

JACEK HETPER

Uniwersytet Opolski
Instytut Chemii
ul. Oleska 48, 45-052 Opole

Pirolityczna chromatografia gazowa i jej nowe możliwości w analizie polimerów

PYROLYSIS GAS CHROMATOGRAPHY AND ITS NEW POSSIBILITIES IN THE ANALYSIS OF POLYMERS

Summary —Major conditions are formulated to make pyrolysis gas chromatography (PyGC) a method that yields reliable and repeatable results, especially when nonvolatile organic substances (polymers) are analyzed. Equipment for PyGC is characterized and examples are given of studies on various types of polymers. Author's own modification of PyGC is presented, involving the use of a pyrolysis attachment with the mobile reaction zone. The resulting data are compared with those obtained by conventional PyGC (Fig. 5). A two-step analysis by the modified method is described, applicable to materials containing volatile and nonvolatile species.

Key words: pyrolysis gas chromatography, analysis of polymers, equipment, pyrolysis attachment involving mobile reaction zone.

Pirolityczna chromatografia gazowa (ang. *Pyrolysis Gas Chromatography* = PyGC) stanowi odmianę chromatografii gazowej, w której przedmiotem analizy są nie-lotne związki organiczne, w szczególności polimery. PyGC pojawiła się ok. 40 lat temu i szybko zdobyła sobie autonomię jako odrębna metoda analizy. Według Berezkina i in. [1] w 1960 r. ukazało się na jej temat 15 publikacji, w 1965 — 40, w 1970 — 70 (łącznie ok. 500 w latach 1960—1970). Obecnie liczba publikacji dotyczących pirolitycznej chromatografii gazowej rejestrowana przez *Chemical Abstracts* utrzymuje się na poziomie 50 rocznie.

Zasada metody polega na termicznym rozkładzie nie-lotnej próbki w strumieniu gazu nośnego chromatografu gazowego w taki sposób, że produkty pirolizy są przenoszone wraz z gazem nośnym bezpośrednio do kolumny chromatografu, gdzie w zwykły sposób następuje ich rozdzielanie. Jest to więc szczególny przypadek chromatografii reakcyjnej, ponieważ analizuje się nie samą próbkę, lecz produkty otrzymane w reakcji przeprowadzanej w obrębie chromatografu gazowego. Aby metoda była skuteczna, a wyniki analiz powtarzalne trzeba spełnić m.in. następujące dwa warunki:

— Rozkład próbki musi zachodzić szybko — w ciągu ułamka sekundy, aby zapobiec nadmiernemu rozszerzeniu pasm chromatograficznych produktów pirolizy w kolumnie i uzyskać dobre ich rozdzielanie. Dla spełnienia tego warunku temperatura pirolizy powinna być stosunkowo wysoka (rzędu 600—900°C), bo wtedy czas rozkładu nie przekracza kilku mikrosekund.

— Reakcje termicznego rozkładu próbki muszą przebiegać w stałej i ściśle określonej temperaturze, a produkty pirolizy powinny być szybko usuwane z gorącej strefy reakcji. Zmienna temperatura pirolizy prowadzi do niepowtarzalności analiz, natomiast przebywanie produktów pirolizy w gorącej strefie może powodować reakcje wtórne między nimi z utworzeniem dodatkowych połączeń utrudniających interpretację wyników. Najbardziej cenne informacje z punktu widzenia badań strukturalnych uzyskuje się na podstawie pierwotnych produktów pirolizy, ponieważ utrwalają się w nich cechy mikrostruktury polimeru. W większości przypadków udaje się znaleźć związek pomiędzy budową produktów pierwotnych a charakterystycznymi elementami strukturalnymi badanego związku wielkocząsteczkowego.

APARATURA STOSOWANA W PIROLITYCZNEJ CHROMATOGRAFII GAZOWEJ

Urządzenia do pirolizy buduje się zazwyczaj jako przystawki do konwencjonalnego chromatografu gazowego. Początkowo konstruowano pirolizatory z ogrzewaniem ciągłym. Były to miniaturowe piece, do wnętrza których wprowadzano mechanicznie próbki za pomocą sondy [2], bądź też wsuwano łożeczkę z próbką posługując się ruchomym prętem [3] lub sterowanym z zewnątrz magnesem [4], albo wrzucano wycinek stałej próbki do wnętrza pionowej ogrzewanej rury kwarcowej [5].

W piecach z ciągłym ogrzewaniem próbka ulega szybkiemu rozkładowi, ale w rzeczywistości temperatura pirolizy nie jest stała, ponieważ po wprowadzeniu próbki do gorącej strefy pojawia się gradient temperatury w obrębie samego "rdzenia" próbki, zatem jej rozkład termiczny przebiega w pewnym zakresie temperatury określonym wartością tego gradientu. Ponadto w pirolizatorach z ogrzewaniem ciągłym dochodzi do reakcji wtórnych między produktami pirolizy na skutek zetknięcia ich z wewnętrzną przestrzenią pieca nagrzaną do wysokiej temperatury [6].

Aby wyeliminować powyższe zjawiska równolegle rozwija się techniki pirolizy na zasadzie impulsowego ogrzewania próbki. W tym przypadku elementem grzejnym jest drucik, spirala lub taśma metalowa, na której nanosi się cienką warstwę próbki i powoduje się błyskawiczne ogrzanie tego elementu do temperatury pirolizy. Najczęściej stosuje się dwa sposoby ogrzewania: oporowe, tzn. w wyniku przepływu prądu elektrycznego przez element grzejny [7, 8], albo indukcyjne, tj. dzięki wytworzeniu prądów wirowych w elemencie grzejnym umieszczonym wewnątrz cewki zasilanej prądem wysokiej częstotliwości (rzędu 1 MHz) [9, 10]. Ten drugi sposób jest wygodniejszy, ponieważ w odróżnieniu od pierwszego nie wymaga stosowania regulatora temperatury. Temperatura elementu grzejnego ustala się samoczynnie, dzięki temu, że wykonuje się go z materiału ferromagnetycznego o określonej wartości punktu Curie. W punkcie Curie materiał traci właściwości ferromagnetyczne, na skutek czego prądy wirowe, praktycznie biorąc, zanikają. Metale przejściowe — Fe, Co i Ni — mają takie wartości punktu Curie, że można otrzymać z nich stopy o dowolnych wartościach tego punktu w zakresie 340—1100°C. Obecnie wiele firm produkuje przystawki pirolityczne obu typów. Przystawka pirolityczna na zasadzie indukcyjnego ogrzewania była produkowana przez jakiś czas również w Polsce przez b. Zakłady Elektroniczne Elpo we Wrocławiu na podstawie prototypu opracowanego w ICSO w Kędzierzynie-Koźlu [11].

Stankiewicz i in. [12] dokonali niedawno szczegółowych badań w celu porównania wpływu sposobu impulsowego ogrzewania polimeru podczas pirolizy — ogrzewanie oporowe lub indukcyjne — na wyniki analizy chromatograficznej produktów pirolizy. Doszli oni do wniosku, że wyniki jakościowe analizy obu tymi metodami są w praktyce jednakowe, natomiast w wynikach ilościowych występują wyraźne, lecz niedrastyczne różnice.

Oprócz omówionych wyżej sposobów pirolizy polimerów warto jeszcze wspomnieć o specyficznej metodzie posługującej się promieniami lasera jako źródłem energii [13, 14]. Jednak metoda ta słabo się rozprzeczniła, ponieważ daje nieco inny skład produktów niż pozostałe sposoby pirolizy, a ponadto wymaga, aby w skład budowy chemicznej analizowanego polimeru wchodziły układy chromoforowe, które są odpowiedzialne za absorpcję energii promienistej; ponadto ma-

teriał komory pirolitycznej musi być przezroczysty, aby energia promienista mogła być doprowadzona do powierzchni próbki.

ROZDZIAŁ PRODUKTÓW PIROLIZY

Do chromatograficznego rozdzielania produktów pirolizy stosuje się kolumny z różnymi fazami stacjonarnymi, w zależności od właściwości analizowanych związków, zwłaszcza ich polarności. Przez wiele lat stosowano głównie kolumny z wypełnieniem. W latach osiemdziesiątych, kiedy pojawiły się kwarcowe kolumny kapilarne, zaczęto ich używać powszechnie nie tylko w konwencjonalnych chromatografach analitycznych, ale także w układach PyGC. Dzięki znacznej efektywności i małemu wpływowi materiału, z którego są wykonane, na rozdział chromatograficzny związków nawet o dużej polarności, kapilarne kolumny kwarcowe są wyjątkowo użyteczne do rozdzielania bardzo złożonych, wieloskładnikowych mieszanin związków o różnych właściwościach, czyli właśnie takich, jakie występują w pirolizatych większości polimerów. Precyzyjny rozdział i identyfikacja produktów pirolizy jest zasadniczym warunkiem użyteczności metody PyGC. Zatem zastosowanie wysoce efektywnych kolumn w układzie PyGC można uznać za początek nowej generacji urządzeń do pirolitycznej chromatografii gazowej.

ZASTOSOWANIE PIROLITYCZNEJ CHROMATOGRAFII GAZOWEJ

Pirolityczną chromatografię gazową stosuje się do identyfikacji i badania struktury nielotnych substancji organicznych, najczęściej polimerów syntetycznych i naturalnych, soli kwasów organicznych oraz niektórych innych substancji organicznych o złożonej budowie. Produkty pirolizy nielotnych związków organicznych stanowią zazwyczaj, jak już wspominaliśmy w odniesieniu do polimerów, bardzo skomplikowaną, wieloskładnikową mieszaninę. Z tego powodu interpretacja chromatogramu, zwanego w tym przypadku pirogramem, nie jest łatwa, jednak dzięki swojej złożoności pirogram może stanowić pewnego rodzaju "odcisk palca" próbki, podobnie jak np. widmo związku organicznego w podczerwieni. Dlatego jednym z głównych kierunków zastosowań PyGC jest identyfikacja polimerów przemysłowych. Już na początku lat 60. Groten [15] otrzymał pirogramy przeszło 150 polimerów handlowych i stwierdził istotne różnice wyników dające możliwość odróżnienia od siebie wszystkich analizowanych przez niego próbek. Posługując się tą metodą można m.in. określić rodzaj kauczuku w wulkanizacie — możliwe jest na przykład odróżnienie kauczuku polibutadienowego od poliizoprenowego, naturalnego od syntetycznego, nie mówiąc już o identyfikacji kauczuków o charakterystycznej budowie, takich jak chloroprenowy, sili-

konowy lub poliuretanowy. Kilka prac poświęcono rozróżnieniu gatunków klejów przemysłowych, w tym klejów alkilofenolowych, kumaronowych, terpenofenolowych i in. [16, 17].

Wykazano także, że pirolityczna chromatografia gazowa nadaje się do identyfikacji podobnych do siebie polimerów. Na przykład, mieszaniny estrów celulozy charakteryzowano na podstawie obecności odpowiednich kwasów w pirolizacie [15]. Z powodzeniem identyfikuje się również polimery pochodzenia naturalnego: bawełnę [18], składniki sierści zwierzęcej i in. Próbuje się także badać omawianą metodą inne nietlone produkty biochemiczne, np. barbiturany, albuminy, sole aminokwasów [19], a nawet bakterie [20]. Wiele prac z zakresu pirolitycznej chromatografii gazowej poświęcono badaniom lignin [21], żywic naturalnych, wyciągów z roślin oraz organicznych składników gleb [22]. Pirolityczna chromatografia gazowa odgrywa także dość istotną rolę w badaniach geochemicznych, w szczególności dotyczących poszukiwania złóż ropy naftowej [23].

Jednym z ciekawszych zastosowań metody PyGC jest jej wykorzystanie w kryminalistyce do identyfikacji tworzyw, włókien, lakierów samochodowych itp. pobranych z miejsca przestępstwa. Dzięki dużej czułości analizy można uzyskać czytelny pirogram z mikroskopijnych ilości materiału bez jego wstępnej obróbki przed pirolizą.

Zasadniczy problem w badaniach struktury nietlonych związków organicznych metodą pirolitycznej chromatografii gazowej stanowi określenie jakościowego składu mieszaniny produktów pirolizy, niezbędne dla dokonania korelacji obecności poszczególnych indywidualów chemicznych w pirolizacie z elementami struk-

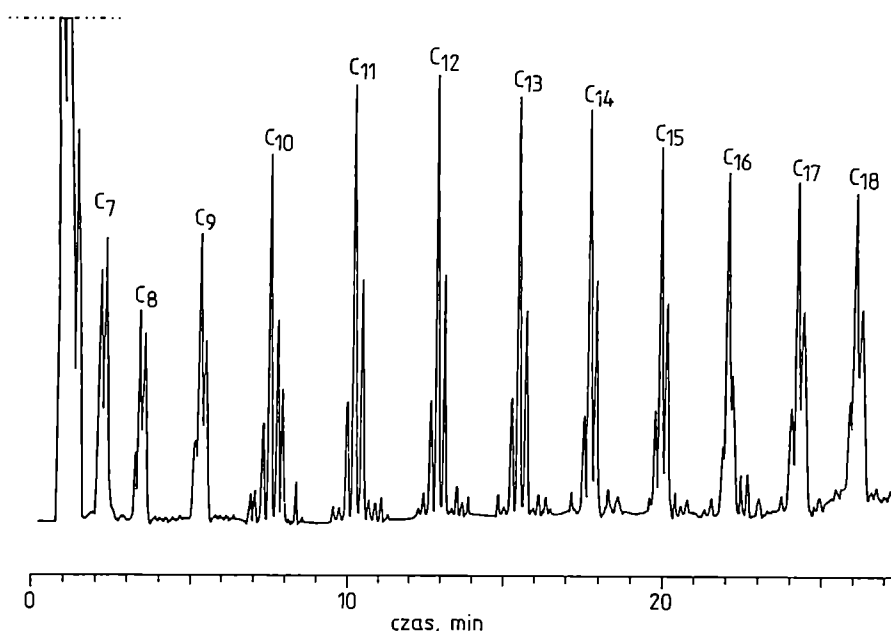
turalnymi analizowanych związków. Jeśli nie jest możliwa pełna analiza jakościowa pirolizatu, to trzeba przynajmniej rozpoznać tzw. składniki kluczowe (charakterystyczne) wśród produktów pirolizy, posługując się wzorcami albo wykorzystując dane retencyjne (np. indeksy retencji Kovatsa). Najbardziej skuteczne w badaniach składu jakościowego pirolizatu jest podwójne sprzężenie metod: pirolizy, chromatografii gazowej i spektrometrii masowej (Py/GC/MS). W takim przypadku pirolizator montuje się zamiast dozownika w układzie GC/MS.

Korelacja budowy polimeru ze składem otrzymanego z niego pirolizatu wymaga niekiedy, oprócz znajomości produktów pirolizy, dysponowania danymi dotyczącymi mechanizmu rozkładu termicznego związków organicznych. Stanowi to dodatkową przeszkodę dla badacza, zwłaszcza kiedy ma on do czynienia z substancjami mało poznanymi (np. nowy typ polimeru, nieznanne produkty pochodzenia naturalnego).

Termiczne reakcje typowych polimerów organicznych zależą od stabilności łańcucha głównego i łańcuchów bocznych, od reaktywności rodników powstałych w wyniku fragmentacji łańcucha, obecności reaktywnych atomów (heteroatomów) w cząsteczce i ich oddziaływań na sąsiednie wiązania. W przypadku polimerów poliwinylowych można wyróżnić następujące trzy zasadnicze kierunki rozkładu termicznego:

- rozkład głównego łańcucha polimeru przebiegający w sposób przypadkowy,
- odszczepienie bocznych grup i następna fragmentacja głównego łańcucha polimeru,
- depolimeryzacja (zwana także retropolimeryzacją) polimeru.

Przypadkowy rozkład łańcucha polimeru ma miejsce



Rys. 1. Pirogram polietylenu dużej gęstości (niepublikowana praca własna)

Fig. 1. Pyrogram of high-density polyethylene (Author's unpublished data)

w przypadku słabo rozgałęzionych poliolefin: polietylen, polipropylenu i poli(1-butenu). Tworzą się z nich, obok produktów gazowych, węglowodory łańcuchowe o różnej liczbie atomów węgla i różnym stopniu nienasylenia.

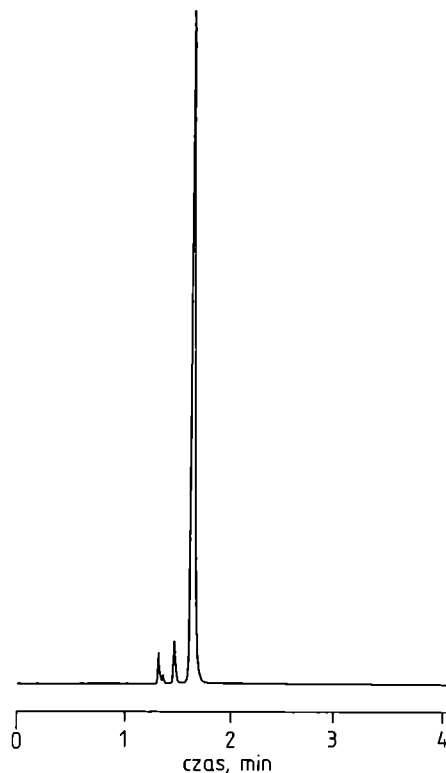
Przykład pirogramu polietyleny dużej gęstości (średni ciężar cząsteczkowy ok. 100 000) ilustruje rys. 1. Dominujące na rysunku triady pików odpowiadają kolejnym członom szeregów homologicznych w następującej kolejności na chromatogramie: dieny, olefiny i parafiny. Na chromatogramie zaznaczono liczbę atomów węgla w kolejnych triadach, co pozwala na identyfikację głównych składników pirolizatu.

Odszczepienie grup bocznych jest charakterystyczne np. w przypadku poli(chloroku winylu). Pierwotną reakcją rozkładu tego polimeru stanowi odszczepienie chlorowodoru, w wyniku czego w łańcuchu głównym pojawia się sprzężony układ wiązań podwójnych. Konformacja tego łańcucha sprzyja tworzeniu się węglowodorów aromatycznych jako skutku cyklizacji tworzących się pośrednio fragmentów rodnikowych. Bez znajomości tego mechanizmu trudno byłoby skorelować obecność aromatycznych węglowodorów w pirolizacie z "alifatyczną" budową polimeru. Zjawisko cyklizacji rodników powstałych z fragmentacji łańcucha polimeru zaobserwowano także w przypadku termicznego rozkładu niektórych innych polimerów, m.in. zawierających heteroatomy (O, S) w łańcuchu głównym [24].

Depolimeryzacja jest charakterystyczna dla wszystkich poliakrylanów, w przypadku których monomer jest zasadniczym, a często jedynym produktem pirolizy (rys. 2). Tendencję do depolimeryzacji przejawiają również polimery styrenu i jego homologów.

Zależność pomiędzy budową produktów pirolizy a strukturą typowych elementów strukturalnych polimeru jest czasem bezpośrednia, niekiedy jednak wymaga dodatkowej interpretacji lub przeprowadzenia uzupełniających doświadczeń. Na przykład, piroliza żywic fenolowo-formaldehydowych prowadzi do powstania mieszaniny metylofenoli, które wprost odpowiadają elementom łańcucha polimerów tego typu [25]. W przypadku polipropylenu możliwe jest rozróżnienie produktów pochodzących z łańcuchów ataktycznych i izotaktycznych na podstawie rozmieszczenia bocznych grup metylowych w małowcząsteczkowych węglowodorach obecnych w pirolizacie [26], natomiast w badaniach polietylenów o różnej krystaliczności dość trudne jest rozróżnienie na pirogramie węglowodorów liniowych od słabo rozgałęzionych. Korzystne jest w takim przypadku przeprowadzenie pirolizy połączonej z uwodornieniem produktów termicznego rozkładu, wtedy bowiem łatwiejsze staje się określenie udziału rozgałęzionych węglowodorów w pirolizacie.

Jeśli podczas pirolizy tworzą się charakterystyczne produkty pochodzące z końcowych fragmentów łańcucha polimeru, istnieje możliwość oszacowania jego ciężaru cząsteczkowego. Do takich polimerów zalicza się



Rys. 2. Pirogram poli(metakrylanu metylu) (niepublikowana praca własna)

Fig. 2. Pyrogram of poly(methyl methacrylate) (Author's unpublished data)

np. niektóre poliwęglany, których łańcuchy są zakończone fragmentami *tert*-butylofenylenowymi.

Duże znaczenie ma PyGC w analizie polimerów usieciowanych, np. poliuretanów. W ich przypadku na podstawie badań metodą PyGC udaje się określić zarówno rodzaj wyjściowego polieteru, jak i typ diizocyanianu [27, 28].

Szczegółowego przeglądu zastosowań PyGC w dziedzinie analizy polimerów syntetycznych do roku 1998 dokonał Haken [29], cytując w swojej pracy 592 pozycje literaturowe.

ANALIZA ILOŚCIOWA

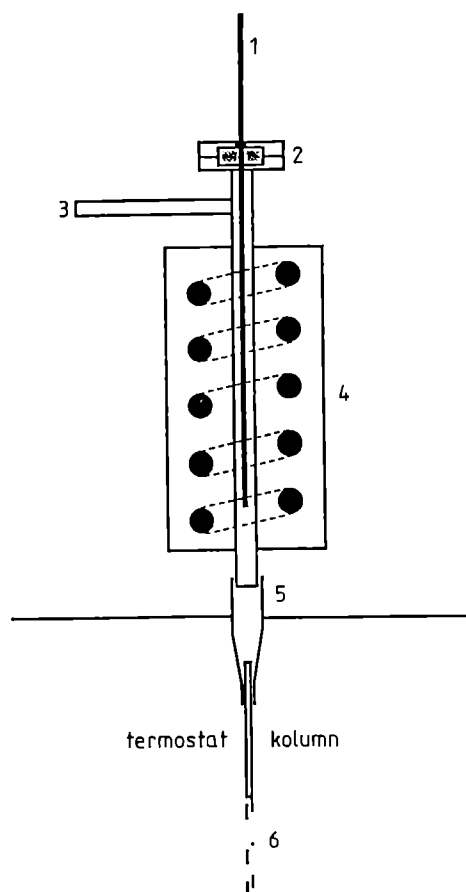
Analiza ilościowa mieszanin polimerów lub kopolimerów metodą pirolizy chromatograficznej nie jest łatwa. Najlepsze wyniki uzyskuje się w przypadku tych polimerów, które ulegają depolimeryzacji (mieszane poliakrylany, kopolimery styren/akrylany), ale nawet i tu konieczna jest standaryzacja doświadczeń oraz zachowanie znacznej powtarzalności warunków analizy [30]. Analizując kopolimery, sporządza się zwykle krzywe wzorcowe wyrażające zależność udziału określonych typów merów od stosunku powierzchni charakterystycznych pików na pirogramie. Niekiedy stosuje się wzorce wewnętrzne, czyli odważki pewnych substancji dodawane do polimeru i dające w wyniku pirolizy cha-

rakterystyczne piki o powierzchni proporcjonalnej do wartości odważki.

Ogólnie biorąc, należy podkreślić istotną rolę pirolizy chromatograficznej, jaką odgrywa ona w analizie polymerów i niektórych innych substancji nietlotnych, trudnych zwykle do analizowania typowymi metodami chromatograficznymi lub spektroskopowymi. Szczególne znaczenie tej metody uwidacznia się w analizie polymerów usieciowanych, których nie można przeprowadzić do roztworu, co uniemożliwia zastosowanie do ich badań wielu konwencjonalnych metod.

ZMODYFIKOWANA METODA PyGC

Rysunek 3 pokazuje schemat najbardziej obecnie rozpowszechnionej przystawki pirolitycznej z ogrzewaniem indukcyjnym do punktu Curie. Przystawkę tę montuje się w chromatografie gazowym w miejscu do-



Rys. 3. Schemat konwencjonalnego pirolizatora z ogrzewaniem indukcyjnym: 1 — drut ferromagnetyczny, 2 — uszczelka, 3 — wlot gazu nośnego, 4 — cewka indukcyjna, 5 — złączka, 6 — kolumna kapilarna termostatowana (objaśnienia w tekście)

Fig. 3. Inductively heated conventional pyrolyzer: 1 — ferromagnetic wire, 2 — seal, 3 — carrier gas inlet, 4 — inductive coil, 5 — connector, 6 — thermostated capillary column; for explanations see main text

zownika. Próbkę nanosi się najczęściej na cienki drucik wykonany z materiału ferromagnetycznego; w tym celu drucik zanurza się w roztworze próbki, a następnie odparowuje się roztwór powodując, że próbka osadza się na elemencie grzejnym w postaci błonki. Pozwala to na uniknięcie wspomnianego wyżej gradientu temperaturowego w obrębie próbki. Po uszczelnieniu całego układu włącza się przepływ prądu przez cewkę, dzięki czemu następuje impulsowy wzrost temperatury elementu grzejnego i rozkład próbki.

Wydawałoby się, że jest to układ idealny, spełniający podstawowe wymagania pirolitycznej chromatografii gazowej: stałość temperatury pirolizy i zimne otoczenie strefy reakcji. Okazuje się jednak, że układ ten ma wady, które powodują, że analizy nie są w pełni powtarzalne.

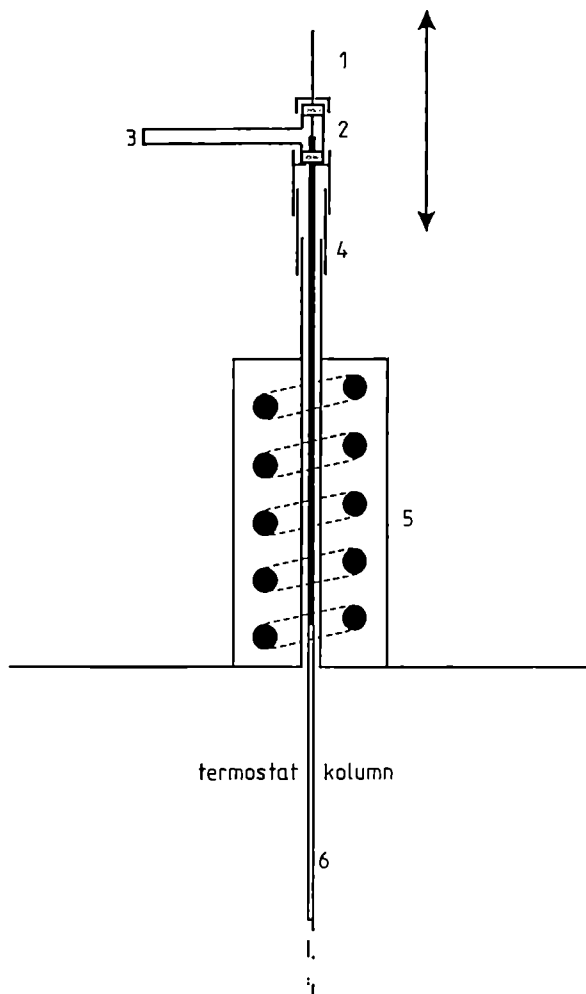
Otóż w przypadku stosowania kolumn kapilarnych niezwykle ważne jest, aby w dozowniku nie występowały tzw. przestrzenie dyfuzyjne, tzn. kanaliki o zmiennej średnicach (zwłaszcza większych od średnicy kolumny kapilarniej), elementy nie płukane dostatecznie przez gaz nośny itp., czynniki te powodują bowiem pogorszenie sprawności rozdzielania chromatograficznego. Nie zawsze jednak udaje się tak zamontować przystawkę w chromatografie z kolumnami kapilarnymi, aby ten problem nie występował.

Druga wada wynika z tego, że w celu zapobiegnięcia kondensacji małodolnych produktów pirolizy przed kolumną chromatograficzną, strefa reakcji we wnętrzu pirolizatora musi być w sposób ciągły dodatkowo ogrzewana przynajmniej do temp. 100—150°C. Mimo to i tak część najmniej lotnych składników pirolizatu pozostaje w pirolizatorze, natomiast labilne polimery, np. białka, ulegają w tych warunkach denaturacji. Problem ten sygnalizowany był w literaturze, jednak do końca nie został rozwiązany [31].

Obydwa omówione wyżej problemy rozwiązano z powodzeniem w wyniku ostatnich badań prowadzonych przez autora niniejszego artykułu, których część została opublikowana w pracach [32, 33]. Dokonano mianowicie istotnej modyfikacji budowy przystawki pirolitycznej z ogrzewaniem indukcyjnym w taki sposób, że nie tylko udało się uniknąć wspomnianych trudności, ale dodatkowo uzyskano możliwość wykonywania dwustopniowej analizy w przypadku, kiedy próbka stanowi mieszaninę składników lotnych i nietlotnych.

Zasadę wspomnianego urządzenia przedstawia rys. 4 [32]. Pozornie jest to taki sam układ jak poprzednio demonstrowany, wprowadzono tu jednak dwie zasadnicze zmiany. Po pierwsze jeden koniec kolumny kapilarniej wyciągnięto z termostatu i zamontowano w specjalnej głowiczce (2). Element grzejny wprowadza się wprost do kolumny, ściślej biorąc przedkolumny, dzięki czemu piroliza zachodzi w jej wnętrzu.

Po drugie, głowiczkę zainstalowano na specjalnym ruchomym teleskopie (4) w taki sposób, że można przesuwając ją w górę i w dół, a z nią całą górną część przedkolumny. Dzięki temu strefa reakcji może się znaleźć



Rys. 4. Schemat zmodyfikowanego pirolizatora z ogrzewaniem indukcyjnym: 1 — drut ferromagnetyczny, 2 — ruchoma głowiczka uszczelniająca wlot do kolumny kapilarnej, 3 — wlot gazu nośnego, 4 — złącze teleskopowe, 5 — cewka indukcyjna, 6 — termostatowana kolumna kapilarna (objaśnienia w tekście)

Fig. 4. Inductively heated modified pyrolyzer: 1 — ferromagnetic wire, 2 — mobile head to seal capillary column inlet, 3 — carrier gas inlet, 4 — telescopic connector, 5 — inductive coil, 6 — thermostated capillary column [32]; for explanations see main text

wewnątrz cewki wysokiej częstotliwości albo wewnątrz termostatu chromatografu.

Jest rzeczą oczywistą, że przeprowadzenie pirolizy wewnątrz kolumny kapilarnej pozwala na uniknięcie tzw. efektów pozakolumnowych powodujących rozmywanie pasm chromatograficznych. Natomiast przesuwanie strefy reakcji stwarza możliwość tego, że przed właściwą pirolizą próbka znajduje się nawet w temperaturze pokojowej, natomiast po pirolizie strefę reakcji, w której gromadzą się produkty pirolizy, wprowadza się do termostatu i w dowolny sposób ogrzewa. Najbardziej korzystne w praktyce jest liniowe programowanie temperatury termostatu w zakresie od 50°C do maksymalnie dopuszczalnej temperatury w odniesieniu do

obecnej w kolumnie fazy stacjonarnej (np. w przypadku faz polisiloksanowych jest to temp. 300—350°C). Dzięki temu można powodować stopniowe eluowanie wszystkich składników pirolizatu możliwych do oznaczania metodą chromatografii gazowej.

Zasadnicza korzyść wynikająca z tej metody polega na tym, że zapobiega się nieodwracalnej kondensacji małych produktów pirolizy w przystawce pirolitycznej, co jest nieuniknione w zwykłych rozwiązaniach PyGC. Doświadczenia autora wykazały, że np. w przypadku pirolizy polietylenu w konwencjonalnym pirolizatorze nieodwracalnie kondensuje 30—40% produktów o małej lotności, których chromatograficzne oznaczanie z zastosowaniem ogrzewanego do wysokiej temperatury dozownika byłoby jeszcze możliwe.

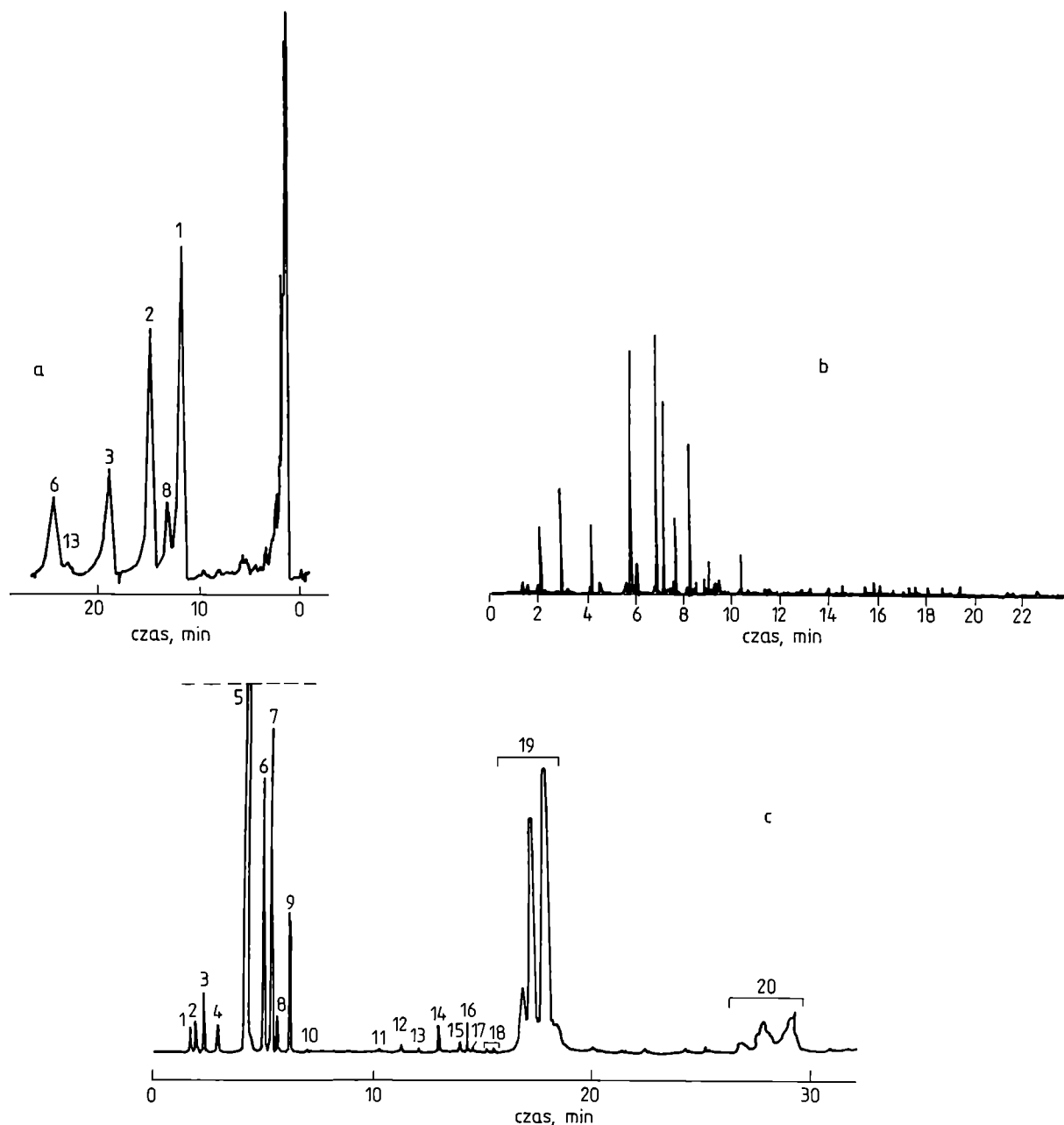
W świetle powyższego można sądzić, że większość dotąd publikowanych prac z zakresu pirolizy jest pozbawiona informacji na temat obecności w pirolizacie składników o małej lotności, które można uzyskać z zastosowaniem naszej zmodyfikowanej metody. Chodzi o takie substancje, które wymagają podczas rozdzielania chromatograficznego wysokiej temperatury dozowania, wynoszącej 250—380°C, i równie wysokiej temperatury kolumny. Jest bardzo prawdopodobne, że wśród małych produktów pirolizy niektórych polimerów mogą znajdować się związki ważne z punktu widzenia identyfikacji lub badań mikrostruktury polimerów.

Druga korzyść wynikająca ze stosowania zmodyfikowanej przystawki pirolitycznej polega na tym, że w przypadku labilnych termicznie polimerów (np. białek) unika się ich rozkładu przed właściwą pirolizą. W zmodyfikowanej przystawce z "ruchomą strefą reakcji" próbka polimeru przed pirolizą może nie być w ogóle ogrzewana, a po pirolizie produkty reakcji termicznych nagromadzone w górnym odcinku kolumny (przedkolumny), które stanowią już zwykle stabilne termicznie związki małowcząsteczkowe, można wprowadzić do ogrzewanego zgodnie z określonym programem termostatu kolumn i spowodować ich stopniowe eluowanie.

PORÓWNANIE ZMODYFIKOWANEJ METODY PyGC Z JEJ KLASYCZNYMI ODMIANAMI

Działanie zmodyfikowanej przystawki pirolitycznej można ocenić na przykładzie pirolizy nowolakowych żywic fenolowo-formaldehadowych. Żywice te o budowie liniowej składają się z oligomerów (polifenoli) zawierających od 2 do kilkunastu pierścieni aromatycznych połączonych z sobą mostkami metylenowymi.

Rysunek 5 przedstawia pirogramy pochodzące z trzech prac na ten temat. W pierwszej z nich sprzed 30 lat [25] zastosowano do rozdzielania pirolizatu zwykłą kolumnę z wypełnieniem, w pozostałych [33, 34] użyto kolumn kapilarnych, ale tylko w pracy [33] wykorzystano zmodyfikowaną metodę z ruchomą strefą reakcji i produkty pirolizy rozdzielano w przedziale temperatury 60—280°C. Wprawdzie cytowane prace dotyczyły róż-



Rys. 5. Porównanie pirogramów żywic fenolowo-formaldehydowych analizowanych za pomocą różnych układów PyGC: a) rozdział produktów pirolizy w kolumnie z wypełnieniem [25]; 1–6 — fenol oraz jego pochodne mono-, di- i trimetylowe; b) rozdział w kolumnie kapilarnej [34]; c) rozdział w kolumnie kapilarnej metodą zmodyfikowaną z ruchomą strefą reakcji [33]: 1–4 — benzen i metylobenzeny, 5–10 — fenol i metylofenole, 11–18 — aromatyczne węglowodory o dwóch i trzech pierścieniach, dibenzofuran, ksanten i metylobezylfenol, 19 — bifenole i ich metylowe pochodne, 20 — trifenole i ich metylowe pochodne

Fig. 5. Pyrograms of phenol-formaldehyde resins analyzed in various PyGC devices: a — separation of pyrolyzates in a packed column (after [25]), 1–6 — phenol and its mono, di- and trimethyl derivatives; b — separation in a capillary column (after [34]); c — separation in a capillary column by modified method [33]: 1–4 — benzene and methylbenzenes, 5–10 — phenol and methylphenols, 11–18 — two- and three-ring aromatic hydrocarbons, dibenzofurane, xanthene and methylbenzylphenol, 19 — bisphenols and their methylated derivatives, 20 — triphenols and their methylated derivatives

żnych próbek żywic fenolowo-formaldehydowych, ale wszystkie one były żywicami typowymi, zatem produkty ich pirolizy nie powinny się od siebie różnić w sposób istotny. Różnice w wynikach analiz wynikają z jakości zastosowanych kolumn (rozdzielacze lub kapilarne) i warunków analizy, zwłaszcza zaś temperatury odpa-

rowania pirolizatu przed rozdziałem chromatograficznym. Wśród produktów pirolizy rozdzielanych w zwykłej kolumnie (rys. 5a) zidentyfikowano niewielką ilość węglowodorów aromatycznych (benzenu, toluenu i ksylenów) oraz fenol i jego pochodne metylowe: krezoł i ksylenole. Wyjaśniono, że produkty te powstają w

wyniku pękania wiązań pomiędzy pierścieniami benzenowymi a grupami metylenowymi.

W drugiej pracy, dzięki zastosowaniu kolumny kapilarnej do rozdzielenia składników pirolizatu i stosunkowo szerokiego zakresu programowania temperatury kolumny (rys. 5b), autorzy wyodrębnili obok wymienionych składników również związki z 2—3 skondensowanymi pierścieniami w cząsteczce, zatem związki o stosunkowo małej lotności, mianowicie benzofuran, inden, antracen, pochodne naftalenu itp.

Pirogram pochodzący z doświadczenia wykonanego naszą metoda [33] jest znacznie bogatszy (rys. 5c). Oprócz produktów rejestrowanych w omawianych publikacjach stwierdziliśmy obecność bi- i trifenioli oraz ich pochodnych metylowych w różnych odmianach izomerycznych, które dotąd nie były rejestrowane na pirogramach żywic nowolakowych. Identyfikacja tych produktów o małej lotności została dokonana na podstawie ich widm masowych.

DWUSTOPNIOWY WARIANT ANALIZY ZMODYFIKOWANĄ METODĄ PyGC

W przypadku, gdy próbka zawiera składniki lotne i nielotne możliwy jest dwustopniowy wariant analizy zmodyfikowaną metoda PyGC [32]. Po naniesieniu próbki na element grzejny, wprowadza się go do przedkolumny, którą wsuwa się do termostatu kolumn, a jego temperaturę programuje się np. w zakresie 50—350°C. W tym czasie następuje eluowanie wszystkich lotnych składników próbki. Następnie wycofuje się z termostatu część kolumny zajętej przez próbkę, tak aby "strefa reakcji" znalazła się w przystawce pirolitycznej. Teraz, po schłodzeniu termostatu, dokonuje się pirolizy pozostałej, nielotnej części próbki, strefę reakcji wprowadza się ponownie do termostatu kolumn i rozdziela się produkty pirolizy w warunkach programowanego ogrzewania kolumny w wybranym odpowiednio zakresie temperaturowym. W ten sposób w odniesieniu do tej samej próbki otrzymuje się chromatogram składników lotnych i pirogram składników nielotnych. Należy zauważyć, że ten sposób prowadzenia analizy pozwala na ścisłe odniesienie wyników ilościowych z pierwszego etapu do wyników z drugiego etapu, ponieważ analizowane produkty wywodzą się z tej samej próbki.

Stosowanie dwustopniowego wariantu analizy jest szczególnie godne polecenia w przypadku badania składników organicznych gleby i niektórych innych produktów pochodzenia naturalnego, a także syntetycznych polimerów zawierających lotne oligomery lub inne stosunkowo lotne substancje, np. zmiękczacze, przeciwutleniające itp.

LITERATURA

- Berezkin V. G., Alishoev V. R., Nemirovskaya L. B.: "Gazovaya khromatografiya v khimii polimerov", wyd. Nauka, Moskwa 1972.
- Takeuchi T., Tsuge S., Okomuto T.: *J. Gas Chromatogr.* 1968, **6**, 542.
- Luce C. C., Humphrey E. F., Guild V., Norridh H. H., Coull J., Castor W. W.: *Anal. Chem.* 1964, **36**, 482.
- Ettre K., Varadi P. F.: *Anal. Chem.* 1963, **35**, 69.
- Cox B. C., Ellis B.: *Anal. Chem.* 1964, **36**, 90.
- Levy R. L.: *J. Gas Chromatogr.* 1967, **5**, 107.
- Roberts J. B.: *J. Inst. Brew* 1961, **67**, 337.
- Voight J.: *Kunststoffe* 1964, **54**, 2.
- Giacobbo H., Simon W.: *Pharm. Acta. Helv.* 1964, **39**, 162.
- Simon W., Kriemler P., Voellmin J. A., Steiner H.: *J. Gas Chromatogr.* 1967, **5**, 53.
- Hetper J., Nalepa H.: *Chem. Anal.* 1973, **18**, 583.
- Stankiewicz B. A., van Bergen P. F., Smith M. B., Carter J. F., Briggs D. E. G., Evershed R. P.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1998, **45**, 133.
- Folmer O. F., Azarraga L. V.: *J. Chromatogr. Sci.* 1969, **7**, 665.
- Kojima T., Morishita F.: *J. Chromatogr. Sci.* 1970, **8**, 471.
- Groten B.: *Anal. Chem.* 1964, **36**, 1206.
- Fisher W., Meuser H.: *Adhäsion* 1967, **11**, 169.
- Fisher W., Meuser H.: *Adhäsion* 1969, **13**, 140.
- Takehoshi Y., Mitsui T., Kanno S., Kawase S., Kiho T., Ukai S.: *Jap. J. Toxicol. Environ. Health* 1994, **40**, 55.
- Janak J.: *Nature* 1960, **185**, 684.
- Oyama V. I., Carle G. C.: *J. Gas Chromatogr.* 1967, **5**, 151.
- Galletti G. C.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1993, **24**, 243.
- Schulten H-R., Leinweber P.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1996, **38**, 1.
- Philp R. P.: *Org. Geochem.* 1994, **21**, 383.
- Lesiak T., Hetper J., Pielichowski J., Prewysz-Kwinto A.: *Polymer* 1978, **17**, 1110.
- Martinez J., Guiochon G.: *J. Gas Chromatogr.* 1967, **5**, 146.
- Deur-Šiftar D., Švob V.: *J. Chromatogr.* 1970, **51**, 59.
- Hetper J., Zagórski W.: *Polimery* 1973, **18**, 327.
- Takeuchi T., Tsuge S., Okomuto T.: *J. Gas Chromatogr.* 1968, **6**, 542.
- Haken J. K.: *J. Chromatogr. A* 1998, **825**, 171.
- Laemmel J., Washall J.: *Labor. Paxis* 1993, **17**, 36.
- Onishi A., Oguri N., Kim P.: *J. Chromatogr. Sci.* 1993, **31**, 380.
- Hetper J., Sobera M.: *J. Chromatogr. A* 1997, **776**, 337.
- Hetper J., Sobera M.: *J. Chromatogr. A* 1999, **833**, 277.
- Lytle C. A., Bertsch W., McKinley M.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1998, **45**, 121.

Otrzymano 30 IX 1999 r.