

Pirolízis-GC-MS Speciális laborgyakorlat

Anyag- és Környezetkémiai Intézet

MTA TTK

Budapest 1117 Magyar Tudósok körútja 2. E1-04B labor.

A gyakorlatra jövő hallgatókat az aulába várjuk 9 órára.

A gázkromatográf-tömegspektrométer műszeregyüttes (GC-MS) elvi működése

A gázkromatográf bemenetén, az elpárologtató blokkból hélium (esetleg hidrogén) vivőgáz öblíti a kapilláris GC oszlopra a minta gőzét. A kvarc kapilláris oszlopon elválasztott vegyületek retenciós idejük sorrendjében jutnak be a tömegspektrométer ionizációs kamrájába, ahol az ionforrásban elektronnalábbal ütköznek. Az ionizációs kamrában vákuum van (10^{-5} - 10^{-6} torr). Az elektronütközéses ionizációnál (EI) a semleges molekula egy elektront veszelve pozitív molekulaionná alakul, vagy – sokkal gyakrabban – többféle bomlási úton fragmentálódik, és egy sor pozitív fragmension keletkezik. Az ionokat tömeg/töltés szerint kvadrupol analizátor választja szét. Egy adott vegyület molekuláinak a stabilabb MS fragmensionjai lesznek jelen nagyobb mennyiségben jelen az ionizációs kamrában, így a detektorba tömegük szerint elválasztva érkező ionok okozta beütésszámokból a számítógép segítségével kapott tömegspektrumok az adott molekulára jellemzőek. GC-MS méréseknél leggyakrabban elektronütközéses ionizációt (EI) használnak, 70 eV ionizációs energiával, mert a kapott spektrum jól reprodukálható a berendezés gyártójától és egyéb paramétereitől függetlenül. Az MS spektrumkönyvtárak, amelyek nagy segítséget nyújtanak a minőségi elemzéshez, 70 eV ionizációs energiával felvett EI spektrumokat tartalmaznak.

GC/MS analízis előkészítése és lebonyolítása

- GK paraméterek kiválasztása, beprogramozása;
- MS ionizációs és mérési mód kiválasztása (SCAN, SIM);
- Tömegspektrométer hangolása (EI, CI és NCI), tömegkalibrálás;
- Háttérspektrum;
- MS mérési paraméterek beprogramozása;
- A műszeregyüttes fűtött részeinek hőmérséletszabályozása.

GC/MS kromatográfias csúcsok minőségi értékelése

- Spektrumkönyvtárak, számítógépi spektrumazonosítási módszerek;
- Tömegkromatogramok, GK retenciós adatok, természetes izotóparányok felhasználása az azonosításhoz.
- Spektrumértelmezés, vegyületcsoport megállapítása.
- Az azonosítás lehetőségei csúcsátfedések és jelentős háttérspektrum esetében.

GC-MS kromatogram mennyiségi értékelése

- A molekulák fajlagos MS ionintenzitását befolyásoló tényezők;
- A GC-MS összion-, tömeg- vagy szelektált ion kromatogram csúcsainak integrálása;
- Belső standard kiválasztása

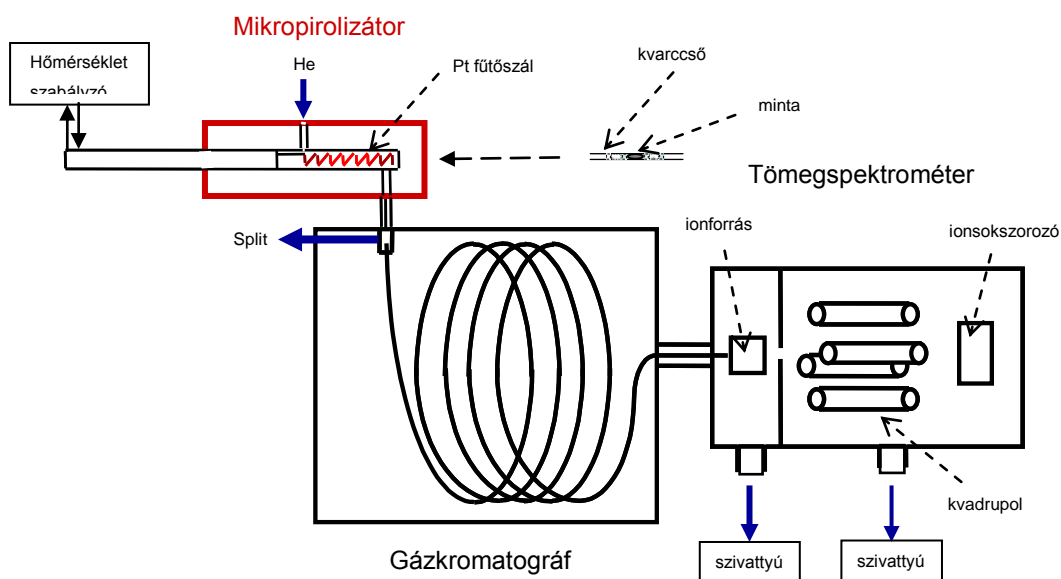
GC-MS alkalmazása makromolekulák hőbomlástermékek alalízisére (pirolízis-GC/MS)

A pirolízist CDS Pyroprobe 2000 típusú mikropirolizátorral végezzük hélium atmoszférában (lásd az alábbi ábrán). A pirolizáló egység ellenállásfűtésű, és ugyanaz a platinaspirál szolgál hőmérsékletmérésre és fűtésre. A platinaspirál ellenállása és hőmérséklete közti összefüggés alapján valósítható meg a jól reprodukálható hőmérséklet beállítása. A pirolizálandó mintát egy kb. 2 mm belső átmérőjű vékony falú kvarccsőbe helyezzük, a minta „rögzítésére” a kvarccső mindkét végébe kvarcgyapot dugót tehetünk. A bemért szerves makromolekuláris anyagú minta tömege általában 100-300µg. A mintatartót maximális fűtési sebességgel fűtjük fel, így a felfűtési szakasz a pirolízisidő (20 másodperc) tört része (<1 s). A pirolíziskamrát amelyet közvetlenül a GC bemenetéhez illesztettek 250-280°C-on kell tartani, hogy a kisebb illékonyságú termékek se kondenzáljanak a kamra falára. A pirolíziskamrát 20 cm³/perc áramlási sebességű hélium gáz öblíti a gázkromatográfias oszlopra.

A pirolízis termékek azonosítását GC/MS készülékkel végezzük. A készülék és a hozzákapcsolt pirolizálókamra sematikus rajza az ábrán látható.

A pirolízis termékek elválasztására 0,25 µm filmvastagságban 5% fenil-95% metil-polisziloxán borítású, 0,2 mm belső átmérőjű és 25 m hosszúságú kvarc kapilláris gázkromatográfias oszlopot alkalmazunk. Az oszlop hőmérséklete

1 perc izoterm szakasz után 10°C/perc felfűtési sebességgel emelkedett 50°C-tól 300°C-ig.



Pirolízis-GC/MS berendezés vázlatos elrendezése

Az analitikai pirolízis

Az analitikai pirolízis a makromolekulák inert atmoszférában történő termikus bontása során keletkező termékek minőségi és mennyiségi meghatározásával foglalkozik. Az így gyűjtött információk alapján következtethetünk a makromolekulák kémiai összetételére, szerkezetére és bomlási folyamataira, segítségével követhetjük a pirolízis hőmérsékletének vagy adalékanyagok jelenlétének hatását a hőbomlástermék összetételére. Az analitikai pirolízis sokoldalú felhasználhatóságát mutatja, hogy alkalmazzák például a polimerkémia, biokémia, geokémia, toxikológia, környezeti kémia, élelmiszer-tudomány, kriminológia területén is. Az analitikai pirolízis korszerű eszközei közvetlenül kapcsolt pirolizáló-analitikai műszeregyüttesek. A gyors felfűtésű mikropirolizátorokat gázkromatográfhoz (Py-GC), tömegspektrométerhez (Py-MS), gázkromatográf-tömegspektrométerhez (Py-GC/MS), vagy Fourier transzformációs-infravörös spektroszkóphoz (Py-FT-IR) kapcsolják.

Az analitikai pirolízis alkalmazása környezetkémiai kutatásban

Az egyre nagyobb mennyiségben keletkező háztartási, ipari és mezőgazdasági hulladék környezetbarát hasznosítása az emberiség egyik fontos

feladata. A hulladék összetételében fokozatosan emelkedik a hasznosítható anyagok és az energetikailag kedvezőbb alkotók (pl. csomagolóanyagok) aránya. A háztartási hulladékban keletkezésének helyétől függően a műanyag aránya 4-14 tömeg % ami 10-30 térfogat %. A háztartásokban keletkező műanyag hulladék 60-80 %-a poliolefin (polietilén (PE) és polipropilén (PP)), 10-20 %-a polisztirol (PS), 5-15 %-a poli(vinil-klorid) (PVC) és 5-15 %-a egyéb műanyag, papír, szervesetlen töltőanyagok, víz és egyéb szennyező anyagok. A háztartásokban keletkező műanyag hulladék összetétele változó, ezért fontos a szelektív hulladékgyűjtés, amely Magyarországon egyenlőre sajnos csak a PET palackokra korlátozódik. Az elkülönítetten gyűjtött veszélyes hulladékok körében az elektromos és elektronikai berendezések sok és sokféle műanyagot tartalmaznak, amelyek adaléktartalma (például az égésgátlók) jelenti a legtöbb figyelmet érdemlő veszélyforrást. A műanyag hulladék tárolókban való elhelyezése nem megfelelő megoldás, mert így annak energiatartalma elveszik, ráadásul a polimerek döntő hányada nem lebontható a mikroorganizmusok számára, így az évtizedeken keresztül halmozódik. A műanyag hulladék elégetésekor gyakran a környezetre ártalmas gázok keletkeznek, például a PVC égésekor toxikus anyagok (poliklórozott dibenzodioxinok, és dibenzofuránok) szabadulnak fel.

A műanyag hulladék pirolitikus újrahasznosításának lehetőségei

A műanyag hulladékok egyik környezetbarát újrahasznosítási módja az inert atmoszférában vagy kis nyomáson (általában 2-15 kPa) és 450-1000°C közötti hőmérsékleten történő hőbontás, a pirolízis. A hulladék pirolízisekor keletkező gáz és olajszerű termékek kémiai minőségét, azok arányát, és a szenes maradék mennyiségét a hulladék összetételén kívül nagymértékben befolyásolja az alkalmazott pirolízishőmérséklet, a reaktor típusa, a hulladék tartózkodási ideje a reaktorban és a hulladékbetáplálás módja is. A pirolizátumban a gáztermékek aránya a hőmérséklet emelésével növekszik, átlagos összetételű műanyag hulladék 600°C-nál kisebb hőmérsékleten történő pirolízisekor általában nagy mennyiségű pirolízisolaj és kis mennyiségű gáztermék keletkezik, 800°C feletti pirolízishőmérsékleten a keletkező pirolizátum fő tömege gáztermék. A pirolízishőmérséklet emelésével a keletkező termékben növekszik az aromás vegyületek aránya, ezzel párhuzamosan csökken az alifás termékék mennyisége.

A műanyag hulladék pirolízisekor keletkező pirolízis olaj közvetlenül felhasználható fűtőolajként, de további feldolgozás után értékesebb termékekké is alakítható.

A polimer hulladék pirolízisét különböző típusú kemencékben és reaktorokban végzik, legelterjedtebbek a forgó kemencés és a fluid-ágyas eljárások. A forgó kemencében a műanyag hulladék lassan melegszik fel, tartózkodási ideje a reaktorban legalább 20 perc. A műanyag rossz hővezető-képessége miatt a reaktor belsejében nagy hőmérséklet-gradiens alakul ki, így a hulladék komponensei különböző hőmérsékleteken pirolizálódnak, a keletkező termékegy minősége változó. A műanyag hulladék fluid ágyas reaktorban történő pirolízise előnyösebb, mint a forgókemencés eljárás, mert a jó hő- és anyagtranszport miatt a reaktor belsejében közel konstans a hőmérséklet, a reaktorba kerülő polimer hulladék gyorsan eléri a reaktor hőmérsékletét, tartózkodási ideje ott néhány másodperc, így a keletkező pirolízátum minősége kézben tarthatóbb.

A fluid ágyas kemencékben a műanyag hulladék pillanatszerű felmelegedését a gyors pirolízist alkalmazó technikák (például a pirolízis-GC/MS) segítségével modellezhetjük.

A laboratóriumi gyakorlaton pirolízis-GC/MS berendezéssel elemezzük néhány - műanyag hulladékok között gyakran előforduló - polimer (polietilén, polipropilén, polisztirol, PVC) és egy nyomtatott áramkör műanyag panel pirolízis termékeit.

Blaszó Marianne
tudományos tanácsadó