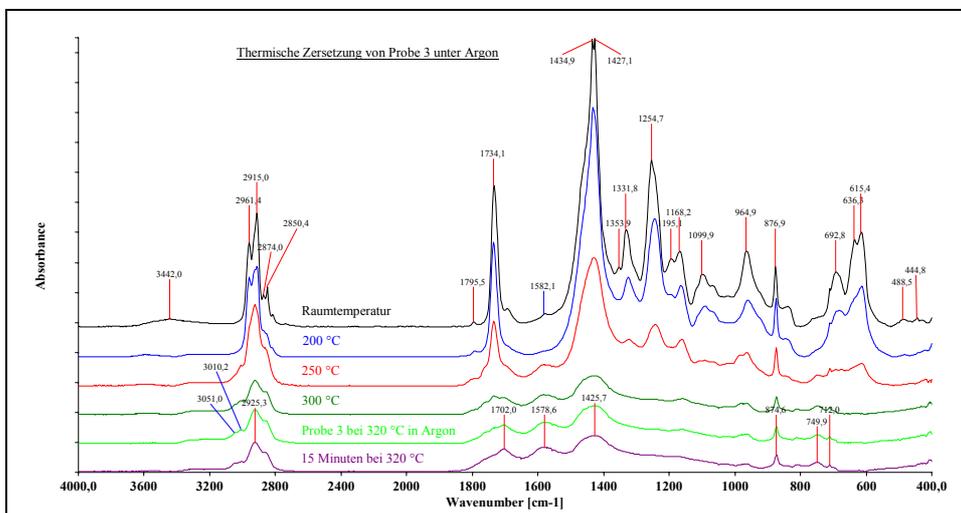


Abbildung 8.53 IR-Spektren der thermischen Zersetzung von Probe 3 unter Argon

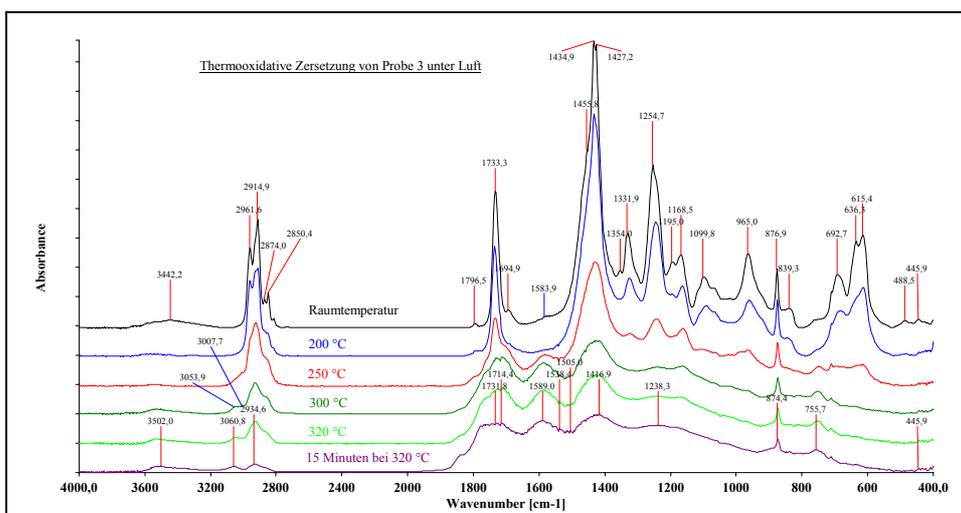


Abbildung 8.54 IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von Probe 3 unter Luft

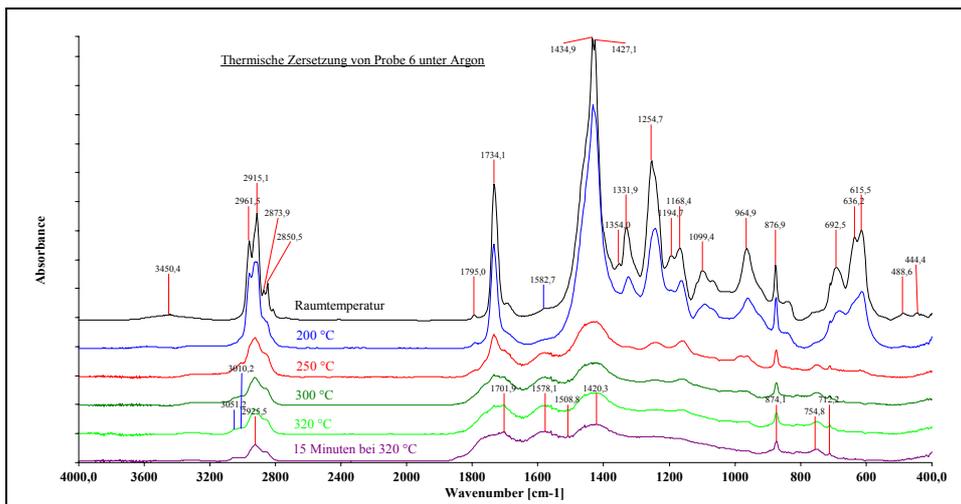


Abbildung 8.55 IR-Spektren der thermischen Zersetzung von Probe 6 unter Argon

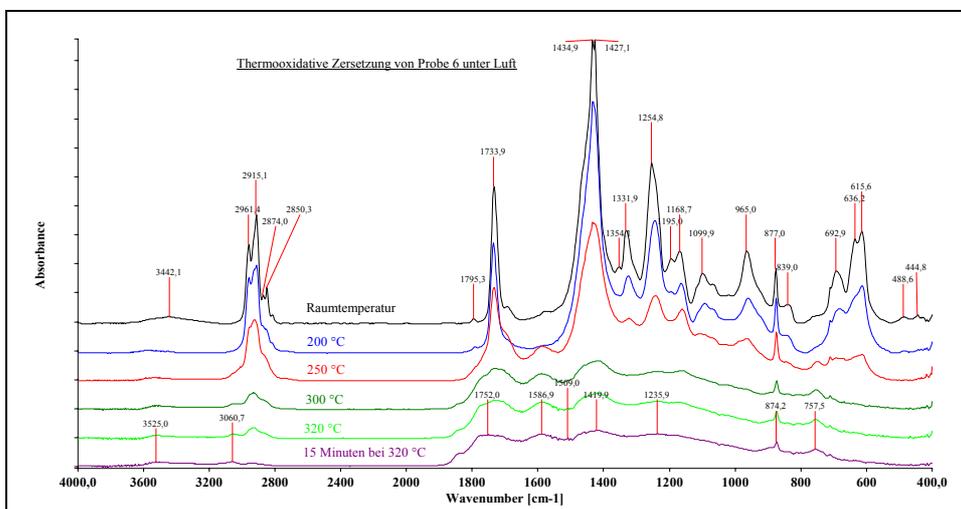


Abbildung 8.56 IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von Probe 6 unter Luft

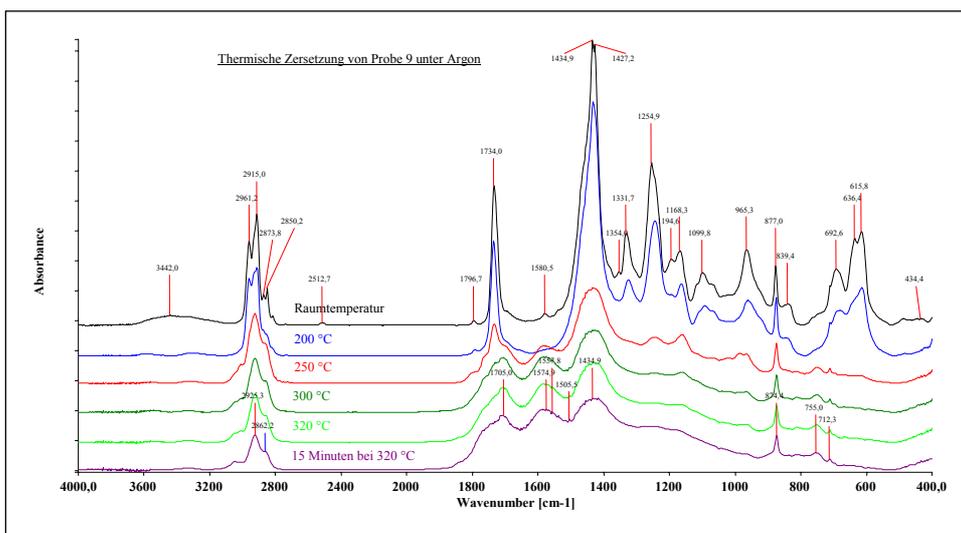


Abbildung 8.57 IR-Spektren der thermischen Zersetzung von Probe 9 unter Argon

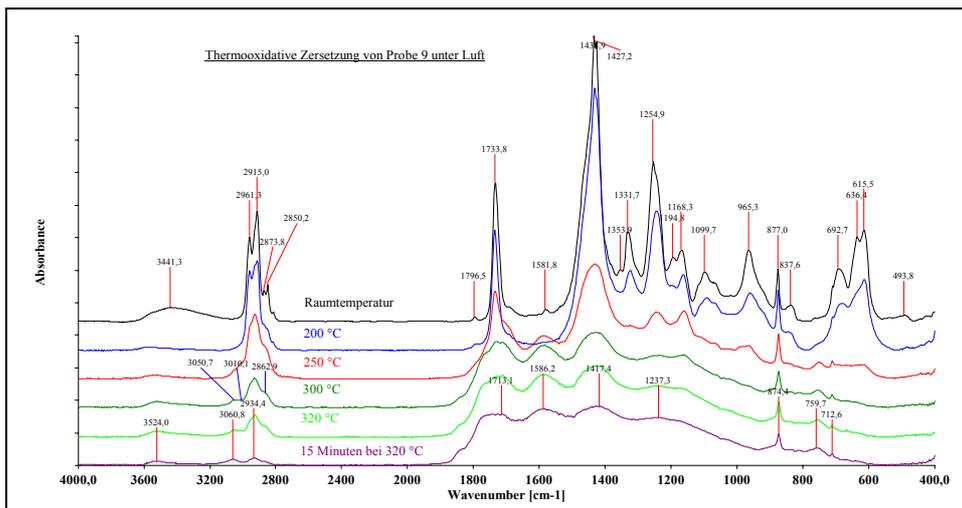


Abbildung 8.58 IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von Probe 9 unter Luft

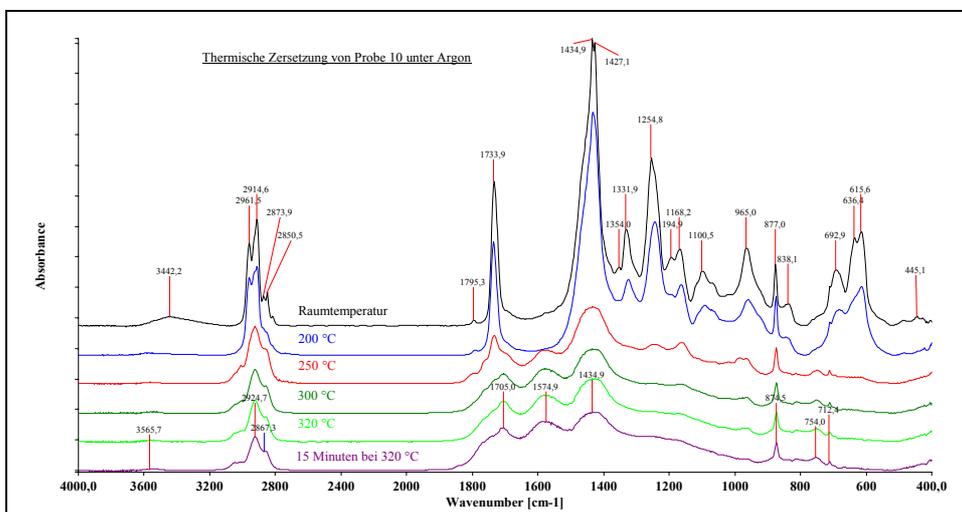


Abbildung 8.59 IR-Spektren der thermischen Zersetzung von Probe 10 unter Argon

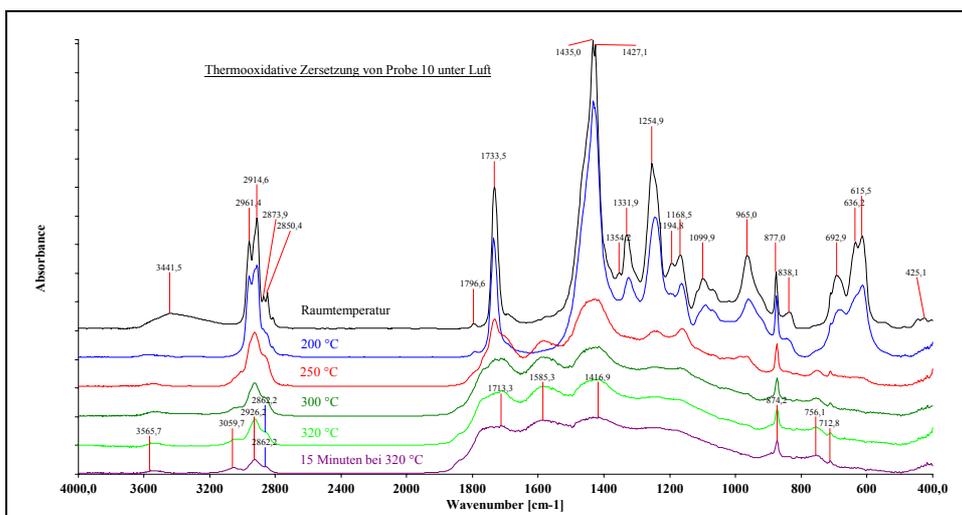


Abbildung 8.60 IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von Probe 10 unter Luft

8.6 TG-Kinetik

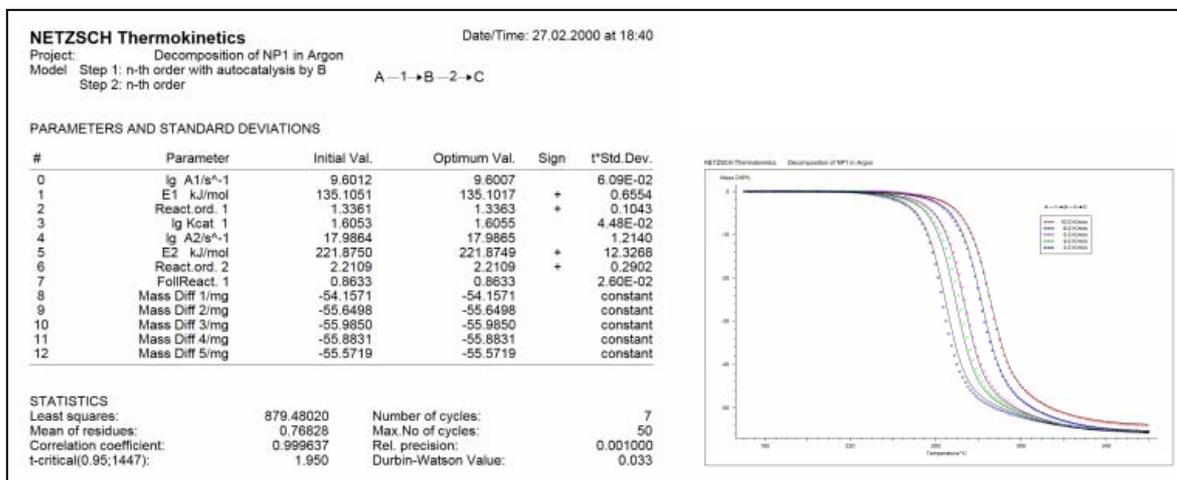


Abbildung 8.61 TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von NP1 unter Argon

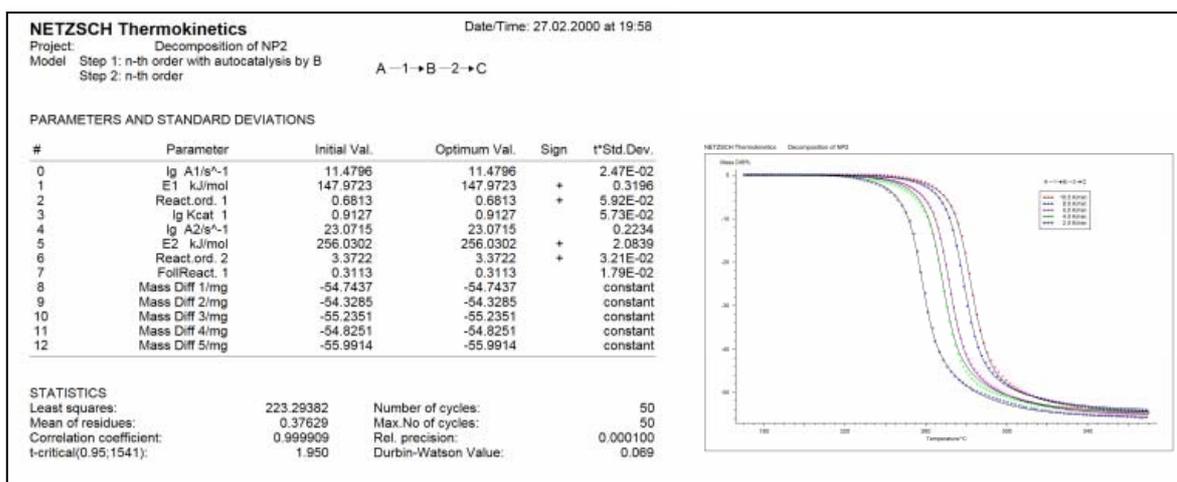


Abbildung 8.62 TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von NP2 unter Argon

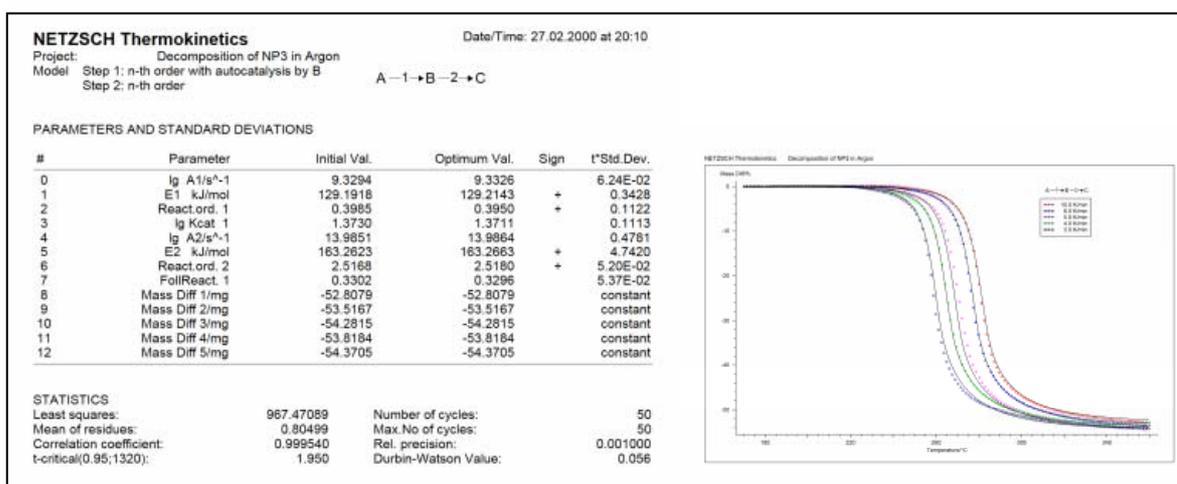


Abbildung 8.63 TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von NP3 unter Argon

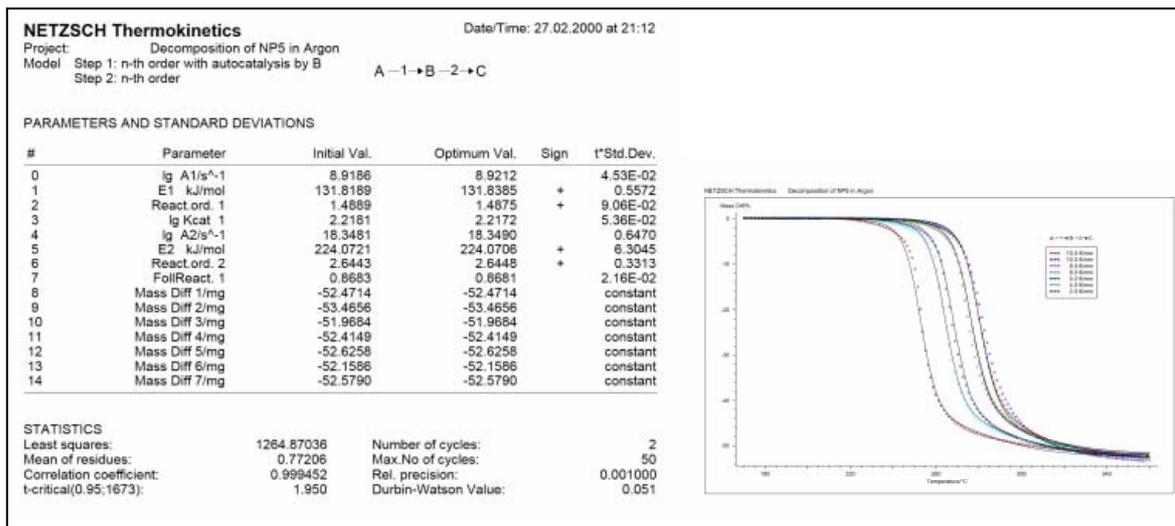


Abbildung 8.64 TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von NP5 unter Argon

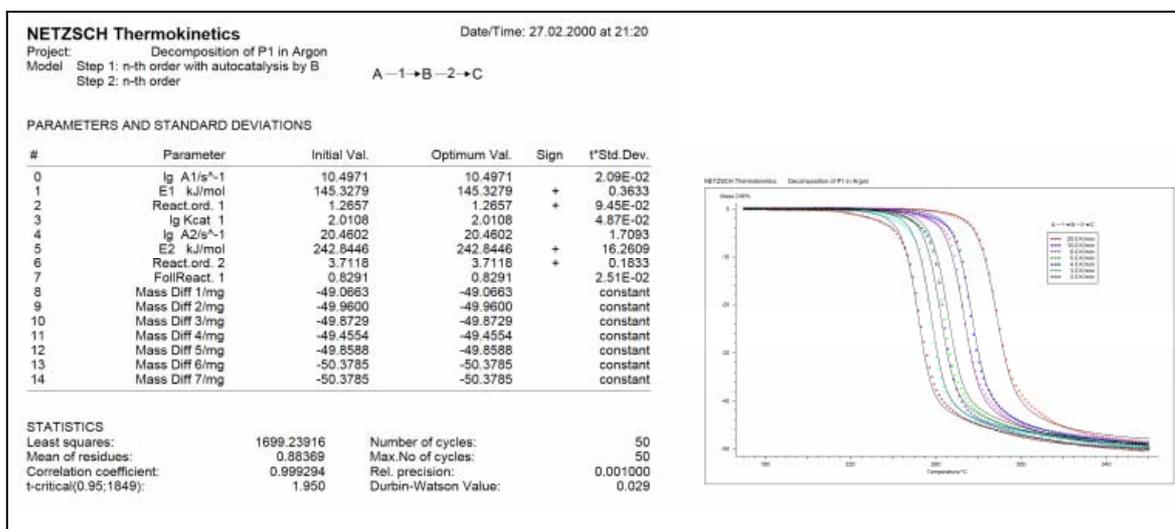


Abbildung 8.65 TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von P1 unter Argon

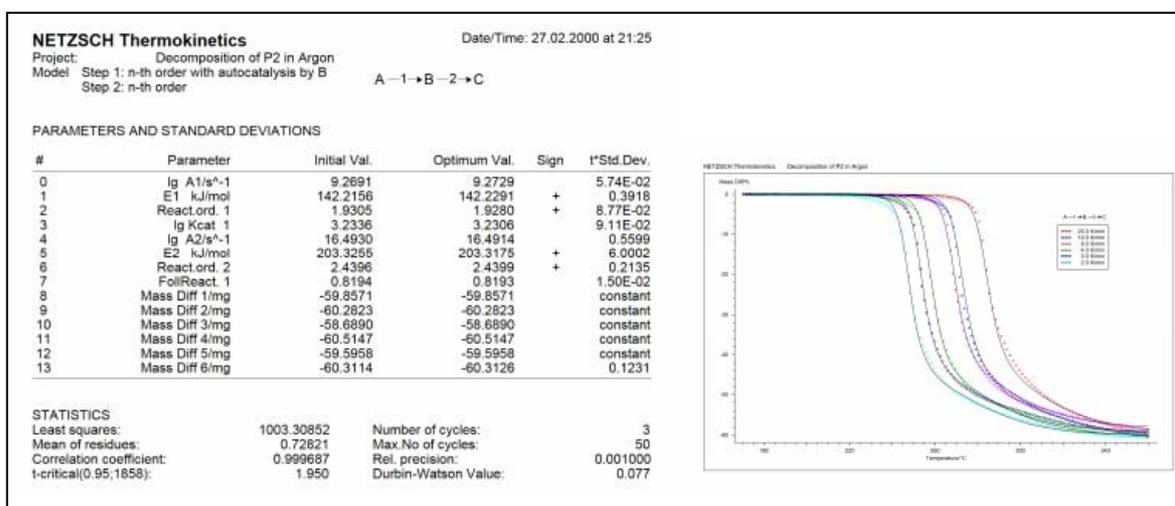


Abbildung 8.66 TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von P2 unter Argon

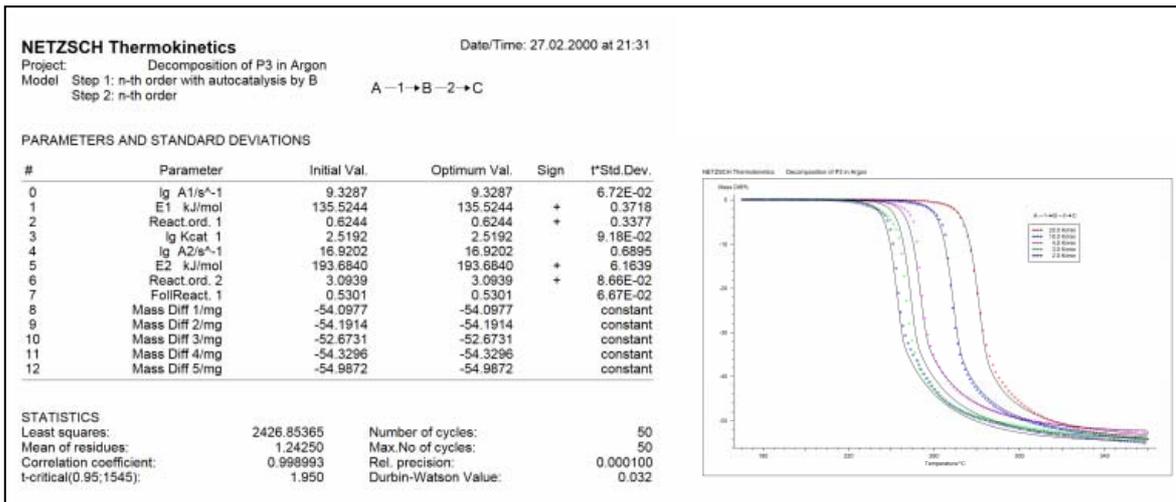


Abbildung 8.67 TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von P3 unter Argon

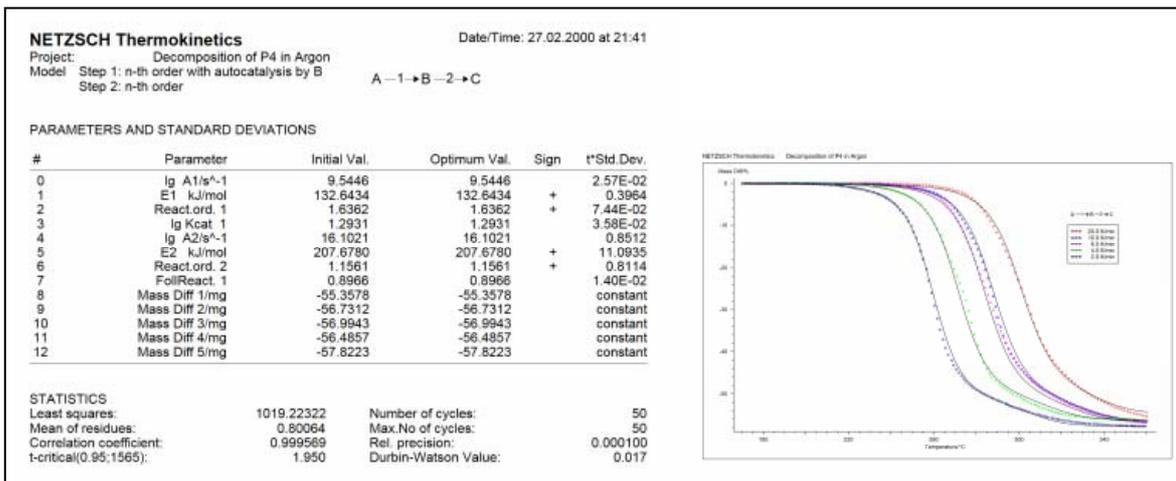


Abbildung 8.68 TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von P4 unter Argon

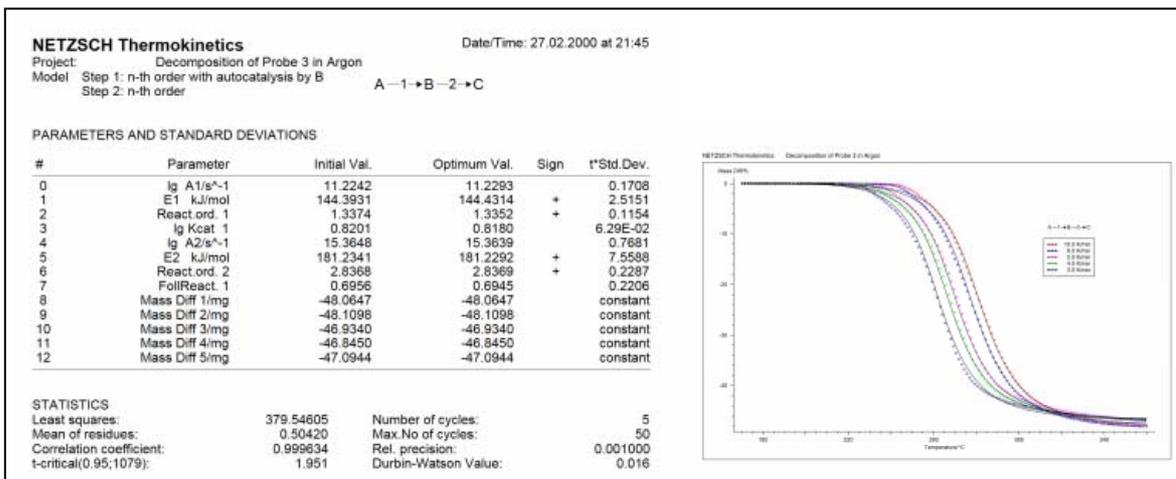


Abbildung 8.69 TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von Probe 3 unter Argon

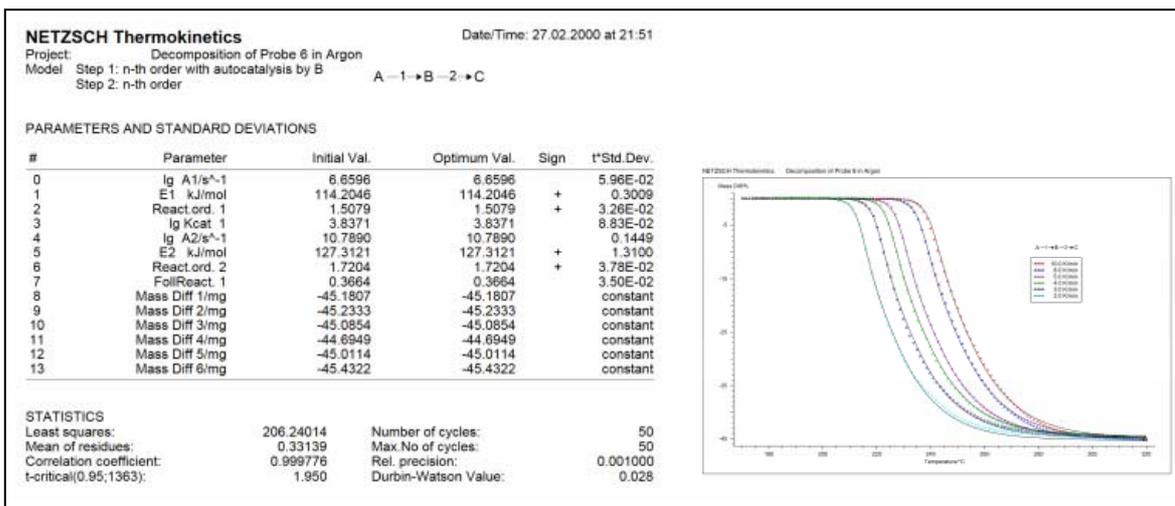


Abbildung 8.70 TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von Probe 6 unter Argon

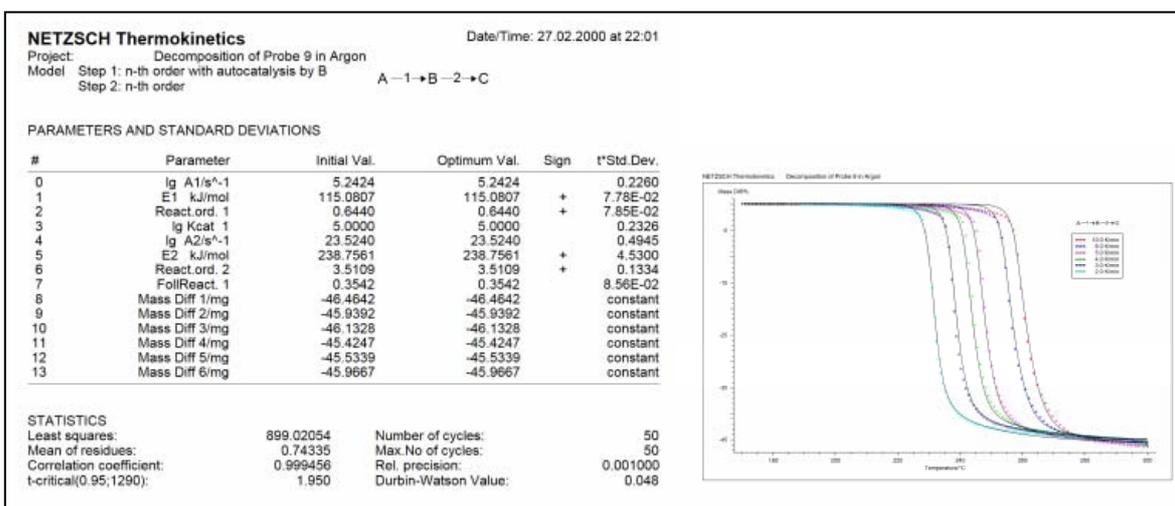


Abbildung 8.71 TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von Probe 9 unter Argon

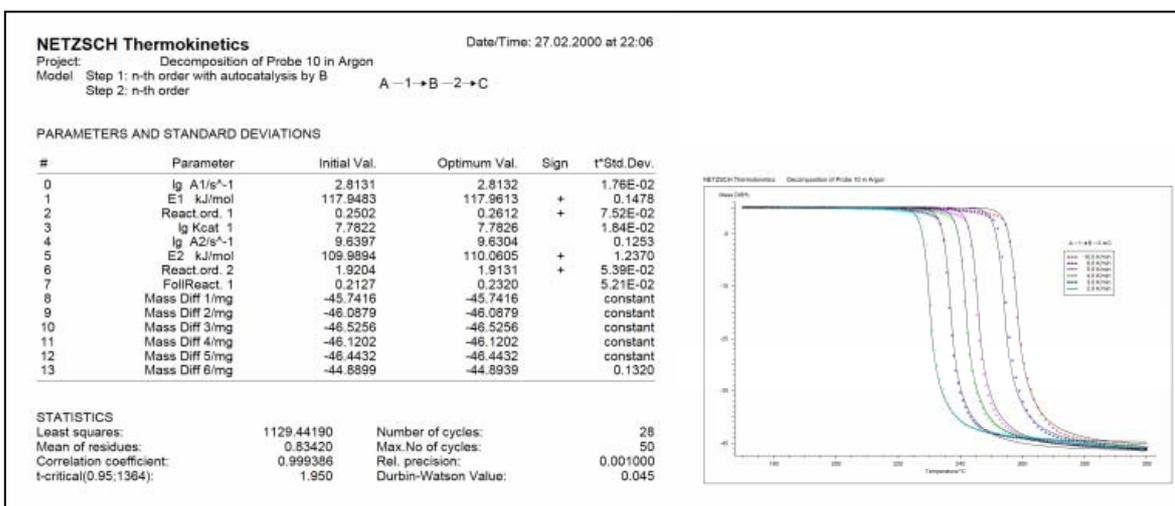
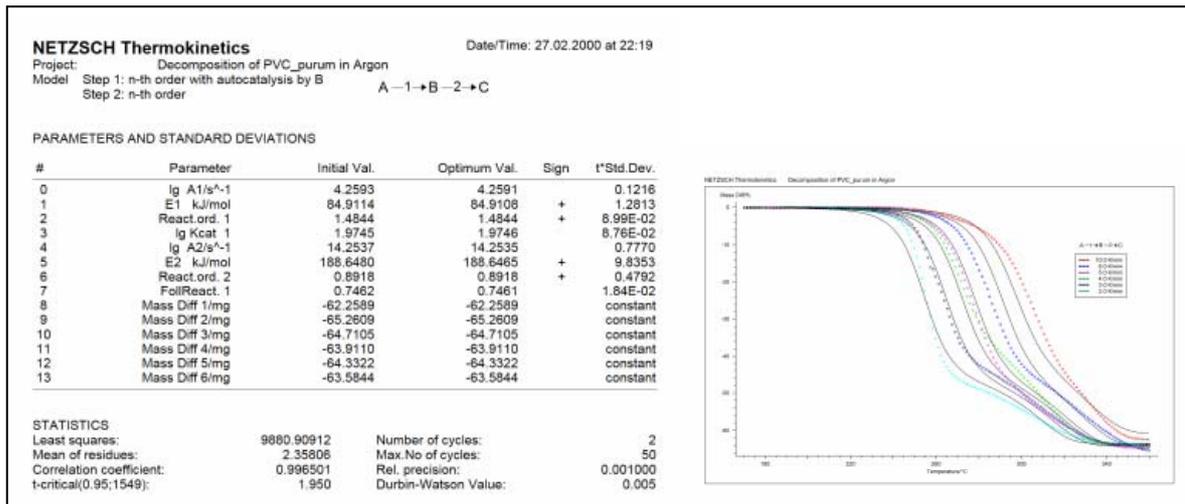


Abbildung 8.72 TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von Probe 10 unter Argon



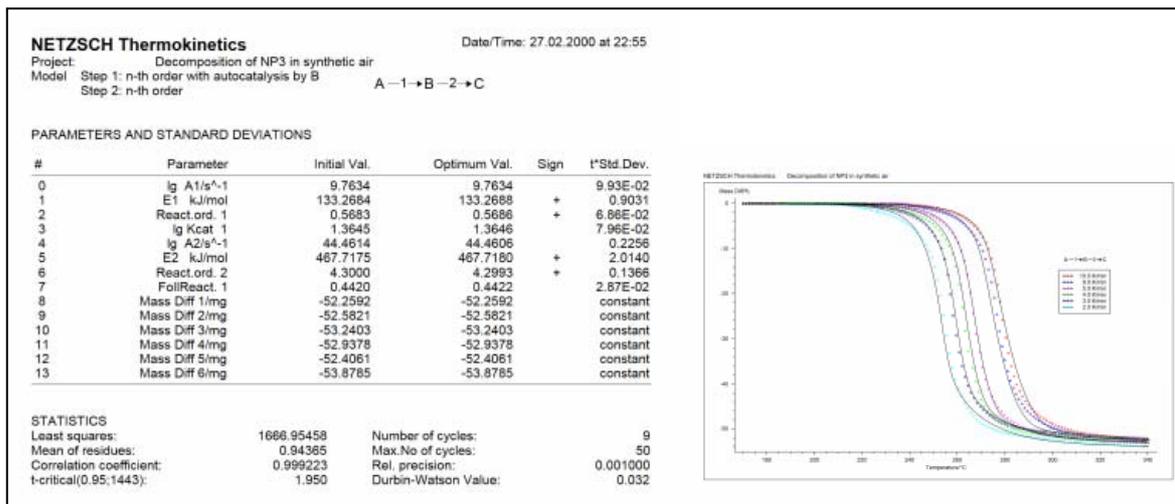


Abbildung 8.76 TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von NP3 unter Luft

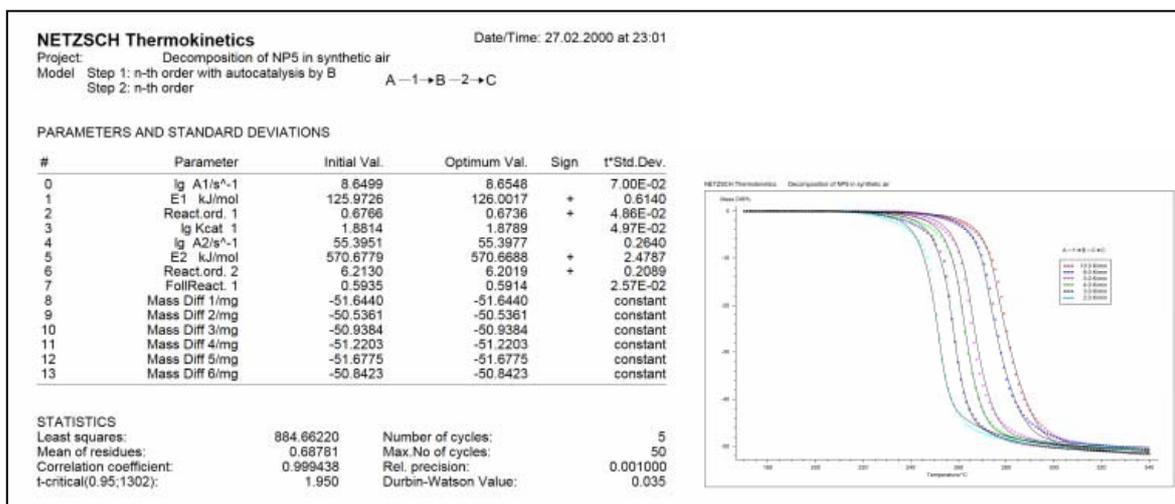


Abbildung 8.77 TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von NP5 unter Luft

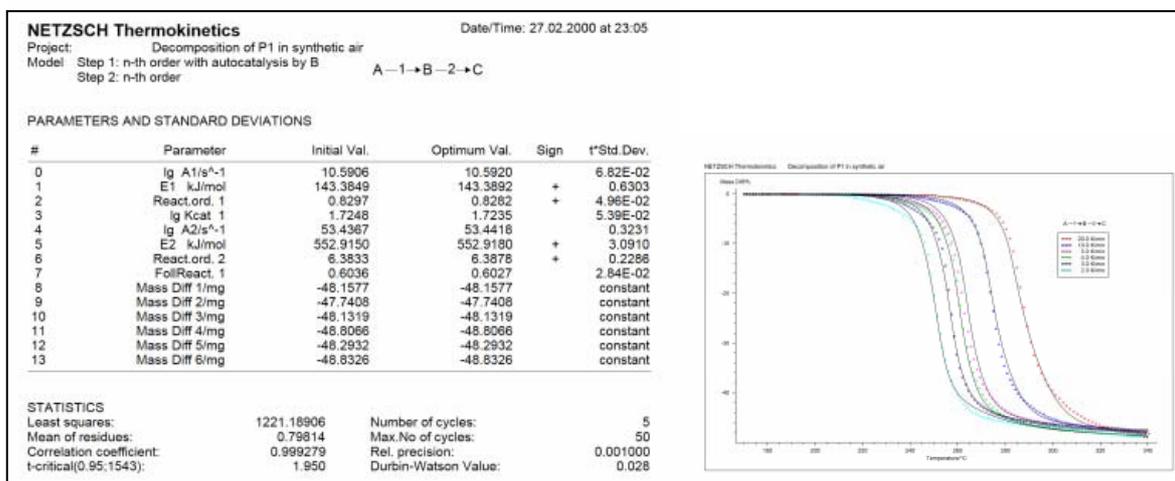


Abbildung 8.78 TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von P1 unter Luft

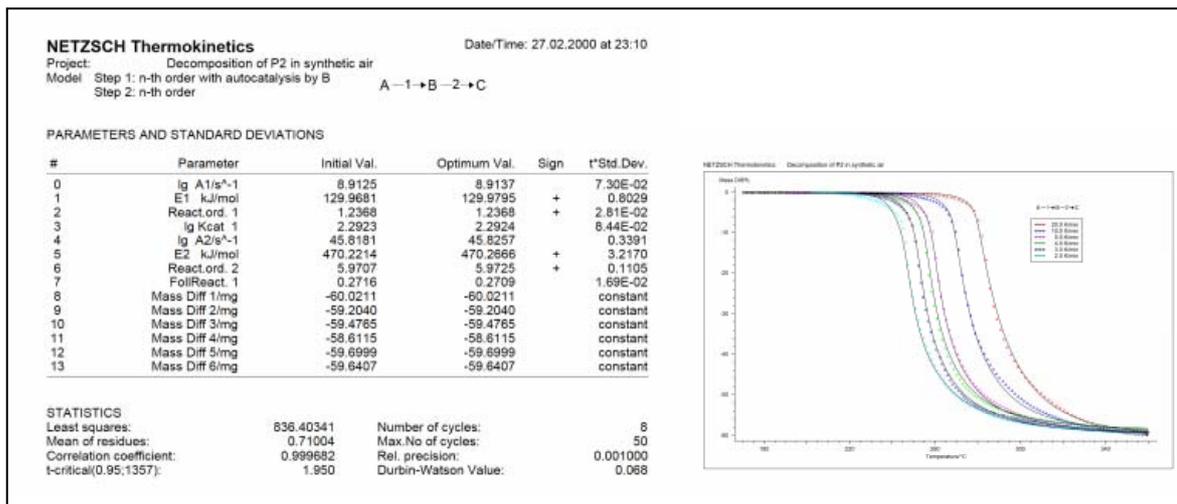


Abbildung 8.79 TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von P2 unter Luft

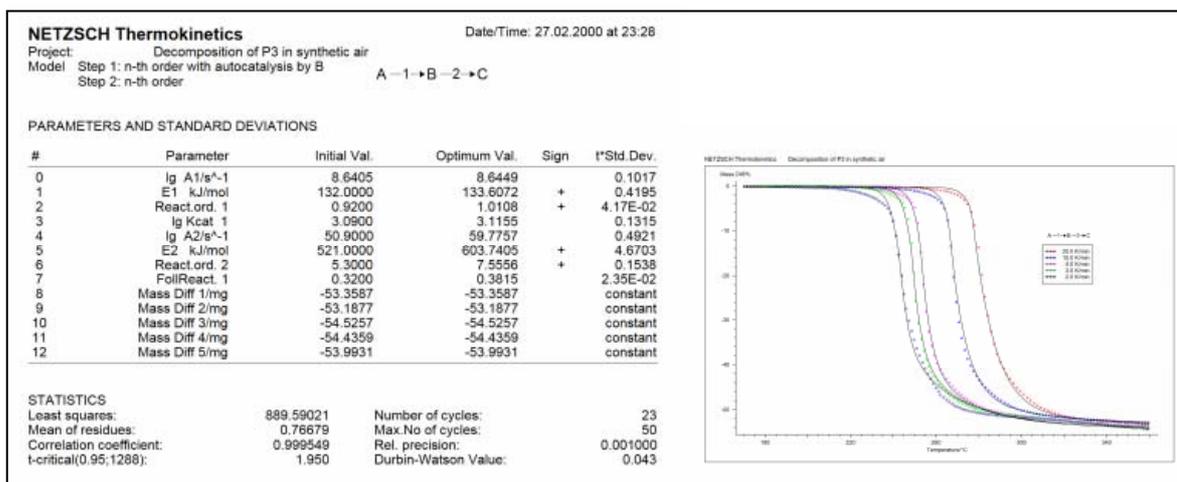


Abbildung 8.80 TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von P3 unter Luft

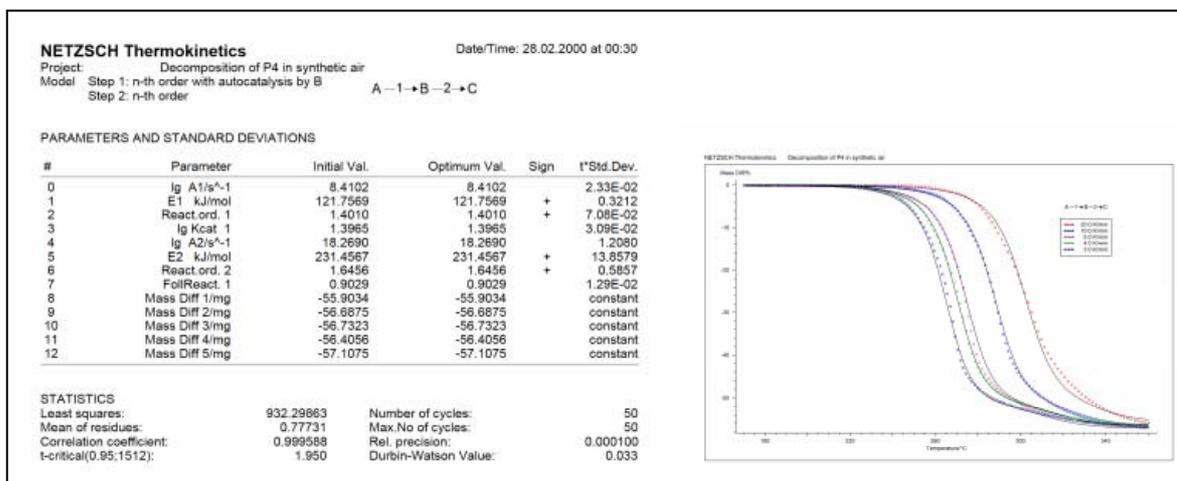


Abbildung 8.81 TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von P4 unter Luft

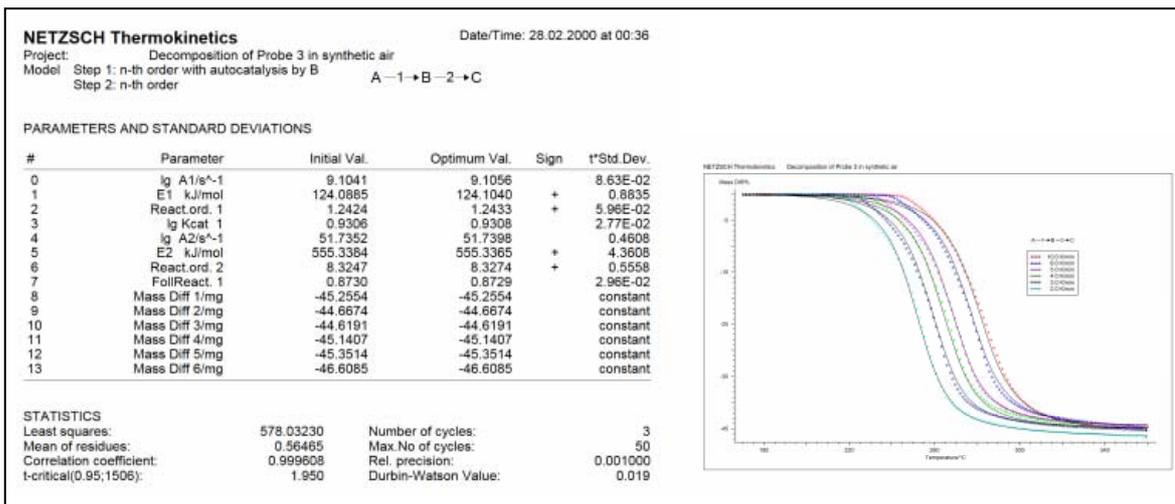


Abbildung 8.82 TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von Probe 3 unter Luft

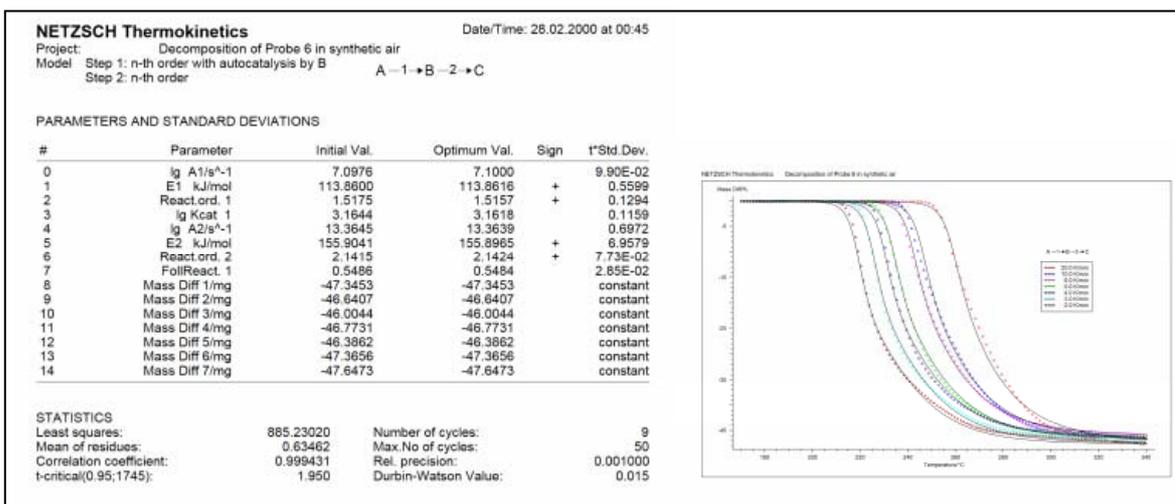


Abbildung 8.83 TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von Probe 6 unter Luft

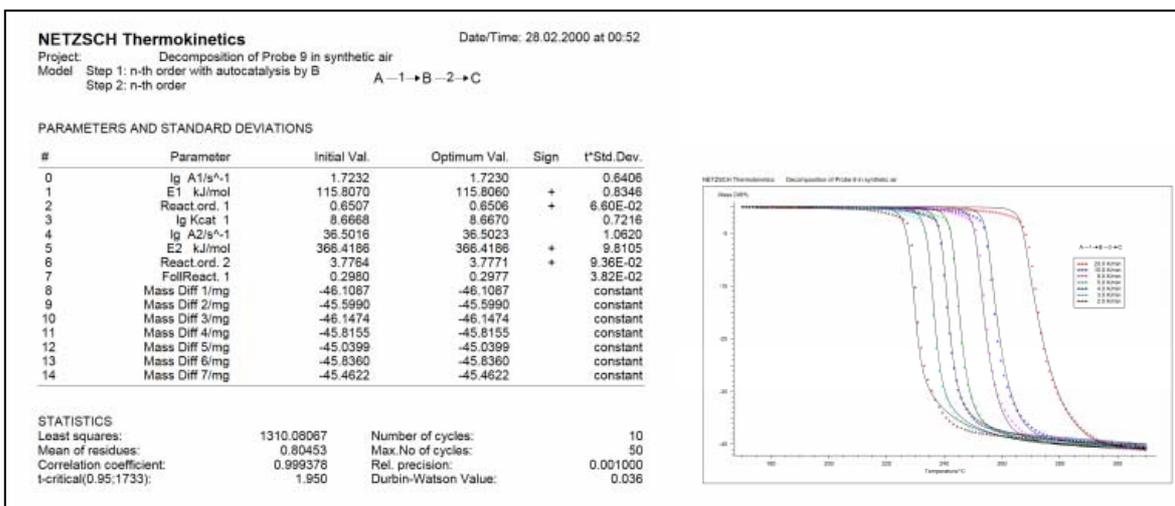


Abbildung 8.84 TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von Probe 9 unter Luft

