

**SCREENING OP TOXISCHE STOFFEN VAN BRANDTRAAG  
KARTON**

**Pyrolyse GC-MS en ICP analyse toegepast op karton**

Megavista  
T.n.v. dhr. Luigi Voltolini  
Portugallaan 41  
9403 DR Assen

CS Aspa  
University Lab – Gieten/Groningen  
Ing. J.H. Marsman  
L. Rohrbach  
14-12-2012

## INHOUDSOPGAVE

INHOUDSOPGAVE .....	1
Inleiding .....	2
Theorie .....	2
Apparatuur .....	3
Experimenteel .....	4
Resultaten.....	6
Discussie .....	9
Conclusie.....	9
Bijlagen .....	10

## Inleiding

Megavista gebruikt kartonnen displays o.a. voor beurzen om reclame boodschappen te ontwerpen. Na gebruik worden deze tweezijdig witte kartonnen exemplaren vaak verbrand of gerecycled in papierafval.

Tegenwoordig wordt het karton soms behandeld met een brandvertrager omdat dit geëist wordt door de organisator of de brandweer, wegens veiligheid en gezondheidsaspecten.

De vraag rijst nu of er milieu bezwarende stoffen ontstaan nadat de kartonnen plaat de klassificering krijgt van brandwerendheid KLASSE 1.

De leverancier/fabrikant van de kartonnen platen geeft geen informatie over de methodiek of de stoffen die gebruikt worden, teneinde het karton brandvertragend te maken.

Er zijn drie verschillende monsters geleverd aan CS Aspa, bestaande uit een kartonnen middenlaag van een honingraat profiel met aan beide kanten een wit papieren laag. In 2 monsters van de kartonnen platen (Honycomb) is een brandvertragend middel toegepast. Het derde monster wordt niet geklassificeerd als brandvertragend.

M.b.v. pyrolyse-GC-MS wordt geprobeerd om deze stoffen, indien aanwezig, te identificeren. Om de anorganische bestanddelen te bepalen wordt een ICP analyse uitgevoerd.

## Theorie

Brandvertragers die in het algemeen gebruikt worden zijn vaak gebaseerd op gebromeerde verbindingen, echter het is onbekend of deze ook in de papier industrie gebruikt worden. Een korte zoektocht op internet toont dat ook anorganische stoffen gebruikt worden als brandvertragers. Dit is dan meestal gebaseerd op aluminium/magnesium hydroxides:

*Fire retardant additives include mixtures of huntite and hydromagnesite, aluminium hydroxide, and magnesium hydroxide. When heated, aluminium hydroxide dehydrates to form aluminum oxide (alumina,  $Al_2O_3$ ), releasing water vapor in the process. This reaction absorbs a great deal of heat, cooling the material into which it is incorporated. Additionally, the residue of alumina forms a protective layer on the material's surface. Mixtures of huntite and hydromagnesite work in a similar manner. They endothermically*

decompose releasing both water and carbon dioxide,<sup>[6][7]</sup> giving fire retardant properties<sup>[8][9][10]</sup> to the materials in which they are incorporated.

Pyrolyse is een proces waarbij een stof wordt verhit onder een inert gas. Er ontstaan ontledingsproducten in de vorm van gas en cokes. Het gevormde gas wordt geanalyseerd m.b.v. gaschromatografie met massa spectrometrie detectie (GC-MS). In dit geval kunnen er bijv. verbindingen van broom of andere opvallende componenten aan getoond worden. Dit vooral in de vergelijking met het referentie karton monster.

## Apparatuur

### PTV-GC-MS:

Gaschromatograaf	:	Hewlett Packard 5890 series II plus
Kolom	:	Capillaire kolom: Agilent VF-5ms (30 m. fused silica; 0,25 mm i.d. ; 1µm df)
Kolomtemperatuur	:	40°C (5 min)→ 10°C/min → 280°C (10 min)
Injectietechniek	:	Split ; carrier gas helium: ratio 50: 1 ;
Monster hoeveelheid	:	1,5 mg (solid; in liner op glaswol)
Detector	:	Hewlett Packard MSD 5972 series
PTV injector	:	40 °C)→ 16°C/s → 600°C (1 min)

Voor de analyse van de anorganische bestanddelen is het monster van Honeycomb B1 met destructie zuur ontsloten en in oplossing gebracht. Daarna is de oplossing geanalyseerd op metaalionen m.b.v. de Inductive Coupled Plasma (ICP) techniek.

## Experimenteel

### Karton monsters:

Er zijn 3 monsters ontvangen van Megavista (aangeleverd door mevr. H. van Ingen ).

Monster code	Karton monster	Cel diameter honingraat (mm)	Brandwerend	Datum ontvangst
HCB 1Old	Honeycomb B1	16	Ja	19-10-2012
HCB 1 New	Honeycomb B1	8	Ja	6-11-2012
STD	Standaard	16	nee	19-10-2012

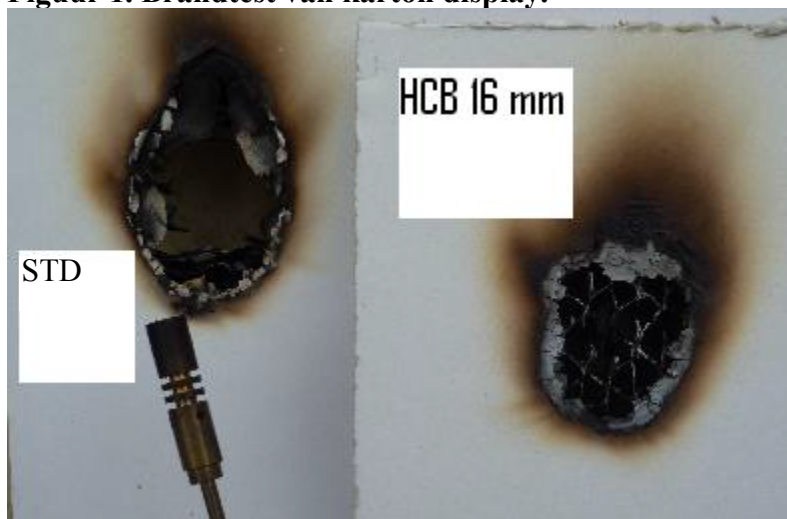
### Test met brander:

Vooraf is met een soldeerbrander getest wat het gedrag van de kartonnen platen is bij verhitting in normale omgevingslucht.

Het blijkt dat geen van de kartonnen platen brand onderhoudend is, d.w.z. dat het materiaal niet verder opbrandt in lucht zonder gasbrander.

De Honeycomb geeft meer verkoling dat zich uit in de zwarte honingraat die intact blijft terwijl het Standaard monster sterk verast en er valt een gat in het verhitte deel (dit brandt dus verder uit), zie figuur 1.

**Figuur 1. Brandtest van karton display.**



### **Monster voorbereiding voor de pyrolyse meting.**

De raster of honingraat karton laag (tussenlaag) wordt gebruikt voor de metingen. De monsters worden vochtig gemaakt en ingevroren met vloeibaar stikstof. Vervolgens worden de monsters vermalen/gesneden tot zeer kleine deeltjes m.b.v. een IKA homogener. De monsters worden daarna gedroogd in een stoof op 50°C (24 hr. ), tot een droge pulp.

### **PTV-GC-MS analyse.**

Een kleine hoeveelheid monster wordt ingewogen in de liner van de PTV injector. De injector wordt onder helium druk gezet en er wordt 2 minuten aangehouden om het systeem volledig luchtvrij te spoelen. Vervolgens wordt de injector verhit met 16°C/s tot 600°C gedurende een periode van 1 min. De meeste stoffen degraderen dan in kleine moleculen en deze bestanddelen worden gemeten en geïdentificeerd. De gevormde gassen worden op de GC kolom gescheiden en geïdentificeerd met massa spectrometrie.

## Resultaten

De componenten die in het pyrolyse gas zijn gemeten worden getoond in tabel 1. Er is een voorbeeld van een chromatogram (Total Ion Chromatogram) weergegeven van het monster Honeycomb B1 New in bijlage A.

De concentraties van de componenten zijn uitgedrukt in massa procenten op de totale hoeveelheid pyrolysegas. Dit is gebaseerd op de relatieve area procenten gemeten door de GC-MS apparatuur. Dit is een redelijke benadering van de werkelijkheid, maar voor accurate gehalten dient men de apparatuur te calibreren.

In het pyrolyse gas worden vele stoffen aangetroffen, maar dit is niet afwijkend van onze ervaringen m.b.t. andere papier en karton soorten, evenals hout monsters. Er zijn geen opvallende verschillen waar te nemen tussen de referentie Ucpf cctf en de Honeycomb karton exemplaren.

### **Tabel 1. Lijst met componenten in het pyrolyse gas.**

*Wanneer een component uit de tabel niet in het bepaalde monster is aangetroffen wordt de concentratie weergegeven met een streep: -*

*Alle relatieve gehalten uit een kolom leveren niet exact 100 % omdat de area procenten zijn afgerond en omdat zeer kleine (onbekende) hoeveelheden niet zijn opgenomen in de tabel.*

Componenten	FLC referentie	HCB1Old 16 mm	HCB1New 8 mm
	Area %	Area %	Area %
Carbon dioxide	10.1	6.5	18.3
Propane	4.3	2.6	0.8
Acetone	6.2	1.9	2.8
Acetic acid, methyl ester	-	0.4	0.5
1-Propanol	5.9	0.5	1.5
Acetic acid	5.4	11.0	4.5
2-Butenal	0.4	0.2	0.2
2-Propanone, 1-hydroxy-	2.2	1.9	3.9
Formic acid, pentyl ester	-	0.4	-
Propanoic acid	-	-	0.4
2-Butenoic acid, (E)-	0.3	-	-
Propanoic acid, methyl ester	-	-	0.3
Toluene	0.9	0.6	0.6
Propanal	1.0	0.4	1.1
Cyclopentanone	-	-	0.1
2-Furancarboxaldehyde	2.4	0.4	0.8
2-Furanmethanol	0.3	-	0.3

Ethylbenzene	-	0.2	0.2
2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	-	-	0.3
Benzene, 1,2-dimethyl-	-	0.1	0.2
Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-triene	0.8	0.7	0.9
2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	0.3	0.2	-
2,4-Hexadienal, (E,E)-	-	0.3	-
Butyrolactone	0.2	0.3	0.7
2,4-Dimethylfuran	-	-	0.1
2-Hydroxycyclopent-2-en-1-one	1.9	0.2	0.7
2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	0.8	-	0.2
2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	0.2	-	0.3
2(5H)-Furanone, 5-methyl-	0.3	-	-
2,5-Furandione, dihydro-3-methylene	0.3	-	-
Benzaldehyde	0.2	0.2	0.3
2H-Pyran-2-one	0.2	-	-
Phenol	1.2	0.2	0.4
2-Propen-1-ol	0.5	0.2	-
1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	-	0.6	-
Benzene, 2-propenyl-	-	0.2	0.2
2,3-Dimethylcyclopent-2-en-1-one	-	-	0.4
Phenol, 2-methyl-	0.4	-	-
Phenol, 3-methyl-	0.8	0.2	0.4
Acetophenone	-	0.3	0.4
2,4-Heptadienal, (E,E)-	-	-	0.3
2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimeth	-	-	1.0
Cyclobutanol	-	1.2	-
Cyclopropyl carbinol	-	-	3.2
2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydro-	-	0.3	0.6
4,5,6,6a-Tetrahydro-2(1H)-pentalen-2-one	-	0.2	0.3
2H-Pyran-2-one	1.5	-	-
Phenol, 2,5-dimethyl-	-	-	0.1
Benzoic Acid	1.1	1.6	1.7
1H-Indene, 1-methyl-	-	0.3	-
Naphthalene, 1,2-dihydro-	-	0.2	-
1,2-Benzenediol	0.4	-	-
Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	0.6	-	-
1H-Indene, 1-methylene-	-	0.7	-
Naphthalene	-	-	0.6
Benzene, 1-butynyl-	0.3	-	-
1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucop	-	0.2	0.5
1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	0.2	0.1	0.2
Ethanone, 1-(3-methoxyphenyl)-	0.6	-	0.8
Naphthalene, 1-methyl-	-	0.3	0.2
Tricyclo[3.3.1.0 <sup>2,8</sup> ]nona-3,6-dien-	0.7	-	-
Phenol, 2,6-dimethoxy-	-	0.3	0.4
2-Propenal, 3-phenyl-	0.4	-	-
Biphenyl	-	0.2	0.2
Vanillin	0.3	0.1	0.3
1,1'-Biphenyl, 2-methyl-	-	0.1	-
3,4-Pentadienal	-	-	0.1



Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	0.5	0.2	0.4
Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenol)-	-	0.2	0.2
4-Methyl-2,5-dimethoxybenzaldehyde	-	0.2	0.2
Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	0.3	2.6	0.1
Benzoic acid, butyl ester	-	0.6	0.3
Benzamide, N-acetyl-	-	0.3	0.1
Benzamide, N-propyl-	1.8	13.0	11.0
Ethanol, 2-(4-phenoxyphenoxy)-, be	6.8	23.3	25.5

De metaal analyse levert na ontsluiting een monsteroplossing met een grauwwit neerslag. Dit onopgeloste precipitaat blijkt uit silica (SiO<sub>2</sub>) te bestaan (lost op met HF). De heldere bovenstaande oplossing is vervolgens gemeten met ICP. In tabel 2 worden de resultaten getoond.

Tabel 2. ICP analyse HoneyComb B1

<i>Analyte metaal</i>	<i>Relatieve Concentratie in oplossing . (mg/kg)</i>
Ag	<10
Al	3925
B	<10
Ba	46
Bi	<10
Ca	36490
Cd	<10
Co	<10
Cr	4
Cu	19
Fe	334
Ga	<10
In	<10
K	326
Li	<10
Mg	751
Mn	18
Na	32100
Ni	<10
Pb	<10
Sr	Nihil
Tl	<10
Zn	62
Si	993

Uit de metaalionen analyse blijkt dat er geen bezwaarlijke concentraties van stoffen worden aangetroffen. Omdat er relatief veel (silica) SiO<sub>2</sub> aanwezig is in de destructie oplossing rijst het vermoeden dat de brandvertrager gebaseerd is op een recept van waterglas.

## Discussie

Uit de pyrolyse experimenten blijkt dat er vele gasvormige stoffen ontstaan, maar dit is niet bijzonder voor karton en houtmonsters. Er worden nauwelijks verschillen aangetoond tussen het referentie monster zonder brandvertrager en de monsters Honeycomb die de klasse 1B bezitten voor brandvertraging.

Indien er een organische brandvertrager van een broom bevattende verbinding gebruikt was, dan was deze component of een fragment daarvan zeker aangetoond.

Indien de brandvertrager bestaat uit anorganische bestanddelen van aluminium en magnesium zouten of hydroxides, of dat deze gebaseerd is op waterglas, dan kan vermeld worden dat deze stoffen niet bekend staan als milieu belastende stoffen.

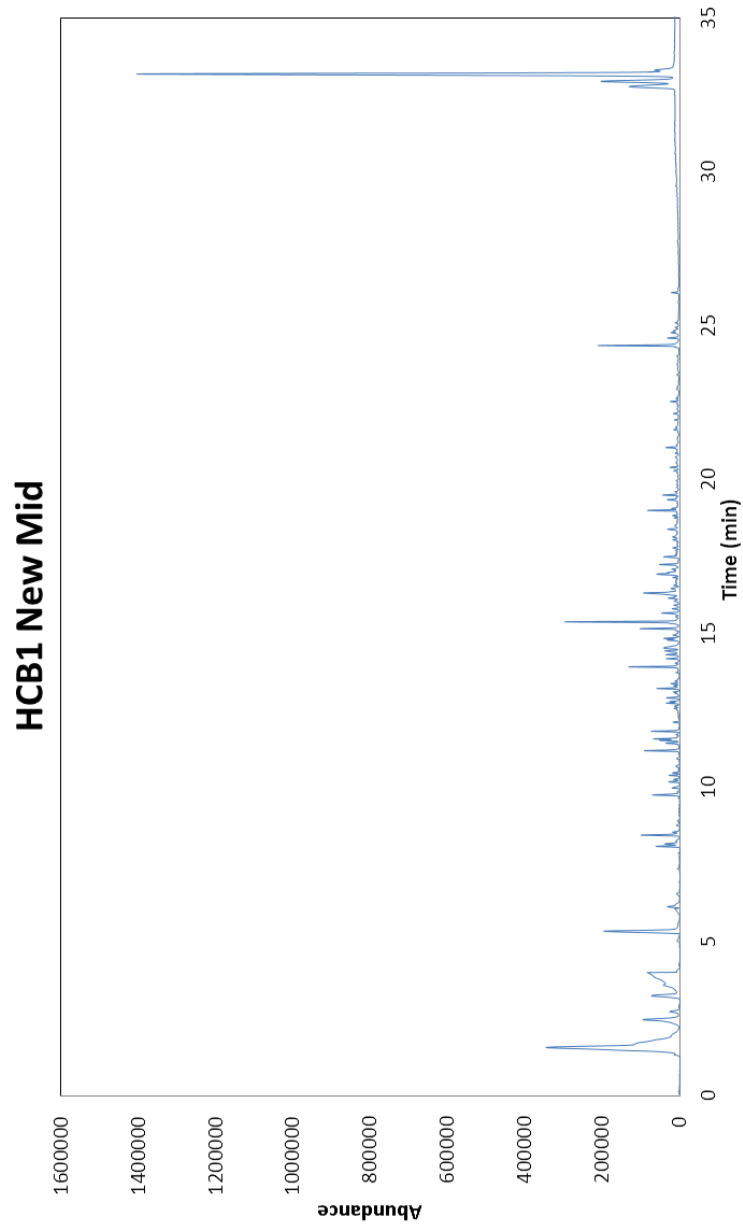
## Conclusie

Er zijn 2 brand vertragende karton monsters van Honeycomb B1 onderzocht en vergeleken met een normaal onbehandeld karton monster van Standaard . Door middel van het pyrolyse experiment, door verhitting tot 600°C, worden er nauwelijks verschillen waargenomen in de gassamenstelling van deze karton soorten. Er zijn met deze methodiek geen brandvertragende componenten aangetoond in de B1 materialen. Tussen de kartonnen monsters worden verder geen opvallende verschillen aangetoond.

Gezien de metaalionen samenstelling in het Honeycomb karton lijkt het dat de brandvertrager gebaseerd is op een receptuur van waterglas. Door een behandeling van het karton met waterglas ontstaat er enkel een groter as residue, maar zonder milieu belastende stoffen.

**Bijlagen**

Bijlage A. Pyrolyse chromatogram (TIC) van HoneyComb B1 New, Karton middenlaag.



**CS Aspa** *Ingenieursburo voor Analytical Science and Process Applications.*

- \*INDUSTRIELE PROCES CONTROLE
- \*MILIEU MONITORING
- \*INSTRUMENTELE ANALYSE
- \*ON-LINE CHROMATOGRAFISCHE ANALYSE
- \*CONSULTANCY

**Doel:**

Het adviseren bij (analytisch) chemische aspecten.

Het uitvoeren van literatuur onderzoek.

Het bemiddelen en/of uitvoeren van :

- \*Contract research
- \*Applicatie onderzoek in de instrumentele analyse.
- \*Methode ontwikkeling en validatie in de chemische analyse.
- \*Overige (milieu)- chemische werkzaamheden.

**Hoofdonderwerpen:**

Proces analytische research

(automatisering, optimalisatie, kwaliteitscontrole, methode ontwikkeling)

On-line analyse systemen.

(chromatografie, spectrometrie)

Milieu monitoring

(Het meten van stoffen in lucht, water en bodem)

Farmaceutische, geneeskundige hulpmiddelen en Polymeer analyse

POST ADRES :

CS - Aspa  
Afd. Administratie en Beheer  
Hoevenkamp 5  
9461 HE Gieten.  
tel. 0592-264245  
fax. 0592-264235  
KvK Groningen: 02.05.03.66  
Rabobank: 32.18.50.491  
BTW nummer: NL 808538767.B01  
E-mail: [j.h.marsman@csaspa.nl](mailto:j.h.marsman@csaspa.nl)  
website: [www.csaspa.nl](http://www.csaspa.nl)