Bruno Wampfler
Samuel Affolter
Axel Ritter
Manfred Schmid

Messunsicherheit in der Kunststoffanalytik

Ermittlung mit Ringversuchsdaten

HANSER

Wampfler / Affolter / Ritter / Schmid
Messunsicherheit in der Kunststoffanalytik

Bleiben Sie auf dem Laufenden!

Hanser Newsletter informieren Sie regelmäßig über neue Bücher und Termine aus den verschiedenen Bereichen der Technik. Profitieren Sie auch von Gewinnspielen und exklusiven Leseproben. Gleich anmelden unter

www.hanser-fachbuch.de/newsletter

Die Internet-Plattform für Entscheider!

Exklusiv: Das Online-Archiv der Zeitschrift Kunststoffe!

Richtungsweisend: Fach- und Brancheninformationen stets top-aktuell!

Informativ: News, wichtige Termine, Bookshop, neue Produkte und der Stellenmarkt der Kunststoffindustrie

Kunststoffe.de

Bruno Wampfler
Samuel Affolter
Axel Ritter
Manfred Schmid

Messunsicherheit in der Kunststoffanalytik

HANSER

Die Autoren:

Bruno Wampfler, 6006 Luzern, Schweiz

Samuel Affolter, NTB Interstaatliche Hochschule für Technik Buchs, Institut für Mikro- und Nanotechnologie, Werdenbergstrasse 4, 9471 Buchs, Schweiz

Axel Ritter, intracosmed, Unterdorfstrasse 31, 9107 Urnäsch, Schweiz

Manfred Schmid, Inspire AG, Lerchenfeldstrasse 3, 9014 St. Gallen, Schweiz

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Alle in diesem Buch enthaltenen Verfahren bzw. Daten wurden nach bestem Wissen dargestellt. Dennoch sind Fehler nicht ganz auszuschließen. Aus diesem Grund sind die in diesem Buch enthaltenen Darstellungen und Daten mit keiner Verpflichtung oder Garantie irgendeiner Art verbunden. Autoren und Verlag übernehmen infolgedessen keine Verantwortung und werden keine daraus folgende oder sonstige Haftung übernehmen, die auf irgendeine Art aus der Benutzung dieser Darstellungen oder Daten oder Teilen davon entsteht.

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte, auch die der Übersetzung, des Nachdruckes und der Vervielfältigung des Buches oder Teilen daraus, vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf ohne schriftliche Einwilligung des Verlages in irgendeiner Form (Fotokopie, Mikrofilm oder einem anderen Verfahren), auch nicht für Zwecke der Unterrichtsgestaltung – mit Ausnahme der in den §§ 53, 54 URG genannten Sonderfälle –, reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

© 2017 Carl Hanser Verlag München
www.hanser-fachbuch.de
Lektorat: Ulrike Wittmann
Herstellung: Jörg Strohbach
Coverconcept: Marc Müller-Bremer, www.rebranding.de, München
Coverrealisierung: Stephan Rönigk
Bildquelle Cover: Empa Materials Science and Technology, Switzerland
Satz: Kösel Media GmbH, Krugzell
Druck und Bindung: Hubert & Co GmbH und Co KG, Göttingen
Printed in Germany

ISBN: 978-3-446-45286-2
E-Book-ISBN: 978-3-446-45315-9

Inhaltsverzeichnis

Vorwort . . . . . **IX**

Die Autoren . . . . . **XI**

Zur Nutzung dieses Buches . . . . . **XIII**

Abkürzungsverzeichnis . . . . . **XVII**

Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen . . . . . **XIX**

Glossar . . . . . **XXI**

1 Einführung in die Messunsicherheit **1**

1.1 Messen – Was ist das? 1

1.2 Messunsicherheit in der Prüfung von Kunststoffen 5

1.3 Ringversuche 5

1.3.1 Kennzahlen aus Ringversuchen 6

1.3.2 Berechnung der Kennzahlen 9

2 Ermittlung der Messunsicherheit **13**

2.1 Analytisch-rechnerische Methode 13

2.2 Ringversuche und die Zufälligkeit systematischer Einflüsse 16

2.3 Ermittlung der Messunsicherheit mit Ringversuchsdaten 18

2.4 Empirische Methode 23

2.5 Schätzen erlaubt! 24

3 Einfluss der Probennahme auf die Messunsicherheit 27

3.1 Probenahme und Ringversuch 27

4 Unsicherheitsdaten in der praktischen Anwendung 31

4.1 Beurteilung von Messdaten 31
4.1.1 Einführung 31
4.1.2 Vergleich von Resultaten aus verschiedenen Labors 35
4.1.3 Vergleich von Daten im gleichen Labor 40
4.1.4 Weitere Hinweise zur Beurteilung von Messdaten 43

4.2 Angabe eines Resultats mit Messunsicherheit 44

4.3 Erläuterungen zu den präsentierten Ringversuchsdaten 44

5 Thermoanalyse 47

5.1 Dynamische Differenzkalorimetrie DDK/DSC 47
5.1.1 Messprinzip 47
5.1.2 Ringversuchsdaten – Überblick 49
5.1.3 Glasübergangstemperatur T_g 50
5.1.4 Änderung der spezifischen Wärmekapazität Δc_p 53
5.1.5 Kristallinität und Schmelzverhalten von Thermoplasten 54
5.1.6 Aushärtungsreaktion von Epoxidharzen 55

5.2 Oxidative Induktionszeit und -temperatur 56
5.2.1 Messprinzip 56
5.2.2 Ringversuchsdaten 58

5.3 Thermogravimetrie 61
5.3.1 Messprinzip 61
5.3.2 Ringversuchsdaten – Übersicht 62
5.3.3 Weichmachergehalt 63
5.3.4 Rußgehalt 63
5.3.5 Glührückstand 64

5.4 Dynamisch-Mechanische Analyse DMA 64
5.4.1 Messprinzip 64
5.4.2 Ringversuchsdaten 67

5.5 Beispiele zur Thermoanalyse 70
5.5.1 Klebstoffe: Vergleich zweier Proben 70
5.5.2 OIT: Vergleich der Werte zweier Labors 73

6 Bestimmung der Molmasse ... 77

6.1 Gel-Permeations-Chromatographie GPC/SEC ... 77
6.1.1 Messprinzip ... 77
6.1.2 GPC in organischer Phase ... 79
6.1.3 GPC in wässriger Phase ... 82
6.1.4 Hochtemperatur GPC ... 82
6.1.5 Polydispersitätsindex PDI ... 83

6.2 Schmelze-Massefließrate MFR ... 83
6.2.1 Messprinzip ... 83
6.2.2 Ringversuchsdaten ... 83

6.3 Viskosität an Lösungen ... 85
6.3.1 Messprinzip ... 85
6.3.2 Ringversuchsdaten ... 85

6.4 Beispiele zur Molmassenbestimmung ... 86
6.4.1 MFR: Prüfung der Probe auf Spezifikation und Heterogenität ... 86
6.4.2 Grenzviskosität [η] – Schätzung der Standardunsicherheit ... 89

7 Quantifizierung von Haupt- und Nebenbestandteilen ... 95

7.1 Elemente ... 95
7.1.1 Halogene ... 95
7.1.1.1 Analyseverfahren ... 96
7.1.1.2 Ringversuchsdaten ... 97
7.1.2 Schwefel ... 97
7.1.2.1 Analyseverfahren ... 98
7.1.2.2 Ringversuchsdaten ... 98
7.1.3 Stickstoff ... 99
7.1.3.1 Analyseverfahren ... 99
7.1.3.2 Ringversuchsdaten ... 99

7.2 Verbindungen ... 100
7.2.1 Weichmacher ... 100
7.2.1.1 Analyseverfahren ... 100
7.2.1.2 Ringversuchsdaten ... 101
7.2.2 Vinylacetatgehalt in Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren ... 102
7.2.2.1 Analyseverfahren ... 102
7.2.2.2 Ringversuchsdaten ... 103
7.2.3 Wasser ... 104
7.2.3.1 Analyseverfahren ... 104
7.2.3.2 Ringversuchsdaten ... 105

7.3 Glührückstand 106
7.3.1 Analyseverfahren 106
7.3.2 Ringversuchsdaten 106

7.4 Beispiele zur quantitativen Bestimmung 108
7.4.1 Weichmacher: Extraktion versus TGA 108
7.4.2 Brom: RFA versus Titrimetrie 109

8 Quantifizierung von Spurenbestandteilen 113

8.1 Elemente: Halbmetalle, Schwermetalle, Brom 113
8.1.1 Analyseverfahren 113
8.1.2 Ringversuchsdaten 115

8.2 Stabilisatoren 117
8.2.1 Analyseverfahren 118
8.2.2 Ringversuchsdaten 119

8.3 Restlösemittel 121
8.3.1 Analyseverfahren 121
8.3.2 Ringversuchsdaten 122

8.4 Beispiele zur quantitativen Spurenanalytik 123
8.4.1 Korrektur des Pb-Gehaltes 123
8.4.2 Mini-Ringversuch 125

9 Zusammenfassung 129

Index 139

Vorwort

Technische und wissenschaftliche Resultate sollten Angaben zur Messunsicherheit enthalten. Das ist heute weitgehend unbestritten, obwohl nach wie vor in vielen Dokumenten derartige Angaben fehlen. Das vorliegende Buch soll daher als sanfte Aufforderung verstanden werden, Analysenergebnisse immer konsequent mit eindeutig definierter Messunsicherheit zu versehen, damit diese Ergebnisse anschließend sinnvoll bewertet und unnötige Auseinandersetzungen zwischen Parteien vermieden werden können.

Aber wie ermittelt man die Messunsicherheit? Die Autoren haben die Erfahrung gemacht, dass chemisch-analytische Laboratorien aus ökonomischen Gründen, aber oft auch wegen der Komplexität der Materie zögern, den Aufwand für längere Berechnungen zu leisten. Stattdessen bevorzugen sie eine etwas gröbere, erfahrungsbasierte Schätzung der Messunsicherheit, zumal die Akkreditierungsbehörden vieler Staaten solche Ansätze befürworten. Andererseits ist eine große Bereitschaft für die Teilnahme an Ringversuchen vorhanden. Solchen Versuchen wird hoher Nutzen zuerkannt, weil die Qualität des eigenen Verfahrens durch den direkten Vergleich mit anderen Laboratorien überprüft und verbessert werden kann und die Ringversuchsdaten zugleich eine wertvolle Basis für die Messunsicherheit darstellen.

Die Autoren organisierten denn auch über mehr als zwei Jahrzehnte hinweg Ringversuche im Kunststoffbereich, an denen mehrheitlich Laboratorien aus der Industrie unter Alltagsbedingungen teilnahmen. Dadurch haben sich große Datenmengen angesammelt, die bis heute nur teilweise publiziert sind. Das vorliegende Buch hat zum Ziel, diese Daten zusammen mit weiteren in Literatur und Normen verfügbaren Präzisionsdaten bereitzustellen, dadurch die Berechnung der Messunsicherheit im Bereich Kunststoffanalytik zu erleichtern und schließlich deren Anwendbarkeit für die Bewertung unterschiedlicher Messergebnisse aufzuzeigen.

Im einfach gehaltenen theoretischen Teil zu Beginn des Buches wird zunächst in die Messunsicherheit eingeführt. Anschließend wird beschrieben, wie aus Ringversuchsdaten die Messunsicherheit berechnet wird. Weitere Kapitel sind der Probenahme sowie der Frage gewidmet, unter welchen Voraussetzungen ein Unter-

schied zwischen zwei Messergebnissen signifikant ist. Im Hauptteil des Buches werden die bis Ende 2016 gefundenen Daten thematisch gruppiert, in Form von Tabellen und Grafiken geeignet dargestellt und im Text diskutiert. Unterschiedliche Analyseverfahren, die zur gleichen Messgröße führen, werden aus Sicht der Messunsicherheit einander gegenübergestellt. Konkrete Rechenbeispiele am Ende der Kapitel zeigen, wie die Daten im industriellen Alltag genutzt werden können.

Das Buch ermöglicht somit einen einfachen und effizienten Zugang zur Messunsicherheit in der chemisch-analytischen Kunststoffprüfung und hilft dem Laborpersonal, die Messunsicherheit im Laboralltag sachgerecht anzuwenden.

Die Autoren danken den vielen Laboratorien in ganz Europa, die an den Ringversuchen mit hoher Sachkenntnis mitgewirkt und dadurch das vorliegende Buch überhaupt ermöglicht haben. Die Forschungsanstalt Empa stellte uns einige bisher nicht publizierte Ringversuchsdaten sowie das Coverbild zur Verfügung, hierfür herzlichen Dank. Ein besonderer Dank geht an Dr. Petra Wampfler. Petra hat durch ihre kritischen Fragen und sinnvollen Hinweise viel für das Verständnis der Kapitel 2 und 4 beigetragen.

Weiter möchten wir dem Carl Hanser Verlag für die konstruktive Zusammenarbeit danken, insbesondere Frau Wittmann und Herrn Strohbach.

Die Autoren, August 2017

Dr. Bruno Wampfler

Prof. Dr. Samuel Affolter

Dr. Axel Ritter

Dr. Manfred Schmid

Die Autoren

Dr. Bruno Wampfler

- Ausbildung in Lüftungs- und Klimatechnik, Tätigkeit in verschiedenen Firmen (1964 bis 1976)
- Studium der Chemie an der Universität Genf und ETH Zürich (Promotion in analytischer Chemie)
- Chemiker am Amt für Umweltschutz des Kantons Schwyz, Schwyz (1985 bis 1986)
- Projektleiter in Prozess- und Produktoptimierung an der Empa St. Gallen, Leiter der Abteilung Chemie, Leiter der Abteilung Biokompatible Werkstoffe (1986 bis 2010);

  Speziell: Initiator und Auftraggeber des Eureka-Projekts UncertaintyManager (Software zur Ermittlung der Messunsicherheit)
- Pensioniert (seit 2011)

Prof. Dr. Samuel Affolter

- Studium der Chemie an der ETH Zürich (Promotion in metallorganischer Chemie)
- Leiter der chemisch-analytischen sowie physikalisch-mechanischen Materialprüfung bei der

  Firma Huber + Suhner AG, Herisau (1989 bis 1994)
- Bereichsleiter Polymeranalytik an der Empa St. Gallen (1994 bis 2001)
- Dozent für Chemie und Kunststofftechnik an der Interstaatlichen Hochschule für Technik NTB, Buchs, Leiter des Kompetenzbereichs Polymerics im Institut für Mikro- und Nanotechnologie MNT (seit 2001)

Dr. Axel Ritter

- Studium der Chemie an der TU München (Promotion in organischer Chemie)
- Chemiker an der Empa in St. Gallen, Analytische Chemie, Polymerchemie, Laboratory of Advanced Functional Fibers and Textiles, Projektleiter für Entwicklungsprojekte (1989 bis 2012)
- Chemiker bei der EMS/EFTEC AG, Romanshorn, Qualitätssicherung und Regulatorien (2012 bis 2014)
- Chemiker bei der intracosmed ag, Urnäsch, Qualitätssicherung und Regulatorien (seit 2014)

Dr. Manfred Schmid

- Ausbildung zum Chemielaboranten in München (Metzeler Kautschuk AG)
- Studium der Chemie in Bayreuth (Promotion im Bereich Polymerchemie)
- Chemiker in der Polyamid-Forschung bei der Fa. EMS-Chemie AG, Domat-Ems (1991 bis 1997)
- Projektleiter im Bereich Kunststoffanalytik/Biopolymere an der Empa St. Gallen (1997 bis 2008)
- Leiter F & E-SLS bei inspire AG, irpd, St. Gallen

Zur Nutzung dieses Buches

Aus dem Blickwinkel der Messunsicherheit ist die Kunststoffanalytik ein Sonderfall. Im Gegensatz zu anderen Gebieten der chemischen Analytik sind viele Verfahren normiert und zunehmend mit Präzisionsdaten hinterlegt, die durch Ringversuche gewonnen werden. Dies ist sehr nützlich, denn solche Präzisionsdaten sind der Schlüssel für eine gute Schätzung der Messunsicherheit. Der andere Hauptzugang zur Messunsicherheit, die analytisch-rechnerische Methode, funktioniert nämlich nur, wenn die vorhandenen systematischen Einflüsse in einem Analyseverfahren erkannt und vernünftig quantifiziert werden können. Und das ist in der Kunststoffanalytik erfahrungsgemäß meist nicht gegeben. Diese Meinung teilen offensichtlich auch metrologische Institute. So berechnet zum Beispiel das National Institute of Standards and Technology der USA (NIST) die Unsicherheit des Referenzmaterials 1474b (MFR von PE) [1] nicht analytisch-rechnerisch, sondern durch lineare Interpolation zweier Werte aus Ringversuchen.

Im vorliegenden Buch wird versucht, jedem Analyseverfahren eine möglichst große Anzahl an Ringversuchsdaten zu hinterlegen. Die Tabellen enthalten absolute oder relative Ringversuchswerte in Form des Medians mit MAD (Median der absoluten Abweichungen vom Median). MAD ist ein robustes Streuungsmaß, das etwa zwei Dritteln der Standardabweichung entspricht. Die Daten sollen der Fachperson eine Übersicht vermitteln, in welchen Bereichen die Ringversuchswerte liegen und die Auswahl eines geeigneten Wertes unterstützen. Die Fachperson ist gehalten, kritisch zu hinterfragen, ob die Ringversuchswerte, die sie auswählt, für ihre Fragestellung zumindest einigermaßen repräsentativ sind.

Das vorliegende Buch geht nicht auf die Aspekte der Validierung und Qualitätssicherung ein. Es versucht nur, den Zugang zu Unsicherheitsdaten und deren Anwendung zu erleichtern und setzt voraus, dass die Analysemethode bis auf die Kenntnis der Messunsicherheit gebrauchstauglich ist.

Den Kapiteln 5 bis 8 sind je zwei Beispiele angefügt, welche die sachgerechte Anwendung von Unsicherheitsdaten erläutern. Ein weiteres Beispiel begleitet den Text von Abschnitt 2.1 bis 2.3. Folgend wird eine Übersicht der vorhandenen Beispiele gegeben.

Abschnitt 5.5.1 Klebstoffe: Vergleich zweier Proben

Im Zusammenhang mit einem Schadenfall werden zwei Klebstoffproben verschiedener Chargen geprüft.

Fragestellung: Sind die beiden Proben hinsichtlich Reaktionsenthalpie und Reaktionspeaktemperatur mit der Spezifikation konform? Unterscheiden sich die beiden Proben bezüglich dieser Messgrößen?

Analyseverfahren	dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimetrie DDK
Material	Klebstoffe
Messgrößen	Reaktionsenthalpie, Reaktionspeaktemperatur
verwendete Formeln	(2.4), (2.5), (2.7), (4.4), (4.11)

Abschnitt 5.5.2 OIT: Vergleich der Werte zweier Labors

Lieferant und Kunde messen die oxidative Induktionszeit OIT von PE-HD.

Fragestellung: Unterscheiden sich die Werte der beiden Labors?

Analyseverfahren	oxidative Induktionszeit mit statischer (isothermer) DDK-OIT
Material	PE-HD
Messgröße	Zeit
verwendete Formeln	(2.7), (4.8), (4.10)

Abschnitt 6.4.1 MFR: Prüfung der Probe auf Spezifikation und Heterogenität

Eine Firma hat fünf Tonnen PE-Rezyklat bestellt. Das Material wird geliefert und durch das Qualitätssicherungslabor geprüft.

Fragestellung: Stimmt die MFR mit dem spezifizierten Wert überein? Wie groß ist die Heterogenität des Materials in Prozent?

Analyseverfahren	Schmelze-Massefließrate MFR
Material	PE-Rezyklat
Messgröße	Masse
verwendete Formeln	(2.8), Berechnung der Heterogenität

Abschnitt 6.4.2 Grenzviskosität: Schätzung der Standardunsicherheit

Ein Labor bestimmt die Grenzviskosität von PMMA. Es sollte eine Angabe zur Messunsicherheit machen, findet in der Literatur und in Normen aber keine Daten. *Fragestellung:* Wie kann die Messunsicherheit der Grenzviskosität geschätzt werden?

Analyseverfahren	Viskosität an Lösungen
Material	PMMA
Messgröße	Grenzviskosität
verwendete Formeln	lineare Regression, Erweiterung von s_{ug} durch s_R/s_r

Abschnitt 7.4.1 Weichmacher: Extraktion versus TGA

Zwei Labors kontrollieren gegenseitig ihre Methoden zur Bestimmung von Weichmachern in Thermoplasten. Das eine Labor arbeitet mit Extraktion und Wägung, das andere mit TGA.

Fragestellung: Sind die erhaltenen Resultate unterschiedlich?

Analyseverfahren	Extraktion/Wägung vs. thermogravimetrische Analyse TGA
Material	Thermoplast
Analyt	Weichmacher
Messgröße	Masse
verwendete Formel	(2.8)

Abschnitt 7.4.2 Brom: RFA versus Titrimetrie

Im Rahmen des Handels mit flammfesten Kunststoffen kontrollieren zwei Labors regelmäßig das Material auf den Bromgehalt. Das eine Labor arbeitet mit der Röntgenfluoreszenzanalyse, das andere bestimmt Brom titrimetrisch nach Aufschluss. Der Vergleich der Werte soll künftig klar geregelt sein.

Fragestellung: Wie groß ist die Messunsicherheit der beiden Analyseverfahren? Lässt sich eine allgemein gültige Regel zur Beurteilung des Unterschieds der Werte aus den beiden Labors definieren?

Analyseverfahren	Röntgenfluoreszenzanalyse RFA vs. Aufschluss/Titrimetrie
Material	flammfester Kunststoff
Analyt	Brom
Messgröße	Massenanteil
verwendete Formeln	(2.7), (4.9)

Abschnitt 8.4.1 Korrektur des Pb-Gehaltes

Ein Labor führt die Röntgenfluoreszenzanalyse zur quantitativen Bestimmung von Pb in Kunststoffen ein. Die Methode funktioniert bereits, soll aber anhand von Messungen an einem Referenzmaterial überprüft werden.

Fragestellung: Besteht zum Referenzwert eine systematische Abweichung? Wenn ja, wie groß sind der Korrekturfaktor und seine Unsicherheit? Wie groß ist die Standardunsicherheit des Endresultats?

Analyseverfahren	Röntgenfluoreszenzanalyse RFA
Material	Thermoplast
Analyt	Blei
Messgröße	Konzentration
verwendete Formeln	(2.9), (2.10), (4.13)

Abschnitt 8.4.2 Mini-Ringversuch

Ein Unternehmen sucht eine Methode zur Quantifizierung von zwei Stabilisatoren in PE-Rezyklat. Die Methode wird oft unter Vergleichbedingungen eingesetzt und soll Unterschiede von zwei Resultaten erkennen, wenn das eine mehr als 15 % größer ist als das andere. Zur Schätzung der Messunsicherheit wird mit zwei weiteren Labors, die an der Fragestellung ebenfalls interessiert sind, ein Mini-Ringversuch durchgeführt.

Fragestellung: Welche Werte haben die Ringversuchsparameter? Wie groß ist die Standardunsicherheit der Gehalte bei Doppelbestimmung? Welche kritischen Quotienten ergeben sich daraus?

Analyseverfahren	Extraktion, Hochleistungsflüssigkeitschromatografie HPLC
Material	PE-Rezyklat
Analyt	Stabilisatoren
Messgröße	Konzentration
verwendete Formeln	(1.2), (1.3), (1.4), (1.5), (1.6), (4.10)

Literatur

[1] Certificate of Analysis. Standard Reference Material 1474b – Polyethylene Resin. 2016. National Institute of Standards and Technology NIST.