

Ćwiczenie 6: Metody sprzężone w inżynierii odlewniczej
PRZEDMIOT: NOWOCZESNE TECHNIKI BADAWCZE W INŻYNIERII
MATERIAŁOWEJ
Opracowała: dr inż. Sylwia Żymankowska-Kumon

SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE	3
2. CHROMATOGRAFIA GAZOWA	4
2.1. Zasada działania.....	4
2.2. Budowa chromatografu gazowego	5
3. METODY SPRZĘŻONE W CHROMATOGRAFII GAZOWEJ	9
3.1. Chromatografia gazowa – spektrometria mas (GC/MS).....	9
3.2. Piroliza sprzężona z chromatografią gazową i spektrometrią mas (Py-GC/MS) ...	11
3.3. Chromatografia gazowa – spektrofotometria w podczerwieni (GC/FTIR)	13
3.4. Sprzężenie TG/STA-GC-MS	14
4. LITERATURA	15
5. INSTRUKCJA DO ĆWICZENIA:	16
5.1. Temat ćwiczenia: Metody sprzężone w inżynierii odlewniczej.....	16
5.2. Cel ćwiczenia: Chromatograficzne oznaczenie wybranych substancji organicznych i nieorganicznych.	16
5.3. Aparatura i sprzęt laboratoryjny	16
5.4. Odczynniki i materiały do badań	16
5.5. Wykonanie ćwiczenia	16
5.6. Opracowanie sprawozdania.....	16

1. WPROWADZENIE

Odlewnictwo stanowi branżę gospodarki opierającą się w coraz to większym stopniu na ugruntowanych podstawach naukowych. Analiza światowej gospodarki i jej dalszych tendencji rozwojowych wskazuje na stale zwiększający się udział odlewnictwa jako techniki przetwarzania i wytwarzania wyrobów metalowych. Można postawić pytanie co jest przyczyną tego, że stale podnoszący się poziom dyscyplin technologicznych i środków produkcji nie doprowadził jeszcze do wyeliminowania odlewnictwa jako techniki wytwarzania, a wręcz stale zwiększa jego znaczenie i sprawia, że jest ono nadal ważnym i trwałym elementem rozwoju gospodarczego i cywilizacyjnego społeczeństwa. Warto sobie uzmysłwić, że odlewnictwo zawsze wspomagało i nadal wspomaga rozwój technologiczny i cywilizacyjny na każdym etapie jego rozwoju. Odlewnictwo ma dobre perspektywy rozwojowe wówczas, gdy jest podbudowane badaniami i osiągnięciami naukowymi.

Rozwój inżynierii materiałowej stwarza podaż nowych tworzyw odlewniczych o właściwościach wcześniej nieosiągalnych. Dotyczy to tak nowych materiałów o prognozowanych właściwościach, jak również sposobach ich odlewania. Zadaniem współcześnie prowadzonych w odlewnictwie badań jest poprawa jakości produkcji odlewów, zmniejszenie energochłonności produkcji i zużycia materiałów, poprawa wskaźników ekonomicznych i mniejsze obciążenie środowiska naturalnego szkodliwym oddziaływaniem pracy odlewni. Przemysł odlewniczy powinien skupić swoje działania na sprostaniu nowemu wyzwaniu, jakim jest stosowanie najlepszych dostępnych technik w celu zapobiegania zanieczyszczeniom, niedopuszczania do ich powstawania, a w przypadku emisji zanieczyszczeń do ograniczania ich wpływu na środowisko. Tutaj właśnie pojawiają się metody sprzężone w inżynierii materiałowej.

Przy określaniu właściwości badanego materiału jedna technika badawcza jest w większości przypadków niewystarczająca. Sprzężenie wielu metod badawczych w czasie pojedynczej analizy daje większe możliwości, zaoszczędza czas i wręcz usprawnia cały proces. Jeśli tylko nowoczesne techniki badawcze i postęp technologiczny umożliwi łączenie wielu metod analizy w jedną – warto skorzystać z takiego rozwiązania. Pracownia Ochrony Środowiska dysponuje nowym laboratorium chromatograficznym – dlatego w trakcie ćwiczenia uwaga zostanie skupiona głównie na sprzężeniu metod chromatograficznych z innymi technikami.

2. CHROMATOGRAFIA GAZOWA

Chromatografia gazowa (ang. Gas chromatography, GC) – jest to technika analityczna chromatograficzna, w której fazą ruchomą jest gaz (najczęściej hel, argon, azot wysokiej czystości, coraz rzadziej wodór), a fazą stacjonarną adsorbent lub absorbent, pokrywający nośnik (wypełnienie kolumny lub jej ścianki). Technika GC umożliwia ustalenie procentowego składu mieszanin związków chemicznych, w których występuje ich nawet kilkaset. Stosując klasyczną detekcję (np. z użyciem katarometrów) można dokonać orientacyjnej identyfikacji składników mieszaniny na podstawie ich czasów retencji. Niemal jednoznaczna identyfikację umożliwia użycie spektrometru mas jako detektora (Gas chromatography - mass spectrometry, GC/MS).

Chromatografia gazowa jest najczęściej stosowaną metodą do szybkiej analizy złożonych mieszanin związków chemicznych oraz oceny czystości tych związków, zarówno w przemyśle jak i w rozmaitych laboratoriach. Chromatografię gazową stosuje się m.in. w:

- przemyśle petrochemicznym (np. do oceny składu chemicznego produkowanej benzyny);
- ochronie środowiska: do oceny stopnia zanieczyszczenia gleby, powietrza i wody;
- kryminalistyce (np. do analizy źródła pochodzenia narkotyków na podstawie składu zawartych w nich zanieczyszczeń);
- kontroli antidopingowej, gdzie GC/MS jest podstawową metodą wykrywania niedozwolonych substancji w krwi, pocie, moczu i ekstrakcie z włosów sportowców;
- w przemyśle spożywczym: do badania składu surowców i produktów żywnościowych oraz do wykrywania zafałszowań żywności.

ZALETĄ CHROMATOGRAFII GAZOWEJ JEST MOŻLIWOŚĆ UŻYCIA BARDZO NIEWIELKIEJ ILOŚCI ANALIZOWANEJ SUBSTANCJI - OD 0,01 μ L DO MAKSYMALNIE 100 μ L.

Oprócz zastosowań typowo analitycznych (takich jak analiza mieszanin związków dających się odparować), chromatografię gazową można stosować także do badań fizykochemicznych powierzchni ciał stałych. W takich zastosowaniach technikę tą można spotkać pod nazwą Odwróconej (lub Inwersyjnej) Chromatografii Gazowej.

2.1. ZASADA DZIAŁANIA

Chromatografia gazowa, jak każda metoda chromatograficzna, opiera się na zjawisku występowania oddziaływań międzycząsteczkowych między związkami chemicznymi będącymi składnikami analizowanej mieszaniny i wypełnieniem kolumn. W przypadku chromatografii gazowej, analizowana mieszanina jest najpierw przeprowadzana w fazę gazową w odparowywaczu stanowiącym kluczowy element układu nastrojowego. Gdy analizowana próbka jest gazem, można ją podać na kolumnę z pominięciem odparowywacza. Następnie próbka jest porywana przez gaz nośny (zwykle hel lub wodór) i przechodzi przez długą kolumnę, gdzie następuje rozdział mieszaniny na poszczególne związki chemiczne. Na wyjściu znajduje się detektor, za pomocą którego wykrywa się i mierzy stężenie kolejnych składników mieszaniny w gazie nośnym. Czas przejścia danego związku chemicznego przez całą kolumnę jest

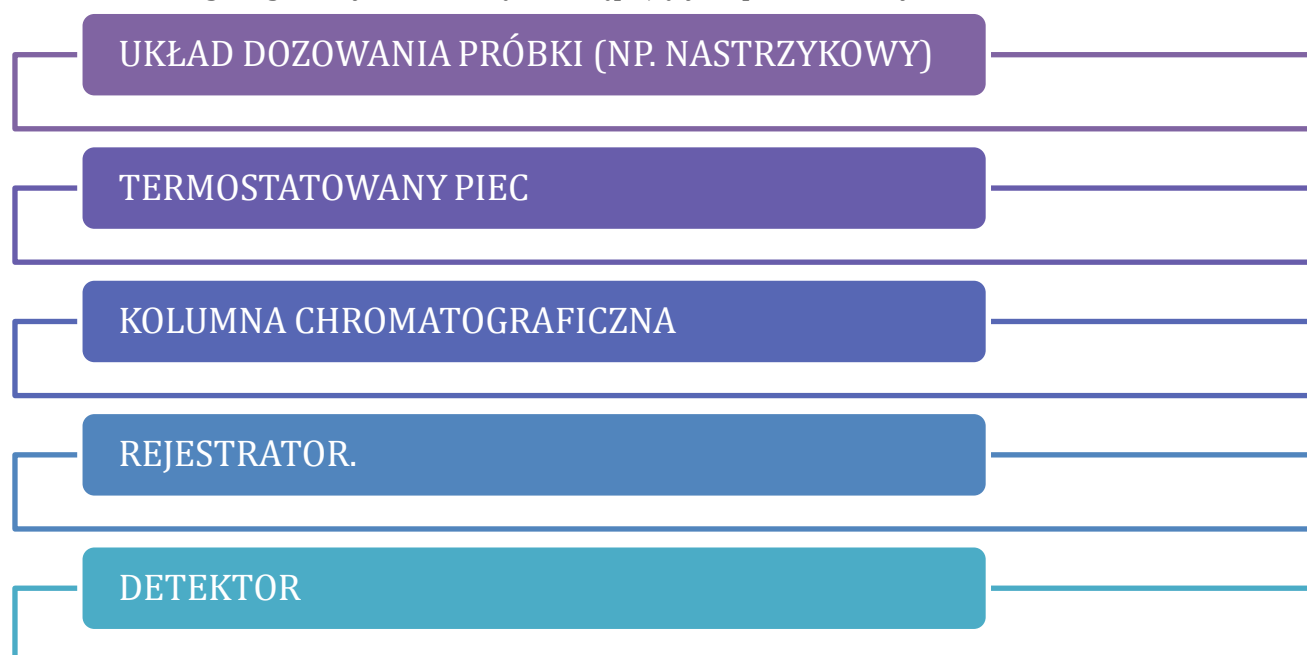
nazywany czasem retencji. Na czas retencji bardzo silny wpływ mają warunki przeprowadzania analizy, takie jak temperatura oraz szybkość przepływu gazu nośnego, wymuszanego przez ciśnienie podawane na szczyt kolumny.

Czas retencji w danych warunkach jest wartością specyficzną dla każdego składnika analizowanej mieszaniny. Pozwala to na bardzo przybliżoną identyfikację składnika, poprzez porównanie ze znaną, czystą substancją. Identyfikację otrzymaną w ten sposób należy traktować bardzo ostrożnie, gdyż może się zdarzyć, że istnieje także inna substancja o takim samym czasie retencji. Pewniejszy wynik można uzyskać poddając próbkę analizie z użyciem kilku różnych kolumn (o różnych właściwościach fazy stacjonarnej). Najpewniejszy wynik uzyskuje się łącząc chromatografię gazową z innymi technikami analitycznymi, najczęściej ze spektrometrią mas (GC/MS).

Składniki próbki analizowane metodą chromatografii gazowej muszą być lotne i trwałe w temperaturze analizy. Najczęściej są to rozmaite mieszaniny gazów i roztwory zawierające lotne związki chemiczne. W szczególnym przypadku analizowane związki mogą być zawarte w trudno lotnej matrycy, stosuje się wówczas technikę dozowania headspace.

2.2. BUDOWA CHROMATOGRAFU GAZOWEGO

Chromatograf gazowy składa się z następujących podstawowych elementów:



Układ nastrzykowy – tradycyjny układ nastrzykowy składa się zwykle z membrany, którą nakłuwa się igłą specjalnej strzykawki chromatograficznej oraz odparowywacza, w którym następuje odparowanie wszystkich składników analizowanej próbki. Odparowywacz to krótka (5-10 cm) rurka metalowa lub szklana otoczona spiralą grzejną, która umożliwia rozgrzanie rurki do ponad 200°C. W niektórych aparatach odparowywacz pracuje stale w tej samej temperaturze, zaś w innych istnieje możliwość regulowania jego temperatury w szerokim zakresie. Nastrzyki wykonuje się ręcznie lub automatycznie. Ręczny nastrzyk można wykonać za pomocą specjalnej strzykawki.

Automatyczne nastrzyki wykonuje się z użyciem autodozownika lub też autodozownika typu headspace. Pierwszy typ autodozownika to urządzenie, w którym wstawia się fiolki z analizowanymi mieszaninami w odpowiednich miejscach na tzw. karuzeli lub taśmociągu a specjalny manipulator pobiera do strzykawki odpowiednią objętość analizowanej próbki i nastrzykuje ją do aparatu.

W przypadku autodozownika typu headspace do analizy pobierana jest próbka par z nad powierzchni analizowanej substancji. Aby zachować powtarzalność wyników, próbkę termostatuje się w zamkniętej fiołce w ustalonej, określonej temperaturze przez ustalony, określony czas. W przypadku tego rodzaju dozownika aparaty są często pozbawione odparowywacza, gdyż nastrzykiwana próbka jest już od razu w formie gazowej.

Systemy do analizy fazy nadpowierzchniowej dzielą się na dwie grupy: statyczne (głównie wykorzystywane w analizach ilościowych) i dynamiczne (przede wszystkim stosowane w badaniach kinetycznych). Z systemu dozownika typu headspace określona objętość gazu podawana jest za pomocą gazu nośnego bezpośrednio do chromatografu gazowego poprzez linię transferową, bez konieczności stosowania strzykawek.

Dozowniki typu headspace wykorzystuje się np. w laboratoryjnych analizach etanolu we krwi, analizie zawartości benzenu i toluenu w woskach węglowodorowych.

Najważniejszą częścią układu nastrzykowego jest miejsce, do którego trafia próbka po pobraniu jej przez autodozownik lub strzykawkę. Wyróżnia się następujące układy nastrzykowe:

- dozownik typu split - nastrzyknięta próba trafia do specjalnego rozdzielacza, w którym tylko ściśle ustalona część nastrzyku jest kierowana do odparowywacza, zaś reszta trafia do tzw. martwej pętli; system ten gwarantuje, że do kolumny dostaje się zawsze powtarzalna ilość próbki,
- dozownik on-column - cała próbka trafia od razu na kolumnę.

Aby uzyskać dobry rozdział mieszaniny powinno się dozować jak najmniejsze ilości próbek.

Dozownik split umożliwia pomniejszenie ładunku poprzez ustawienie dużych stosunków podziału (np. 50:1, 100:1 lub 500:1, czyli zostaje odrzucone, odpowiednio 50, 100 lub 500, a jedna część próbki trafia do kolumny).

Dozownik on-column stosuje się zwykle w przypadku gdy badana próbka jest niestabilna termicznie, przez co mogłaby ulec rozkładowi w temperaturze dozownika typu split. Aby pomniejszyć ilość zadozowanej próbki, bardzo mocno się ją rozcieńcza.

Piec – piecyk chromatografu z dozownikiem i kolumną kapilarną. Piec w chromatografie gazowym to odizolowany od otoczenia i wysokowydajny grzejnik z bardzo dokładną kontrolą temperatury. Wewnątrz pieca umieszczona jest zwinięta w pętlę kolumna. Piecyk, aby zapewnić możliwość szybkiej zmiany temperatury w czasie, posiadają zwykle wymuszony obieg powietrza. W większości współczesnych chromatografów istnieje możliwość liniowej zmiany temperatury w czasie pomiaru, co pozwala na wykonywanie analiz w tzw. gradiencie, co zwykle ją przyspiesza. Czasami jednak analizy wykonuje się w tzw. izotermie czyli stałej, ściśle określonej temperaturze.

Kolumna – stosuje się trzy podstawowe rodzaje kolumn:

- Tradycyjne kolumny z wypełnieniem stałym - są to kolumny o długości 1-5 m i średnicy wewnętrznej ok. 2-3 mm, wykonywane ze specjalnych stopów metali kolorowych. Wypełnia się je substancjami porowatymi takimi jak mika,

pokruszona cegła, modyfikowana chemicznie ziemia krzemkowa, rozmaite kserożele. Rozdzielanie analizowanych substancji odbywa się w nich na granicy gaz-ciało stałe (adsorpcja).

- Tradycyjne kolumny z wypełnieniem stało-ciekłym - są to kolumny o podobnej długości i średnicy jak kolumny do wypełnienia stałego. Wypełnia się je specjalnymi porowatymi kserożelami (zwykle silikażelami lub ziemiemi krzemkowymi), tu zwanymi nośnikami fazy ciekłej. Powierzchnia ziaren nośnika jest pokrywana warstwą (filmem) wysokowrzącej cieczy o wysokiej lepkości i odpowiedniej polarności, zależnej od polarności składników analizowanej mieszaniny. Rozdzielanie analizowanych substancji odbywa się na granicy gaz-ciecz (absorpcja).
- Kolumny kapilarne - są to zazwyczaj kolumny o długości od 5 do 100 m i średnicy wewnętrznej 0,10-0,53 mm. Są one wykonywane ze stopionej krzemionki lub metali. Wypełnia się je roztworami polimerów lub innych nielotnych substancji ciekłych o wysokiej lepkości i polarności zależnej od rodzaju związków, które mają być rozdzielane. Roztwory te, po odparowaniu, pozostawiają na ściankach kolumny cienki film, który w warunkach analizy jest bardzo lepka cieczą o grubości 0,10-5 mikrometrów. Rozdzielanie analizowanych substancji odbywa się w nich na granicy gaz-ciecz. Najczęściej stosowanymi polimerami w tego rodzaju kolumnach są modyfikowane chemicznie polisiloksany lub modyfikowane chemicznie polietylenoglikole o wysokiej masie cząsteczkowej. Fazy stacjonarne mogą być chemicznie związane z powierzchnią kapilary, co korzystnie wpływa na trwałość kolumny, np. względem rozpuszczalników.

Detektor w chromatografii gazowej mierzy stężenie wypływających związków w gazie nośnym. Idealny detektor powinien być wrażliwy tylko na samo stężenie niezależnie od struktury chemicznej analizowanego związku. W praktyce jednak detektory mają różną czułość na różne związki chemiczne, co wymaga ich kalibrowania i ustalania tzw. współczynników odpowiedzi dla każdego związku chemicznego osobno, o ile chce się dokładnie określać procentowe udziały związków chemicznych w analizowanej próbce. Rodzaje detektorów:

- Detektory uniwersalne:
 - Detektor termokonduktometryczny (TCD) - w którym pomiar stężenia zasada się na zmianach przewodnictwa elektrycznego wynikającego ze zmian przewodnictwa cieplnego atmosfery wokół termoelementu (chłodzenie rozgrzanego termoelementu) ze zmianą stężenia "obcego związku" chemicznego w gazie nośnym. Jego czułość zależy od stosowanego gazu nośnego, a dokładnie od różnicy przewodnictwa cieplnego gazu nośnego i składników próbki. Pozwala na detekcję zarówno związków organicznych, jak i nieorganicznych (np. woda, gazy takie jak tlen, azot, argon itp).
 - Detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) - jest jednym z najczęściej stosowanych detektorów w chromatografii gazowej. Jego działanie polega na jonizacji (rozkład na jony) cząsteczek w płomieniu oraz rejestracji zmian potencjału. Podstawowym elementem tego detektora jest płomień (najczęściej wodorowo - powietrzny, wodorowo-tlenowy), płomień otacza elektroda zbiorcza. Gdy przez detektor przepływa sam gaz nośny, między tą elektrodą i elektrodą polaryzującą przepływa niewielki prąd,

rejestrwany przez elektrometr i rejestrator jako linia podstawowa. W momencie, gdy do detektora dociera oznaczana substancja organiczna, ulega ona spaleni, a powstające jony powodują wzrost natężenia prądu między elektrodami. Ta zmiana jest rejestrowana jako sygnał pomiarowy. FID jest jednym z najczulszych detektorów uniwersalnych. Wykrywa niemal wszystkie związki organiczne (wyjątki: formaldehyd, kwas mrówkowy), przy czym wielkość sygnału jest zależna do liczby cząsteczek analizowanego związku w płomieniu i od liczby atomów węgla w jego cząsteczkach. Sygnał jest w przybliżeniu proporcjonalny do iloczynu liczby cząsteczek przez liczbę atomów węgla (zależy ponadto od rodzaju heteroatomów).

- Detektor masowy - jest specyficznym rodzajem spektrometru masowego. Tego rodzaju detektor nie pozwala na dokładny pomiar stężeń związków w mieszaninie, ale za to umożliwia jednoczesną identyfikację chemicznej struktury tych związków (niekiedy jednoznaczna).
- Detektory specyficzne:
 - Detektor płomieniowo-fotometryczny (FPD) – wykorzystujący zjawisko chemiluminescencji, zwykle stosowany do wykrywania śladów związków siarko organicznych.
 - Detektor wychwytu elektronów (ECD) – którego działanie polega na pomiarze gwałtownego spadku natężenia prądu płynącego w komorze jonizacyjnej (której elementem jonizującym jest zwykle izotop niklu Ni^{63}), po wprowadzeniu do niej substancji o dużym powinowactwie elektronowym. Stosowany do wykrywania śladowych ilości chlorowcopochodnych.
 - Detektor azotowo-fosforowy (lub termojonowy; NPD) – bezpłomieniowy detektor stosowany do wykrywania śladowych ilości związków organicznych zawierających azot lub fosfor. Jony tych pierwiastków generowane są w plazmie w wyniku katalitycznego działania metali alkalicznych.
 - Detektor fotojonizacyjny (PID) – działanie polega na bombardowaniu eluatu z kolumny fotonami o wysokiej energii emitowanymi przez lampę UV. Jonizowane są związki o potencjale jonizacyjnym nie przekraczającym energii fotonów. Powstające jony przyciągane są przez elektrodę, mierzone a następnie wytwarzany jest sygnał.
 - Detektor pulsacyjno-wyładowczy (VICI PDD) – jako źródło jonizacji wykorzystuje stałe, niskonapięciowe, pulsacyjne wyładowania prądu stałego w helu.
 - Detektor olfaktometryczny (metoda GC-O) – eluaty są oceniane sensorycznie, przez zespół ludzi, odgrywających rolę bardzo czułego detektora selektywnego.
 - Biodetektory EAG – czułki owadów jako bardzo specyficzne detektory feromonów (zob. elektroantenografia).

Rejestrator – niegdyś jako rejestratory stosowano analogowe urządzenia pisakowe, czasami zaopatrzone w integrator, które po prostu "rysowały" zmiany napięcia elektrycznego generowanego przez detektor. Wykresy te nazywa się tradycyjnie chromatogramami. Chromatogramy przyjmują zwykle kształt serii ostrych pików,

których wysokość odpowiada chwilowemu stężeniu wychodzącego z kolumny związku chemicznego, a powierzchnię pola pod pikiem można przeliczyć na całkowite stężenie danego związku chemicznego w całej analizowanej próbce. Współcześnie jako rejestratory stosuje się komputery PC (niekiedy zaopatrzone w odpowiednią kartę) oraz oprogramowanie umożliwiające zarówno sterowanie parametrami pracy całego aparatu jak i automatyczne gromadzenie oraz analizowanie chromatogramów. Oprogramowanie takie metodami numerycznymi, poprzez wyznaczenie pochodnej określa maksimum pików (czas retencji) oraz początek i koniec pików, następnie przez całkowanie w granicach początku i końca pików, oblicza powierzchnię pola. Najczęściej komputer, karta i oprogramowanie są dostarczane przez producenta aparatu, choć możliwy jest też zakup oprogramowania i kart od niezależnych producentów.

3. METODY SPRZĘŻONE W CHROMATOGRAFII GAZOWEJ

Sprzężenie chromatografii gazowej z innymi metodami, np. spektrometrią masową lub spektrofotometrią w podczerwieni, znacznie rozszerza możliwości identyfikacji rozdzielanych składników badanej próbki. Poniżej zostaną omówione najbardziej popularne układy.

3.1. CHROMATOGRAFIA GAZOWA – SPEKTROMETRIA MAS (GC/MS)

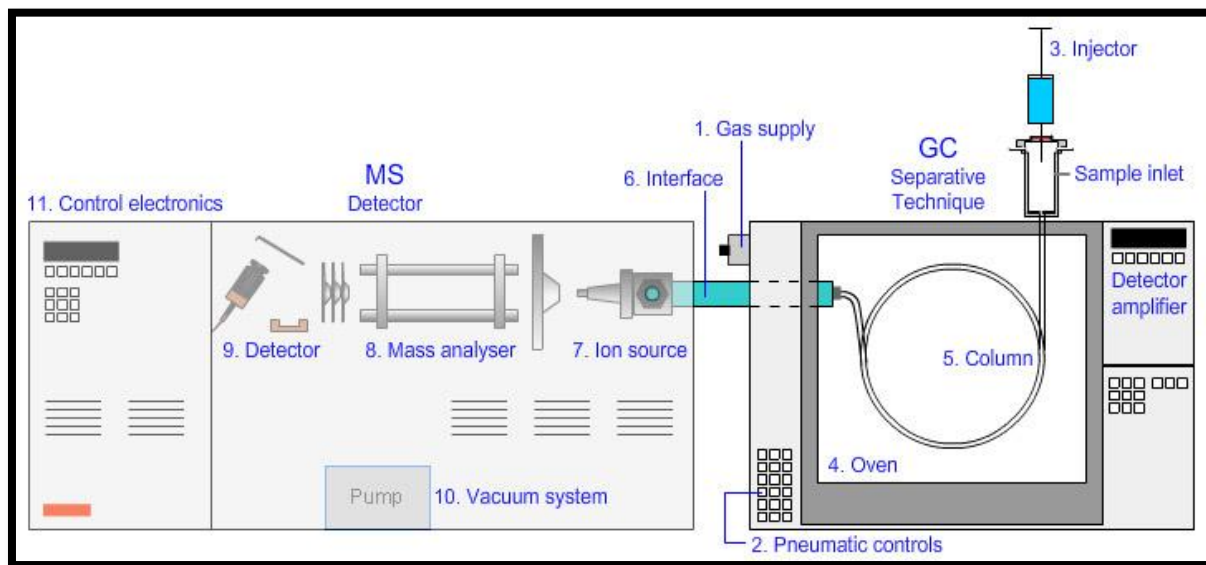
Spektrometria mas (MS, z ang. mass spectrometry) – technika analityczna zaliczana do metod spektroskopowych, której podstawą jest pomiar stosunku masy do ładunku elektrycznego danego jonu. Współcześnie istnieje wiele odmian tej techniki, z których każda ma inne zastosowanie i wymaga stosowania aparatów o innej konstrukcji. Wszystkie te techniki są jednak oparte na jonizacji cząsteczek lub atomów, a następnie detekcji liczby jonów w funkcji ich stosunku masy do ładunku (m/z). Wyniki działania spektrometru mas są przedstawiane w postaci tzw. widma masowego. Spektrometria mas służy do:

- identyfikacji związków chemicznych i ich mieszanin;
- ustalania struktury związków chemicznych;
- ustalania ich składu pierwiastkowego;
- ustalania składu izotopowego analizowanych substancji, co m.in. umożliwia określenie ich źródła pochodzenia;
- precyzyjnego ustalania składu złożonych mieszanin związków o dużych masach molowych w proteomice, metabolomice, badaniach materiałowych i chemii polimerów.

Niezależnie od konstrukcji i przeznaczenia, we wszystkich spektrometrach mas występują następujące elementy:

- źródło jonów (jonizator) – urządzenie, w którym następuje jonizacja cząsteczek przy użyciu różnorodnych technik, z których część prowadzi do pęknięcia wiązań chemicznych, na skutek czego dochodzi do ich podziału na mniejsze fragmenty. Inne techniki powodują tylko naładowanie cząsteczek bez ich fragmentacji,
- analizator – w którym wcześniej powstałe jony ulegają rozdziałowi na podstawie stosunku ich masy do ładunku.
- detektor – urządzenie "zliczające" jony napływające z analizatora.

Przykładowy schemat ideowy działania układu GC/MS przedstawiono poniżej:



W analizach mających na celu identyfikację substancji zwykle ma się do czynienia z mieszaninami związków chemicznych. Identyfikacja wielu związków chemicznych znajdujących się w jednej próbce jest zwykle niemożliwa, jeśli stosuje się tylko spektrometr mas. Problem ten można rozwiązać, łącząc spektrometrię mas z różnymi technikami rozdzielenia substancji, zwykle z chromatografią. Metodami najczęściej stosowanymi w połączeniu ze spektrometrią mas są chromatografia gazowa (GC).

Chromatograf rozdziela analizowaną próbkę na pojedyncze związki chemiczne, które są kolejno kierowane do spektrometru mas celem ich jednoznacznej identyfikacji. Technika ta określana skrótem GC/MS jest powszechnie stosowana w przemyśle chemicznym i spożywczym, do analizy zanieczyszczeń środowiska, w badaniach biochemicznych, toksykologii, w badaniu próbek moczu i krwi sportowców w ramach testów antidopingowych.

Podczas analizy mieszanin, z chromatografu wydostają się kolejne, rozdzielone substancje. Spektrometr nie analizuje całej mieszaniny w jednym momencie, tylko kolejno poszczególne związki chemiczne. Oprócz informacji o masach i wzorze fragmentacji substancji podawanych przez spektrometr mas otrzymujemy informację o czasie retencji związków na kolumnie chromatografu. Podczas analiz można mieć do czynienia z tak złożonymi mieszaninami, że w jednym momencie z chromatografu wychodzić będzie wiele związków chemicznych. W takich sytuacjach można użyć tandemowego spektrometru mas połączonego z chromatografem. W przypadku mniej złożonych mieszanin można zamiast chromatografii zastosować rozdział związków w pierwszym analizatorze tandemowego spektrometru mas.

3.2. PIROLIZA SPRZEŻONA Z CHROMATOGRAFIĄ GAZOWĄ I SPEKTROMETRIĄ MAS (Py-GC/MS)

Pirolityczna chromatografia gazowa (do związków trudno lotnych: np. polimery) polega na częściowym lub całkowitym rozkładzie próbki z utworzeniem lotnych produktów rozkładu, które z kolei są rozdzielane metodą chromatografii gazowej. Pirolizer połączony jest z dozownikiem, bądź zastępuje dozownik. Rozkład zachodzi w przepływającym gazie nośnym, a produkty rozpadu są bezpośrednio wprowadzane na kolumnę. Otrzymany chromatogram nazywany jest pirogramem (charakterystyczny dla danej próbki, umożliwia to identyfikację nieznaną próbek przez porównanie z pirogramami standardowymi wykonanymi w tych samych warunkach).

Wyróżniamy poszczególne rodzaje pirolizerów:

- piecowe – ogrzewanie elementarne;
- pirolizery z ogrzewaniem oporowym lub indukcyjnym;
- pirolizery laserowe.

Dozownik próbki to najczęściej cewka indukcyjna, element grzewczy jest z materiału ferromagnetycznego.

Pirolityczna chromatografia gazowa umożliwia: badanie mechanizmów reakcji pirolizy substancji, analizę nieznaną substancji poprzez produkty jej pirolizy. Identyfikacja i analiza ilościowa nielotnych substancji metodą pirolityczną jest możliwa, gdy: fragmenty powstające w reakcji pirolizy są charakterystyczne dla danego związku, gdy reakcja pirolizy jest odtwarzalna, gdy proces pirolizy jest szybki i łatwy do przeprowadzenia.

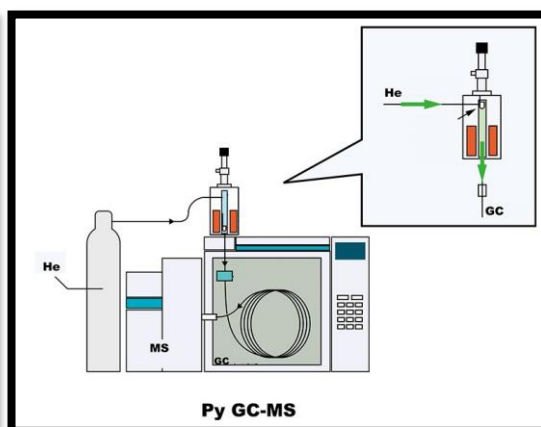
W metodzie Py-GC/MS pierwszym etapem jest proces pirolizy, w którym pod wpływem wysokiej temperatury złożone związki chemiczne, ulegają rozkładowi do prostszych substancji lotnych. W drugim etapie związki te są rozdzielane w kolumnie chromatograficznej i identyfikowane w spektrometrze mas.

W przypadku braku pirolizera rozkład badanej substancji przeprowadza się np. w laboratoryjnym, oporowym piecu rurowym z możliwością sterowania atmosferą. Podstawowym elementem układu jest reaktor w postaci wymiennej rury kwarcowej, w której umieszczana jest próbka i w której prowadzi się jej termiczny rozkład. Wprowadzanie próbki do reaktora odbywa się poprzez specjalny port pozwalający na umieszczenie próbki w ogrzewanej części reaktora, przy jednoczesnym przepłykiwaniu jego wnętrza strumieniem gazu nośnego (sterowanie atmosferą pieca). U wylotu reaktora znajduje się układ odpowiedzialny za adsorpcję związków lotnych, złożony z kolumn z adsorbentem.

Przykładowy schemat ideowy działania układu Py-GC/MS z piecem przedstawiono poniżej:



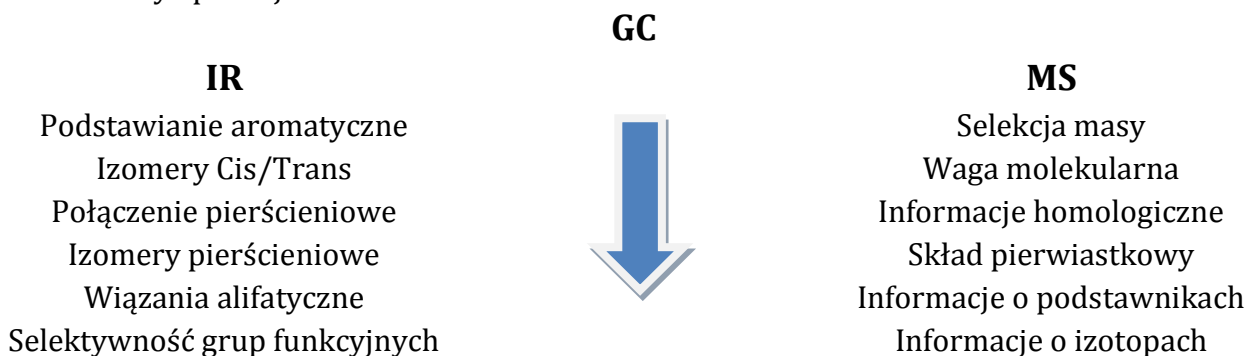
Przykładowy schemat ideowy działania układu Py-GC/MS z pirolizerem przedstawiono poniżej:



3.3. CHROMATOGRAFIA GAZOWA – SPEKTROFOTOMETRIA W PODCZERWIENI (GC/IR)

Chromatografia gazowa z detekcją IR (GC/IR) umożliwia identyfikację specyficznych izomerów syntetycznych np. narkotyków w materiałach o złożonym składzie jak np. materiał roślinny. Technika GC/IR oferuje skuteczne narzędzie rozdzielania i identyfikacji substancji. Próbki są namaczane w małej ilości rozpuszczalnika takiego jak metanol. Po takim "przemyciu" kropla roztworu jest zasysana do strzykawki GC. Próbki proszkowe są rozpuszczane bezpośrednio i zaciągane do strzykawki. W przeciwieństwie do bardziej czułej metody GC/MS, w technice GC/IR próbka pozostaje nienaruszona (nie jest fragmentowana) w związku z czym można uzyskać informacje o izomerach i stereochemii. Taki układ może być też połączony z pirolizerem (Py-GC/IR).

Zalety aplikacji:

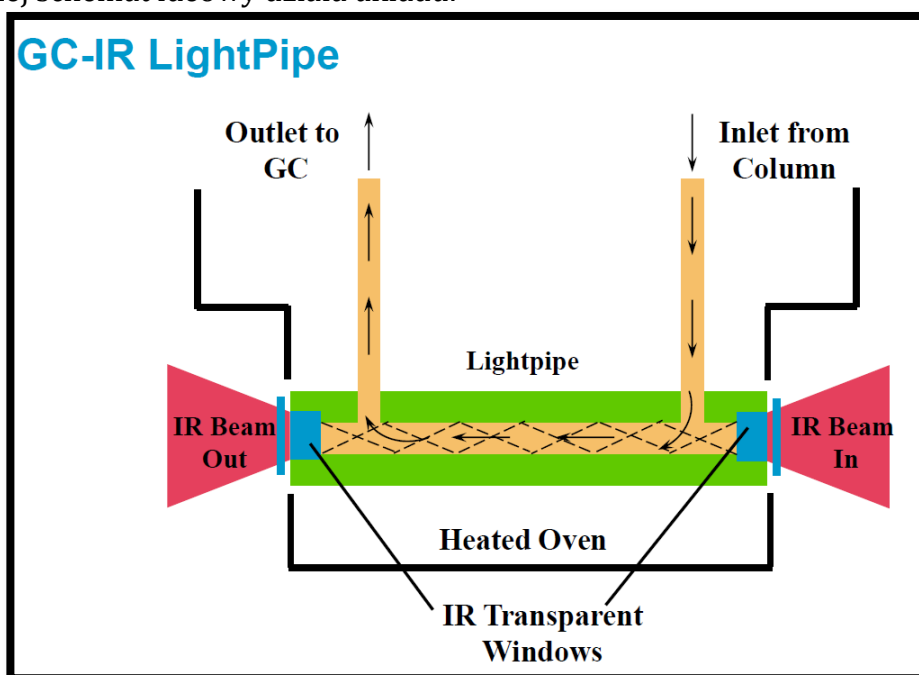


DUŻE PRAWDOPODOBIENSTWO IDENTYFIKACJI

Segmenty sprzężenia:

- chromatograf gazowy;
- optyka interfejsu;
- spektrometr IR/FTIR;
- rejestrator danych (może być połączony np. z detektorem MS).

Poniżej schemat ideowy działa układu:

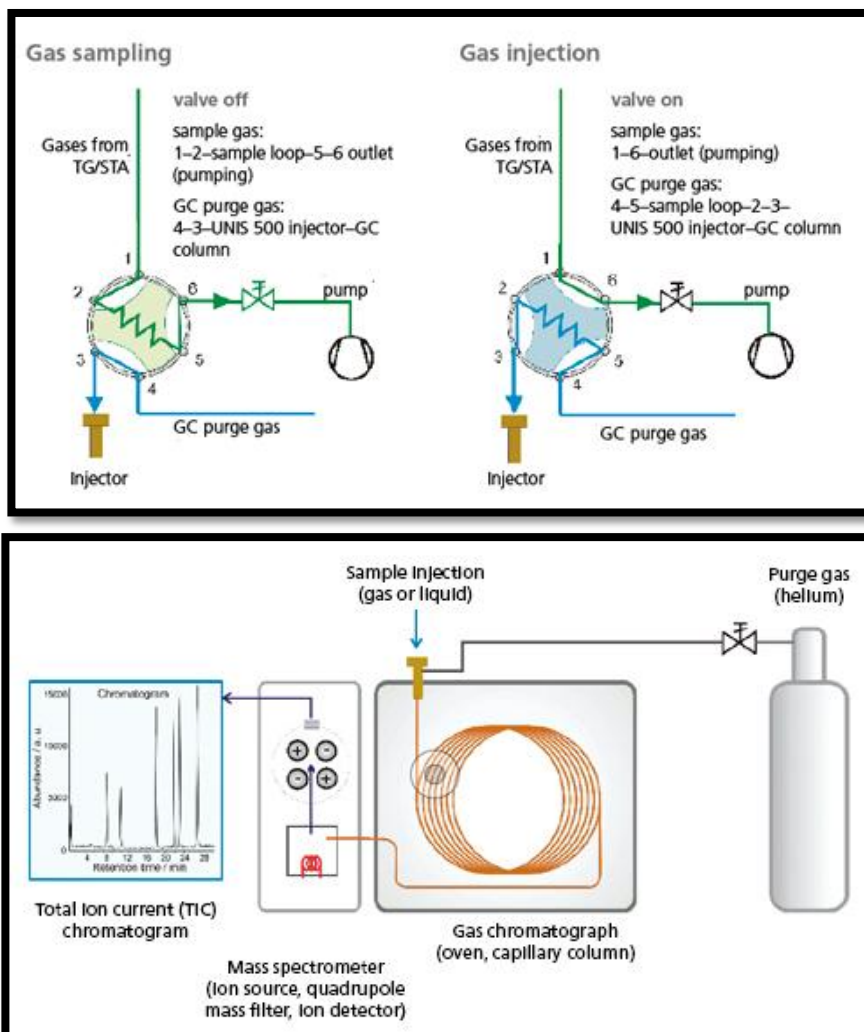


3.4. SPRZĘŻENIE TG/STA-GC-MS

Separacja gazów w kolumnie chromatograficznej zajmuje określoną ilość czasu – jest to tzw. czas retencji, który zależy między innymi od temperatury, szybkości gazu nośnego, badanego materiału oraz długości i wypełnienia kolumny. Wspomniany czas analizy chromatograficznej jest o wiele dłuższy niż czas analizy termogravimetrycznej. Stanowi to niewątpliwe utrudnienie w sprzężeniu tych dwóch technik badawczych. Sprzężenie TG-GC-MS eliminujące ww. ograniczenia, polegające na opracowaniu specjalnego systemu dozowania gazów za pomocą podgrzewanego, automatycznego systemu zaworów dozujących gazy w krótkich interwałach czasowych. W konsekwencji otrzymujemy quasi-ciągły tryb pracy.

Głównym zadaniem sprzężenia TG-GC-MS jest rozdział i w konsekwencji identyfikacja organicznych składników gazowych wydzielających się z próbki analizowanej w termowadze. Najczęstsze zastosowania takiego układu to badanie produktów gazowych powstałych w wyniku takich procesów jak: piroliza biomasy, materiały węglowe, paliwa odnawialne czy inne substancje organiczne. Główną zaletą jest wysoka czułość i efektywność identyfikacji produktów gazowych. Dzięki temu metoda ta posiada również szerokie zastosowanie w przypadku analizy śladowych ilości dodatków, stabilizatorów czy ulepszczy w żywności, farmaceutykach czy kosmetykach.

Schemat ideowy działania układu przedstawiono poniżej:



4. LITERATURA

- [1] Danikiewicz W.: Zaawansowane metody ustalania budowy związków organicznych, Wykłady Instytutu Chemii Organicznej PAN, Warszawa 2013.
- [2] Drożdż B., Spektroskopia masowa, Materiały do ćwiczeń Uniwersytetu Jagiellońskiego, Collegium Medicum, Katedra Chemii Organicznej, Kraków 2011.
- [3] Dungan, R. S.; Reeves, J. B.: Pyrolysis of foundry sand resins: a determination of organic products by mass spectro-metry. *J. Environ. Sci. Health*, 40 (2005) 1557-1567.
- [4] <http://www.agilent.com> - materiały i ulotki informacyjne.
- [5] <http://www.thermoscientific.com> - materiały i ulotki informacyjne.
- [6] <https://www.netzsch-thermal-analysis.com> - materiały i ulotki informacyjne.
- [7] Kubecki M., Holtzer M., Żymankowska-Kumon S.: Investigations of the temperature influence on formation of compounds from the BTEX group during the thermal decomposition of furan resin. *Archives of Foundry Engineering* 2013 vol. 13 iss. 2, s. 85-90.
- [8] Lytle, C. A., Bertsch, W., McKinley M. D.: Determination of thermal decomposition products from a phenolic urethane resin by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *J. High Resolution Chromatogr.* 21 (1998) 128-132.
- [9] Milczarek J.M., Dziadosz M., Zięba-Palus J.: Way to distinguish car paint traces based on epoxy layers analysis by pyrolysis – gas chromatography – mass spectrometry (Py-GC/MS). *Chemical Analysis*, 2009, Vol. 54, 173-185.
- [10] Milczarek J.M., Zieba-Palus J., Piechowicz M.: Development of computer application for identification and comparison of car paint samples analysed by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC/MS). *Chemicke Listy*, 2008, Vol. 102, 8, 619–630.
- [11] Sawoszczuk T.: Metodyka przyspieszonego postarzenia papieru w układach zamkniętych. Lotne produkty degradacji, Praca doktorska, Uniwersytet Jagielloński, promotor: Barański A., Kraków 2009.
- [12] Szymański Ł., Żymankowska-Kumon S.: Chromatographic analysis in foundry processes. *Archives of Foundry Engineering* 2013, vol. 13(spec. iss. 3), 167-170.
- [13] Witkiewicz Z., Hepter J.: *Chromatografia gazowa*. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 2009.
- [14] Zięba-Palus J., Milczarek J.M., Kościelniak P.: Application of Infrared Spectroscopy and Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry to the Analysis of Automobile Paint Samples. *Chemical Analysis*, 2008, Vol. 53, 109-121.
- [15] Zięba-Palus J., Zadora G., Milczarek J.M.: Differentiation and evaluation of evidence value of styrene acrylic urethane topcoat car paints analysed by pyrolysis-gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2008, Vol. 1179, 47-58.
- [16] Żymankowska-Kumon S.: The BTEX emission from moulding sands with furan resin dependence on the VOC content and loss on ignition. *Metalurgija* 54/4 (2015) 607-610.
- [17] Żymankowska-Kumon S.: Zastosowanie chromatografii gazowej w pirolizie spoiw odlewniczych. *Archives of Foundry Engineering* 14/4 (2014) 149-152.

5. INSTRUKCJA DO ĆWICZENIA:

5.1. Temat ćwiczenia: Metody sprzężone w inżynierii odlewniczej.

5.2. Cel ćwiczenia: Chromatograficzne oznaczenie wybranych substancji organicznych i nieorganicznych.

5.3. Aparatura i sprzęt laboratoryjny

- jednokanałowy chromatograf gazowy Focus GC sprzężony ze spektrometrem mas firmy Thermo Scientific i pirolizerem firmy CDS Analytical (Py-GC/MS);
- sonda spiralna/wstążkowa do pirolizera oraz mikrorurki kwarcowe do dozowania próbek,
- mikroubijak do próbek

5.4. Odczynniki i materiały do badań

- wata kwarcowa,
- próbki do badań przygotowane na pierwszych zajęciach laboratoryjnych.

5.5. Wykonanie ćwiczenia

1. Przygotowanie próbek do badań (zadanie do mikrorurek kwarcowych, naważka 1 mg/μl).
2. Umieszczenie przygotowanego pakietu (próbka-mikrorurka kwarcowa) w sondzie badawczej.
3. Umieszczenie sondy z próbką w pirolizerze, przedmuchiwanie układu gazem obojętnym (Hel).
4. Przygotowanie pomiaru w układzie Py-GC/MS.
5. Pomiar i interpretacja uzyskanych wyników.

Tabela zidentyfikowanych związków (+ osobno widmo chromatograficzne)

Zidentyfikowany związek	Czas retencji R _T [min]	Pole powierzchni	Udział [%]
.....			
.....			
.....			

5.6. Opracowanie sprawozdania

Imię i Nazwisko Rok Kierunek	TEMAT ĆWICZENIA	Data wykonania:
		Zaliczenie:

- wstęp teoretyczny;
- cel ćwiczenia;
- wykonanie ćwiczenia;
- stosowana aparatura;
- metodyka oznaczeń (warunki pirolizera i układu GC/MS);
- wyniki (widmo chromatograficzne/masowe dla wybranych związków + tabela);
- wnioski.