



Challenge

Détermination précise du chlore total (TCI) dans les matériaux plastiques pour le recyclage des polymères

Solution

Analyse directe par combustion quantitative au moyen d'un analyseur CI automatisé doté d'une technologie permettant de procéder à un transport automatique et une introduction intelligente de l'échantillon. Détection coulométrique.

Détermination directe du chlore total dans les déchets plastiques recyclables

Introduction

Les mélanges de déchets plastiques constituent désormais un important combustible de substitution (RDF) pour la production d'énergie. En outre, ils sont considérés comme une matière première précieuse pour l'industrie du recyclage, contribuant ainsi à réduire la quantité de matériaux plastiques vierges produits. Pour garantir un traitement sans problème et une qualité élevée des produits finaux, la composition élémentaire exacte doit être déterminée. Cela est également essentiel pour éviter l'émission de composés dangereux indésirables dans l'environnement.

Aux métaux lourds, au carbone, à l'hydrogène et au soufre s'ajoute le chlore, qui a également une fonction importante. Il est essentiel de bien connaître la proportion de PVC (chlorure de polyvinyle) dans les déchets plastiques mélangés, car le chlore contenu dans le PVC est un constituant indésirable. Lors de son traitement, du HCl peut se former et endommager certains composants du procédé et empoisonner les catalyseurs coûteux. Pour éviter cela, il est essentiel de déterminer la teneur en chlore avec précision et rapidité. Conformément à une directive technique de la Commission européenne^[1], les déchets doivent être classés en vue de leur réutilisation en fonction de leur teneur en halogènes. Cela peut se faire,

conformément à la norme EN 14582[2], par combustion dans une atmosphère oxygénée, en recourant ensuite à diverses méthodes de détection. Pour ce faire, il existe une multitude de méthodes qui nécessitent de nombreuses manipulations, ce qui se traduit par des délais de traitement et un manque de simplicité pour les utilisateurs. Bien souvent, il est difficile d'automatiser complètement le processus d'analyse, allant de l'approvisionnement de l'échantillon à la détection, en passant par la combustion. L'analyse élémentaire par combustion permet de déterminer directement et automatiquement la teneur en chlore, ce qui constitue une alternative avantageuse à ces méthodes. Le multi EA 4000 facilite l'analyse directe de la teneur totale en chlore dans les polymères et autres matériaux organiques complexes, offrant ainsi une approche analytique nouvelle, simple et rentable. La combustion à haute température des plastiques sous oxygène est suivie d'un titrage microcoulométrique automatique du HCl formé. La teneur totale en chlore est quantifiée directement à partir de l'échantillon brut, en évitant toute étape supplémentaire de traitement de l'échantillon. Le multi EA 4000 offre une large gamme de mesure allant

de la limite de détection de 0,3 ppm jusqu'à 10% de chlore en mode "split". Les temps de mesure typiques par échantillon se situent entre 3 et 10 minutes. Sa conception

robuste en fait l'instrument idéal pour les laboratoires industriels de contrôle de la qualité et les laboratoires contractuels.

Équipement et méthodes

Échantillons et réactifs

Deux échantillons de plastique broyés et tamisés (taille des particules ≤ 1 mm) formant des échantillons solides homogènes ont été analysés. Des prises individuelles de 45 à 56 mg ont été utilisées pour les analyses.

Préparation des échantillons

Les échantillons ont été analysés directement, aucune étape de préparation supplémentaire telle que l'homogénéisation, n'a été nécessaire.

Instrumentation

Les plastiques broyés ont été mesurés à l'aide d'un analyseur élémentaire de combustion multi EA 4000 Cl, équipé d'un coulomètre à large gamme en mode split.

Dans un premier temps, les fragments de plastique ont été pesés dans des nacelles en quartz, puis recouverts de sable de quartz ultra-pur préalablement calciné. Les échantillons ainsi préparés ont été transférés automatiquement dans le tube de combustion en quartz du multi EA 4000 Cl au moyen de l'échantillonneur automatique de solides FPG 48, et ont ensuite été brûlés de manière contrôlée, selon les paramètres préprogrammés définis dans la bibliothèque de méthodes associée au logiciel de l'instrument. Ainsi, une combustion lente et complète est assurée, ce qui assure au système un fonctionnement sans formation de suie ainsi que des résultats précis.

Au niveau de la première partie du tube de combustion, les échantillons sont pyrolysés sous atmosphère inerte d'argon à une température maximale de 1050 °C. Dans la seconde zone, les gaz de pyrolyse formés sont oxydés dans une atmosphère riche en oxygène à 1050 °C. Ensuite, le gaz de mesure est séché et les particules éventuellement formées, telles que les cendres, sont préalablement éliminées afin d'éviter les interférences et les pertes d'analytes. Le gaz HCl produit est transféré, directement ou indirectement (Mode split), dans la cellule à haute concentration, où il est entièrement absorbé par l'électrolyte de la cellule. En fonction du mode et des accessoires utilisés, une gamme de fonctionnement comprise entre 0,3 μ g et 10 mg de chlore peut être couverte.

Paramètres de la méthode

Les réglages par défaut proposés dans la bibliothèque de méthodes ont été appliqués. Les paramètres utilisés pour la combustion et le transfert de l'échantillon sont décrits dans les tableaux 1 et 3. Les données relatives à la détection du chlore sont indiquées dans le tableau 2.

Calibration

The coulometric chlorine determination is an absolute method regarding Faraday's Law. Therefore, the calibration of the analyzer is not necessary. The proper performance of the system (titration cell) was tested by means of an aqueous HCl solution with exactly known Cl content. For analysis in split mode, a split factor is required. This factor was also determined by means of the same HCl standard solution.

Tableau 1: Paramètres du programme

Paramètres	Specification
Temperature	1050 °C
Débit O ₂ (combustion)	0.4 L/min
Débit Ar (pyrolyse)	0.4 L/min

Tableau 2 : Paramètres de détection du chlore

Paramètres	Specification
Durée maximale de titration	600 s
Délai de titration	10
Température de la cellule	20 °C

Tableau 3 : Ensemble des paramètres du FPG 48

Vitesse [mm/min]	Position [mm]	Specification
500	75	0
100	180	180
100	325	0

Résultats et analyse

Les résultats obtenus pour les échantillons de plastique broyés et le matériau de référence dont la teneur en chlore est connue sont résumés dans le tableau 4 et correspondent à la moyenne de trois mesures répétées par échantillon.

Une détermination répétée avec trois prises d'essai par échantillon est recommandée pour ce type de matrices multicomposants hétérogènes afin d'obtenir les résultats analytiques les plus probants. La bonne correspondance entre la teneur en chlore mesurée et la valeur nominale du matériau de référence prouve l'excellente performance globale du système d'analyse.

Identification de l'échantillon	TCl [g/kg]	SD [g/kg]	Prises d'essais
Broyats Plastiques 1	7.79	± 0.20	45 – 56 mg
Broyats Plastiques 2	10.94	± 0.76	45 – 56 mg
Cl Ech. certifié (35.45 g/kg)	35.31	± 1.17	50 mg

Le déroulement de la combustion pour les deux échantillons de plastique broyé a été très satisfaisant. La quantité d'échantillon prélevé a brûlé de façon homogène et sans formation de suie. Cela se traduit par une déviation relativement faible des résultats pour les essais répétés.

Les graphiques de mesure typiques d'un échantillon de plastique broyé et du matériau de référence sont illustrés respectivement dans les figures 1 et 2.

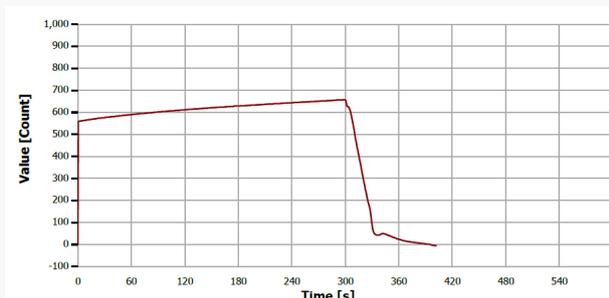


Figure 1: TCI measuring curve for sample "shredded plastics 2"

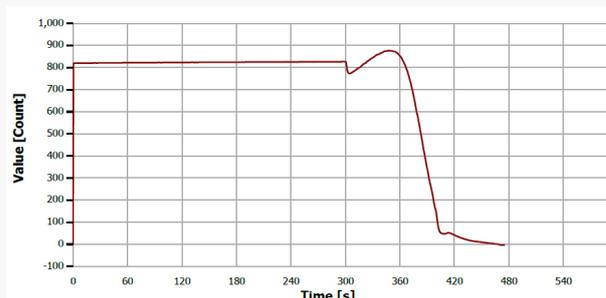


Figure 2: TCI measuring curve for standard 35.45 g/kg

L'étape déterminante pour l'analyse des matières plastiques broyées est la gestion de la vitesse d'introduction de l'échantillon et sa combustion régulière, ainsi que la purification du gaz HCl formé et son adsorption dans l'électrolyte de la cellule de mesure. La détection du chlore par titrage coulométrique prend moins de 2 minutes grâce à une adaptation entièrement automatisée et dynamique du courant de titrage en fonction de la teneur réelle en Cl. Le temps total par réplique d'échantillon est d'environ 10 minutes.

La combustion et le transfert de l'échantillon étant optimisés en fonction des caractéristiques spécifiques de chaque matrice, une accélération du processus n'est pas envisageable sans compromettre la sécurité et la combustion quantitative de l'échantillon.

Conclusion

L'analyseur élémentaire multi EA 4000 permet de déterminer de manière fiable et précise la teneur en chlore des matières plastiques broyées. Des échantillons broyés et tamisés d'environ 50 mg peuvent être analysés directement grâce au passeur automatique d'échantillons solides FPG 48. Le passeur FPG48 introduit les échantillons dans le tube de combustion en utilisant un ensemble de paramètres prédéfinis issus de la bibliothèque de méthodes applicables aux matrices organiques réactives telles que les échantillons de plastique. La position, la vitesse et les temps d'attente étant prédéterminés, il n'est pas nécessaire que les opérateurs développent d'autres méthodes.

L'analyseur multi EA 4000 est équipé d'une cellule de titration et d'une électrode céramique robuste trois-en-un brevetée par Analytik Jena.

Il est particulièrement robuste et ne demande que peu d'entretien tout en étant très simple d'utilisation, quel que soit le niveau de compétence de l'opérateur et l'environnement du laboratoire. De plus, la cellule à haute concentration permet une gamme de fonctionnement extrêmement large jusqu'à 10% Cl (en mode split). Cl (in split mode).

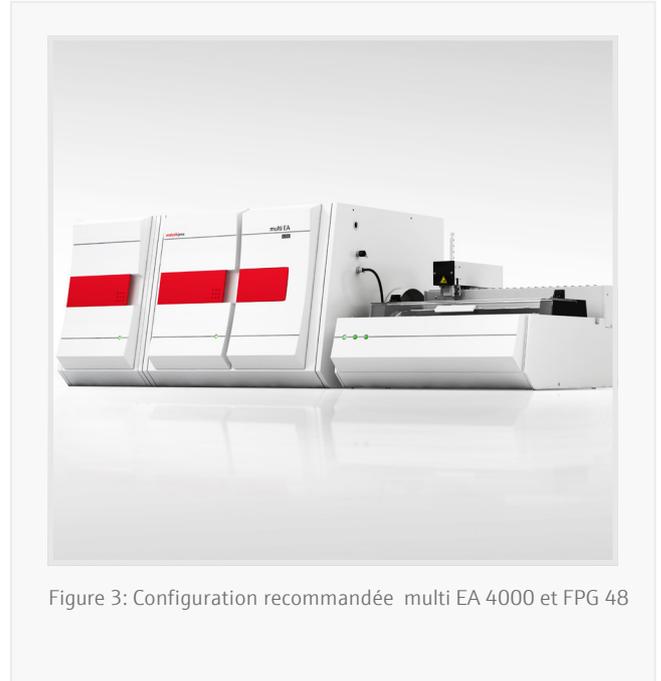


Figure 3: Configuration recommandée multi EA 4000 et FPG 48

References

- [1] Commission notice on technical guidance on the classification of waste, 09.04.2018, C 124/01
- [2] EN 14582:2016-12 Characterization of waste - Halogen and sulfur content - Oxygen combustion in closed systems and determination methods

Ce document est exact et valide au moment de sa publication ; les informations qu'il contient sont susceptibles d'être modifiées. D'autres documents peuvent remplacer le présent document, y compris pour des modifications et corrections techniques.

Headquarters

Analytik Jena GmbH+Co. KG
Konrad-Zuse-Strasse 1
07745 Jena · Germany

Phone +49 3641 77 70
Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com
www.analytik-jena.com

Version 2.0 | Author: AnGr
fr · 03/2023

© Analytik Jena GmbH | Pictures ©: Pixabay/Hans