

Franky Puype^{1,3}, Jiří Samsoněk¹

Desorpcja termiczna – rozwojowa metoda chemii analitycznej tworzyw sztucznych i gumy*

Desorpcja termiczna jest to technika pobierania próbek, wykorzystująca ciepło w celu zwiększenia lotności analizowanych substancji w taki sposób, że mogą być usuwane ze stałej osnowy (tworzywa sztuczne, drewno, tekstyliów, wyciągów, piany, włosów, żelu, farby itp.). Umożliwia ona analizę prawie wszystkich rodzajów materiałów na poziomie śladowym, bez wstępnej obróbki próbek. W artykule opisano krótko analityczne podejście do badania wielu materiałów z tworzyw sztucznych / gumy za pomocą desorpcji termicznej z chromatografią gazową połączoną ze spektrometrią masową (TD-GC-MS).

Opisano dostępne systemy: bezpośrednią desorpcję termiczną, przekierowaną desorpcję termiczną (zimna pułapka), komorę emisyjną TD-GC-MS, analizę gazów wydzielonych (EGA), a także ich potencjalną przydatność, szczególnie dla przemysłu motoryzacyjnego, jak wykrywanie dodatków w tworzywach sztucznych i gumie, lotnych związków organicznych (VOC / SVOC), analizę defektów, ciekłe nastrzyki / ekstrakty / płukanki.

Słowa kluczowe: desorpcja termiczna, technologia próbkowania, desorpcja termiczna z chromatografią gazową połączona ze spektrometrią masową, analiza tworzyw sztucznych i gumy.

Thermal desorption – progressive way of analytical chemistry on plastics and rubbers

Thermal desorption is defined as a sampling technology that utilizes heat to increase the volatility of analytes such that they can be removed (separated) from the solid matrix (plastics, wood, textile, extracts, foam, hair, gel, paint, etc.). Thermal desorption allows analysis of almost all sorts of materials including insoluble materials and complex materials at trace levels without any pretreatment of samples. This paper describes briefly the analytical approach of analyzing a broad range of plastic/rubber materials with thermal desorption gas chromatography coupled with mass spectrometry (TD-GC-MS).

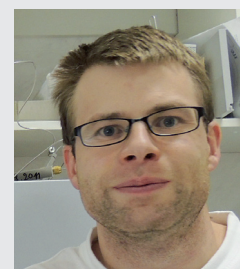
In the paper were described available systems: direct thermal desorption, refocusing thermal desorption (cold trap), emission chamber-TD-GC-MS, Evolved-Gas-Analysis (EGA), as well as potential applications for automotive industry: additives from plastic material and rubber, volatile organic compounds (VOC/SVOC), defect analysis, liquid injections/extracts/washes.

Keywords: thermal desorption, sampling technology, thermal desorption gas chromatography coupled with mass spectrometry, analysis of plastics and rubbers.

*Tłumaczenie przedruku z *Chem. Listy*, 2009, 103, 82–85.

¹Institute for Testing and Certification
- Zlin, Trída T. Bati 299, CZ-764 21 Zlin-louky,
Republika Czeska
²e-mail: fpuype@itczlin.cz

Franky Puype graduated as a bachelor in science at the Katholieke Hogeschool Brugge-Oostende (Belgium) in Chemistry – Environmental Sciences with additional education as environmental coordinator type B. At this moment working at the Institute for Testing and Certification (Zlin) as analytical specialist using a broad range of analytical tools mainly hyphenated to mass spectrometry. The main field of development was the fully exploitation of possibilities with direct inlet, thermal desorption and analytical pyrolysis in order to support the polymer industry. Recently, the set-up of an analytical division of plasma spectrometry and speciation analysis by ICP-MS detection was realized by his input and method development. As a highlight, together with Jiri Samsoněk, they were the first to report the ever presence of brominated flame retardant contamination in food contact material on the European market. Beside the analytical work, Franky Puype is active as an expert for the ISO, CEN and UNMZ concerning nanotechnology (methods and measurements); toy safety (chemical properties) and the quality of indoor air.



Jiří Samsoněk studied polymer technology and polymer processing at high school in Zlin. He was graduated at Brno University of Technology at department of analytical chemistry and environmental technology. Master thesis was aimed on optimisation of dehydration of primary neutralisation sludge from industrial distillery. Ph.D thesis was aimed on stabilization/solidification of toxic wastes by means of thermoplastic binders. Since 1999 he is been working for Institute for testing and certification, Inc., firstly as AAS specialist, then since 2001 as a head of analytical department. 11 years of experience with broad range of analytical techniques lead to many publications in the fields of X-ray spectroscopy, FTIR spectroscopy, GC-MS, TD-GC-MS and many more. Since 2012 head of the testing laboratories in Institute for Testing and Certification, Inc., comprising five labs: analytical chemistry, laboratory of physical and mechanical testing, laboratory of construction products, laboratory of textile and laboratory of leather products. Member of committee of Czech Society of Industrial Chemistry – Rubber Section.



1. Wstęp

Desorpcja termiczna (*thermal desorption*, TD) jest rozwijającą się w ostatnich latach techniką próbkowania. Główne jej zastosowania obejmują przemysł samochodowy i budowlany oraz sektor ochrony środowiska.

Ten rozwój biegnie równocześnie ze skargami dotyczącymi nieprzyjemnych zapachów i emisji lotnych związków organicznych z materiałów z tworzyw sztucznych / gumy, co powoduje poważny problem z jakością powietrza wewnątrz pomieszczeń. W artykule opisano krótko badanie materiałów z tworzyw sztucznych / gumy metodą chromatografii gazowej z desorpcją termiczną połączoną ze spektrometrią masową (TD-GC-MS).

Desorpcja termiczna jest definiowana jako technika pobierania próbek, która wykorzystuje ciepło w celu zwiększenia lotności analizowanych substancji w taki sposób, że mogą być usuwane (oddzielone) ze stałej osnowy (tworzywa sztuczne, drewna, tekstyliów, ekstraktów, piany, włosów, żelu, farby itp.). Desorpcja termiczna umożliwia analizę prawie wszystkich rodzajów substancji, w tym materiałów nierozpuszczalnych i materiałów złożonych, na poziomie śladowym, bez wstępnej obróbki próbek.

TD-GC-MS jest stosowana w wielu aplikacjach dzięki swym licznym zaletom w porównaniu z konwencjonalnymi sposobami przygotowywania próbek opartych na rozpuszczalnikach, takimi jak ekstrakcja rozpuszczalnikami, wymiana rozpuszczalników i destylacja z parą wodną. Zaletami desorpcji termicznej są:

- 1000-krotna poprawa czułości, ponieważ nie wymaga rozpuszczalnika, który rozcieńcza interesującą nas analizowaną substancję. Do poszukiwania związków ultra-śladowych jest potrzebna wysoka czułość metody.
- Automatyzacja: opary lub materiały testowe są zbierane / odważane do próbek lub tygielków i bezpośrednio wprowadzane do urządzenia desorpcji termicznej.
- Nie jest wymagane dodatkowe przygotowanie próbki. To oszczędność czasu i kosztów. Konwen-

cjonalne metody analityczne, takie jak chromatografia gazowa, chromatografia cienkowarstwowa (TLC) i chromatografia cieczowa (HPLC), wymagają czasochłonnej ekstrakcji w fazie ciekłej.

- Zanieczyszczenie próbki jest prawie niemożliwe ze względu na zredukowanie ręcznego przygotowania.
- Występuje wysoka selektywność, bez zakłóceń, np. pochodzących od wody.
- Na chromatogramach nie występują niepożądane piki pochodzące od rozpuszczalnika. Dane chromatograficzne pochodzą jedynie od samej próbki.
- Rury adsorbentowe są wielokrotnego użytku, zużycie rozpuszczalników ogranicza się do minimum. Eliminuje to kwestie związane z zagrożeniem dla zdrowia, skażeniem środowiska i bezpieczeństwem prac.

Istnieją dwie podstawowe możliwości pobierania próbek. W pierwszej próbka jest bezpośrednio desorbowana tam, gdzie została umieszczona, w probówce lub tygielku stosowanym w TD-GC-MS. Drugą możliwością jest oczyszczanie i przechwytywanie powietrza lub oparów ze stałej próbki na sorbentach, a następnie analiza TD-GC-MS.

Proces oczyszczania i przechwytywania odbywa się głównie w trybie off-line (technika komory emisyjnej i pomiar jakości powietrza na miejscu). Proces przechwytywania on-line jest praktycznie realizowany poprzez ponowne ustawianie urządzenia do desorpcji termicznej (rozdział 2.2). Sorbent musi być dobrany odpowiednio do analizowanej substancji. Na rynku jest dostępnych wiele sorbentów, takich jak sorbenty węglowe (*carbotrap*) i adsorbenty polimerowe (TENAX TA). Odpowiednio do aplikacji mogą one być stosowane jako połączenie mieszane (TENAX GR). Wszystkie te sorbenty mają małe powinowactwo do wody i metanolu.

Zakres desorpcji termicznej substancji różni się od bardzo lotnych (t. wrz. 0 °C) aż do „ciężkich” z klasy półlotnych (t. wrz. 400 °C, m. mol. ok. 1000 g/mol). Zastosowanie temperatury wyższej niż 400 °C prowadzi do pękania wiązań C–C. Nie jest to korzystne z powodu procesu pirolizy analizowanej substancji i samej osnowy polimerowej.

2. Dostępne systemy

Poniżej przedstawiono dostępne obecnie systemy desorpcji termicznej. Są one podzielone według techniki wstrzykiwania badanej próbki: bezpośrednio do kolumny analitycznej lub po oczyszczeniu, jednak wszystkie są oparte na tych samych procesach: desorpcji, separacji i detekcji.

2.1. Bezpośrednia desorpcja termiczna

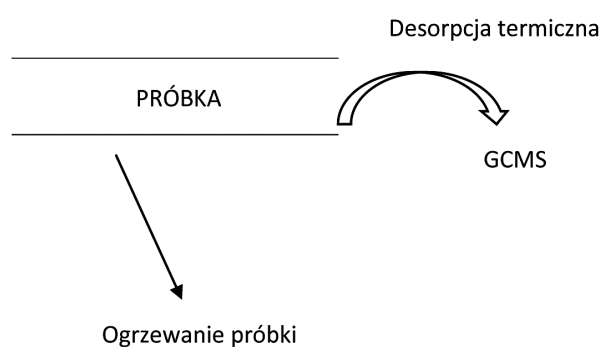
Najprostszymi komercyjnymi systemami desorpcji termicznej są systemy desorpcji termicznej bezpośredniej. Próbka jest podawana do pieca i ogrzewana w określonej temperaturze. Wydzielane gazy trafiają na wlot kolumny analitycznej i są analizowane. Bezpośrednia desorpcja termiczna jest wykorzystywana głównie do szybkiej klasyfikacji lub ilościowej analizy związków o wysokiej masie molowej (do 1000 g/mol). Głównym zastosowaniem bezpośredniej desorpcji termicznej jest identyfikacja przeciwutleniaczy / bromowanych środków zmniejszających palność w materiałach z tworzyw sztucznych oraz przyspieszaczy / stabilizatorów w kauczukach. Na Rysunku 1 przedstawiono schemat układu bezpośredniej desorpcji termicznej.

W tej analizie trzeba brać pod uwagę różne czynniki. Przede wszystkim próbka musi być bardzo mała (maksymalnie 10 mg), a zatem powinna być wystarczająco jednorodna. Próbka musi też mieć stosunkowo dużą powierzchnię. Jest to potrzebne do optymalizacji procesu dyfuzji z wnętrza polimeru / gumy do strumienia gazu.

2.2. Przekierowana desorpcja termiczna (zimna pułapka)

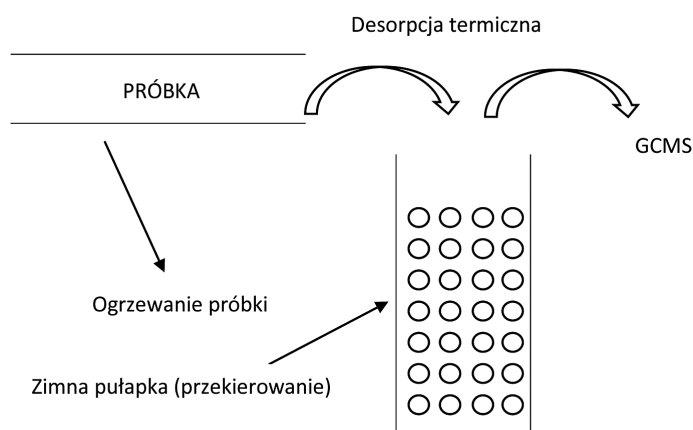
Bardziej skomplikowany system desorpcji termicznej to przekierowana desorpcja termiczna. Próbka jest umieszczana w piecu, a wydzielane gazy przekierowywane są do chłodzonej rury adsorpcyjnej z wypełnieniem TENAX TA. Przekierowanie jest techniką zbierania. Objętość kilku litrów gazu jest przetłaczana przez rurę adsorpcyjną. Trwałe gazy przechodzą przez rurę, a molekuly o większej masie cząsteczkowej pozostają na absorbencie. Przekierowanie odbywa się przez chłodzenie. Wstrzyknięcie polega na szybkim ogrzaniu pułapki z TENAX TA i odparowaniu analizowanych substancji do kolumny analitycznej.

Przekierowana desorpcja termiczna ma tę zaletę, że piki analityczne są znacznie ostrzejsze, a czułość



Rys. 1. Schemat układu bezpośredniej desorpcji termicznej

Fig. 1. Schematic presentation of direct thermal desorption system



Rys. 2. Schemat układu przekierowanej desorpcji termicznej

Fig. 2. Schematic presentation of a refocusing thermal desorption system

jest większa. Sorbent TENAX TA ma dużą pojemność i może zbierać analizowane substancje przez długi czas. Jest to niezbędne w przypadku analizy ilościowej.

W niniejszej pracy używano aparatu do desorpcji termicznej systemu TD-20 (Shimadzu) z inżektorem oparów z programowaną temperaturą/ chłodzeniem Peltiera. Zaletą systemów TD-20 jest to, że mają odwróconą drogę próbki. Próbka opuszcza rurę z TENAX TA w przeciwnym kierunku niż została wychwycona (Rys. 2).

2.3. Komora emisyjna – TD-GC-MS

Metoda komory testowej z następczą desorpcją termiczną jest metodą analityczną związaną z „syndromem chorego budynku”, przeznaczoną do badania materiałów budowlanych, ale może być też stosowana do testowania materiałów samochodowych i pomiarów jakości powietrza. Syndrom chorego budynku (*Sick Building Syndrome – SBS*) to zespół schorzeń związanych z miejscem pracy (budynek biurowy) lub miejscem zamieszkania osoby fizycznej. Raport Światowej Organizacji Zdrowia z 1984 r. na ten temat sugeruje, że do 30% nowych i przebudowanych budynków na całym świecie można powiązać z objawami SBS. Większość przypadków SBS dotyczy słabej jakości powietrza wewnątrz pomieszczeń.

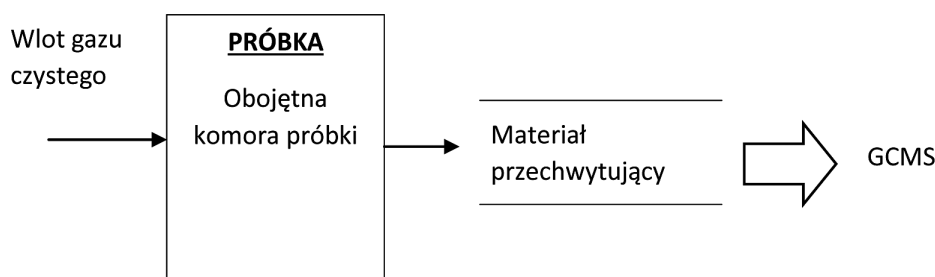
Metoda polega na tym, że próbka jest pozostawiana w określonych warunkach (temperatura i wilgotność) w komorze emisyjnej. Najbardziej istotnym czynnikiem jest tempo wymiany powietrza. Możliwa jest regulacja przepływu i wymiany powietrza w strumieniu ciągłym. Powietrze przepływa następnie przez rurę adsorpcyj-

ną wypełnioną odpowiednim sorbentem (Rys. 3). Emisje mogą być mierzone przez przeprowadzenie przekierowanej analizy TD-GC-MS adsorbentu. Głównym zastosowaniem tej komory jest test komory emisyjnej ISO 16000 dla materiałów budowlanych. Przemysł motoryzacyjny także wymaga podobnych badań w celu określenia jakości powietrza we wnętrzach samochodów.

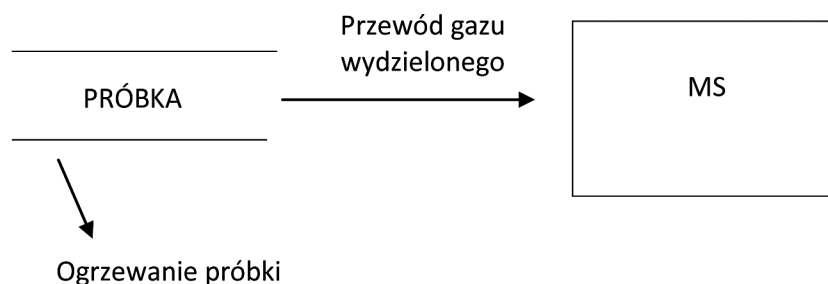
Komora emisji pozwala przewidzieć długoterminową emisję w realnych miejscach, takich jak pomieszczenia czy wnętrza samochodów. Detekcja metodą spektrometrii masowej może nie tylko wykryć rzeczywistą emisję i zapach, lecz także umożliwić zrozumienie mechanizmu reakcji między emitowanymi substancjami. Wiadomo, że dywany i kleje wodne mogą powodować reakcję między hydrolizowanym fenoksypropanolem i nieorganicznymi związkami bromu z lateksowego pokrycia tkaniny. Powoduje to powstawanie bromofenoli o przykrym zapachu.

2.4. Analiza wydzielanych gazów

Analiza gazu wydzielonego (*Evolved Gas Analysis – EGA*) jest analizą termiczną, w której oznacza się wydzielane produkty w określonej temperaturze. Próbkę polimeru umieszcza się w urządzeniu desorpcyjnym, a wydzielane gazy są natychmiast wykrywane przez GC-MS. Ta analiza nie wymaga separacji chromatograficznej z powodu szybkiego przepływu gazu w systemie. Wynik analizy to wykres mający na osi odciętych wartości temperatury desorpcji, a na rzędnych zidentyfikowane substancje lotne i ich intensywności. Analiza



Rys. 3. Schemat układu z komorą testową
Fig. 3. Schematic presentation of a test chamber system



Rys. 4. Schemat układu do analizy EGA
Fig. 4. Schematic presentation of a the EGA analysis

gazów wydzielonych jest porównywalna z analizą gramometryczną, ale ma tę zaletę, że daje dokładną identyfikację związku dzięki spektrometrii masowej (Rys. 4).

Metoda ta jest wykorzystywana głównie do optymalizacji temperatury procesu produkcyjnego. Czasami podczas przygotowywania polimeru mogą wystąpić nieoczekiwane reakcje termiczne lub ubytki składników. Symulacja procesu produkcyjnego pozwala dowiedzieć się więcej o zachowaniu mieszanin związków. Dotyczy to zarówno mieszanek gumowych, jak i poliolefin / polimerów w stanie skondensowanym.

3. Potencjalne zastosowania desorpcji termicznej w przemyśle motoryzacyjnym

3.1. Dodatki w tworzywach sztucznych i gumie

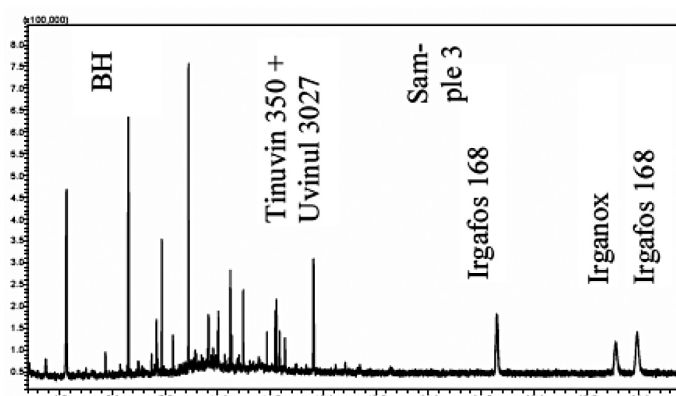
W technologii tworzyw sztucznych jest tendencja, aby stosowane dodatki charakteryzowały się cząsteczkami

o coraz większej masie molowej. Jest to konieczne, aby zapewnić im większą stabilność i spowolnić migrację wewnątrz tworzywa. Do identyfikacji dodatków można zastosować klasyczną ekstrakcję cieczą. Jej ważną alternatywą może być szybka desorpcja termiczna. Ta metoda może być stosowana do sprawdzania surowców i ich wad pochodzących od dostawcy. Przemysł motoryzacyjny wymaga pewnych szybkich metod analitycznych, takich jak ta.

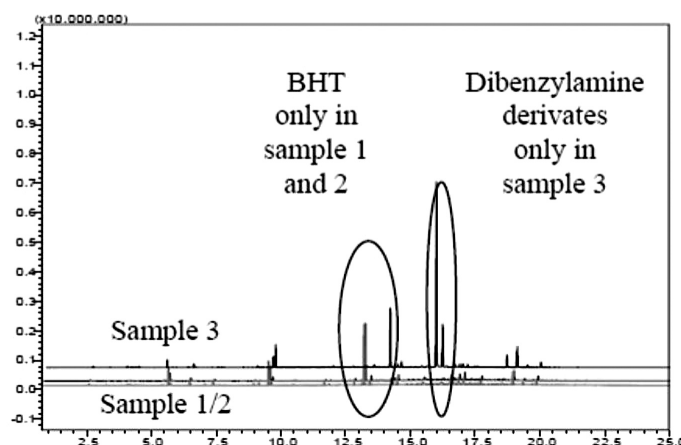
Na Rysunku 5 widać, że wszystkie piki dodatków są oddzielane od pików matrycy polimerowej. Poliwęglan stabilizowano za pomocą przeciwutleniaczy Irgafos 168 i Irganox 1076; próbka została również zabezpieczona przed promieniowaniem UV przez dodatek Tinuvinu 350 i Uvinulu 3027.

3.2. Lotne związki organiczne (VOC/SVOC)

VDA to Niemiecki System Zarządzania Jakością (QMS) w przemyśle motoryzacyjnym (*Verband der Automobilindustrie*). Norma VDA 278 dotyczy emisji substancji przez tworzywa sztuczne przeznaczone do użytku w przemyśle samochodowym. Norma ta składa się z dwóch części:



Rys. 5. Wykres TD-GC-MS dodatków w powłoce opartej na poliwęglanie
Fig. 5. Additive screening by TD-GC-MS of polycarbon based coating



Rys. 6. Analiza VOC trzech próbek polietylenu za pomocą przekierowanej GC-MS
Fig. 6. VOC analysis of 3 polyethylene samples by refocusing GC-MS

- Część pierwsza opisuje analizę lotnych związków organicznych (VOC) z desorpcją termiczną w 90 °C przez 30 min. Piki są skalibrowane i porównywalne ze wzorcem toluenowym.
- Druga część opisuje analizę półlotnych związków organicznych (FOG) z desorpcją termiczną w 120 °C przez 60 min. Piki są skalibrowane i porównywane ze wzorcem heksadekanowym.

Przykład na Rys. 6 pokazuje układ chromatogramu z analizy VOC. Zbadano 3 próbki polietylenu, pobierane z różnych partii. Pomiar wykazały, że najniższe 2 piki (próbka 1 i 2) odpowiadają wartości VOC równą 360 µg/g toluenu. Próbka 3 (najwyższy pik) daje największą emisję VOC wynoszącą 500 µg/g toluenu. Analiza VOC wykazuje, że materiał jest taki sam ze względu na podobną emisję związaną z osnową polimerową. Zastosowane dodatki są różne. Próbki 1 i 2 zawierają butyloany hydroksylotoluen (BHT) o czasie retencji 13,2 min, natomiast próbka 3 zawiera pochodne dibenzoloaminy o czasie retencji 16 min.

Taka analiza wg VDA 278 dostarcza informacji o dodatkach i wartości ich emisji. Zaletą tej metody polega na tym, że można obliczyć emisję pojedynczego związku i wyregulować skład metodą inżynierii odwrotnej.

3.3. Analiza wad

Desorpcja termiczna jest doskonałym narzędziem do wyjaśnienia wielu wad powierzchniowych i surowcowych materiałów dla przemysłu motoryzacyjnego. Wady mogą być defektami powierzchniowymi, takimi jak wykwyty, spękania, przebarwienia lub zapach, albo wadami fizycznymi, jak pęknięcie, osłabienie itp.

Proces produkcji gumy jest złożony z szeregu kolejnych czynności, takich jak mieszanie, wytłaczanie, kalandrowanie, wulkanizacja, a także przechowywanie. Wszystko to powinno się odbywać w określonych warunkach, jak temperatura i prędkość mieszania, ale także ustalony dodatek złożonej mieszaniny che-

mikaliów. Coraz częściej nie tylko przemysł gumowy, lecz także przemysł polimerów dla motoryzacji spotyka się z wymaganym krótkim czasem dostaw i dużym tempem produkcji. To wszystko może prowadzić do wad powstających podczas produkcji i magazynowania z powodu braku dobrych warunków przechowywania. Na przykład guma podczas przechowywania nadal się wulkanizuje. Kiedy wyrób gumowy dociera do klienta, czasem zdarza się, że wadę dostrzeżę się już po sprzedaży produktu końcowego.

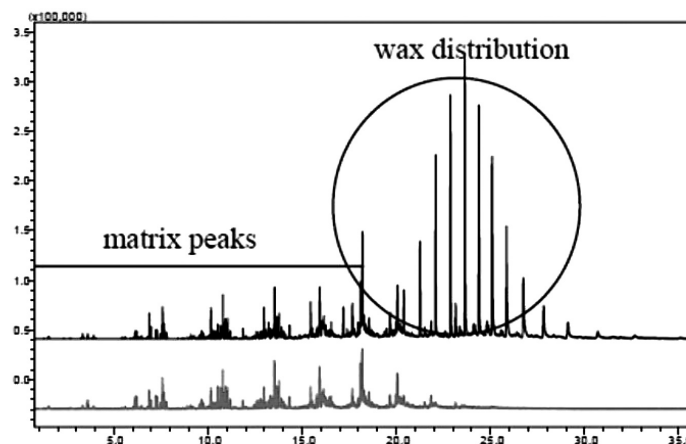
Chromatogram na Rys. 7 przedstawia wadę fabryczną polipropylenu. Niższy chromatogram pokazuje próbkę wzorcową, która nie ma wady. Profil polipropylenu był pokrywany farbą. Górny chromatogram pokazuje wadliwą próbkę, w której farba nie może się utrzymać na profilu z polipropylenu. Proste badanie metodą bezpośredniej desorpcji termicznej wykazało obecność wosku w wadliwej próbce.

3.4. Wstrzykiwanie/ekstrakcja/ wmywanie cieczy

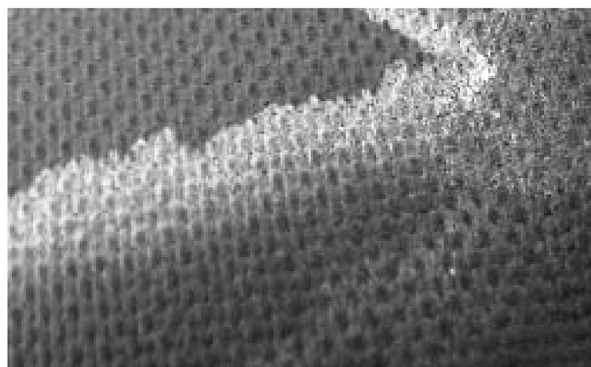
Aby pominąć duże objętościowo nastrzyki w chromatografii cieczowej, można je zastąpić desorpcją termiczną. Ilość 100 µl może być dodana do rury zawierającej TENAX, jeśli rozpuszczalnikiem jest metanol. Inne rozpuszczalniki można stosować, gdy analizowana substancja jest znacznie cięższa niż rozpuszczalnik. Rozpuszczalnik można odparować i analizowana substancja pozostaje w probówce lub tygielku. Ta pozostałość może być olejem lub cienką folią, która doskonale nadaje się do desorpcji termicznej.

Problemy dotyczące powierzchni części samochodowych stwarzają głównie takie aplikacje, jak deski rozdzielcze, elementy gumowe, skóry, opony, kierownice, dywaniki, farby, kleje itd.

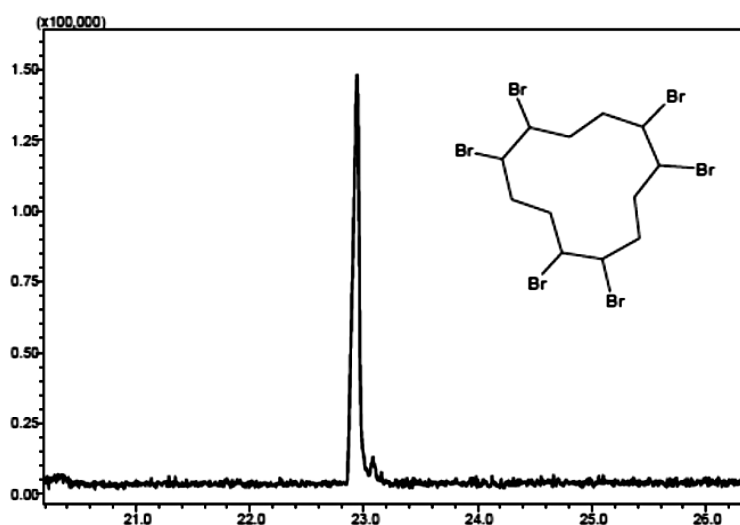
Wykwyty są występującą coraz częściej wadą, która wynika z migracji dodatków/ przyspieszaczy w kierunku



Rys. 7. Określenie różnicy między próbkami polipropylenu może prowadzić do rozwiązania problemu wad produkcyjnych
Fig. 7. Determination of differences between polypropylene samples can lead to a solution for defects in the production



Rys. 8. Defekt wykwitów na panelu drzwi samochodowych
Fig. 8. Detailed picture of a blooming defect on a car door panel



Rys. 9. Chromatogram TD-GC-MS substancji zmytej z powierzchni z wykwitami
Fig. 9. Chromatogram after TD-GC-MS of a surface wash for blooming analysis

ku powierzchni polimeru syntetycznego. Na powierzchni pojawia się struktura w kształcie pola kwiatów, a nawet może być widoczna śnieżnobiała warstwa, jeśli próbka jest przechowywana przez długi czas.

Proces tworzenia wykwitów zależy od polarności substancji, jej lotności, stężenia, czasu migracji i warunków przechowywania wyrobu. Przykładem jest analiza „kwitnącego” panelu drzwi. Białe wykwitki tworzą kwiatowe wzory na powierzchni próbki (Rys. 8).

Desorpcja termiczna po zmyciu powierzchni wykazała, że wykwitki były spowodowane przez toksyczny heksabromocyklododekan (Rys. 9). Jest to powszechnie stosowany w przemyśle samochodowym środek zmniejszający palność. Na powierzchni panelu wykryto tak wysokie stężenie heksabromocyklododekanu, że musiał to być błąd na linii produkcyjnej u wytwórcy.

4. Wnioski

Nowe trendy we współczesnej chemii analitycznej bazują na szybkości, trafności i jakości. Przemysł samo-

chodowy / gumowy wymaga takich samych ocen, a obie sekcje współpracują w pełni z pokrewnymi laboratoriami. Aby zaspokoić potrzeby branży, desorpcja termiczna może zaoszczędzić wiele czasu i pieniędzy w porównaniu z klasyczną chemią „mokrą” lub chemią instrumentalną.

Jej zastosowania obejmują kontrolę jakości i analizę defektów. Znaczenie tej techniki nadal nie jest dostatecznie doceniane przez klientów laboratoriów analitycznych. Jednak ogromna liczba aplikacji tej metody dowodzi jej wartości.

Bibliografia

1. Burt T, *Indoor and Built Environment*, 1996, 5, 1, 44–59. DOI: 10.1177/1420326X9600500107.
2. Hinshaw J.V., *LCGC* 2008, 18, 940.
3. Baier H.U., *Shimadzu news* 2007, 2.
4. *Markes International Limited, Thermal desorption and air monitoring products*, 2006.
5. *Supelco, air monitoring - a complete line of products for air monitoring*, 2008.