

Onderzoek van kunststoffen met behulp van pyrolyse en de gaschromatograaf-massaspectrometercombinatie

De gaschromatograaf-massaspectrometercombinatie wordt door het KIWA al gedurende enige tijd gebruikt voor het kwalitatief en kwantitatief onderzoek van organische stoffen in oppervlaktewater en drinkwater, niet alleen ten dienste van de diverse speurwerkprojecten, maar ook voor directe controle en dienstverlening aan waterleidingbedrijven en opdrachten van de hoofdafdeling keuringen van het KIWA. De mogelijkheden van de GC-MS combinatie zijn evenwel toch begrensd, immers de te analyseren organische stoffen dienen



A. NOORDSIJ
Hoofdafdeling Speurwerk
KIWA NV



A. KLOK
Hoofdafdeling Speurwerk
KIWA NV

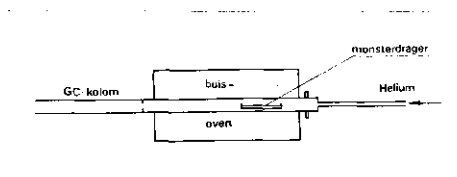
bij een temperatuur van ten hoogste 350 °C gasvormig te zijn. Deze beperking doet zich onmiddellijk als een bezwaar gelden, als een niet-vluchtige organische stof, zoals bijvoorbeeld een kunststof of rubber, ter analyse wordt aangeboden. Aangezien ook die niet-vluchtige verbindingen in het analyseprogramma opgenomen moeten kunnen worden, is aan de GC-MS combinatie een techniek toegevoegd, die genoemde beperking opheft. Deze toevoeging bestaat uit een zogenaamde Curie-puntpyrolyse-eenheid, ontwikkeld door Prof. W. Simon te Zürich, type 9425 van Varian-Aerograph. Met behulp van deze pyrolyse-eenheid is het mogelijk de te onderzoeken verbindingen af te breken tot een aantal verbindingen waarvan het kookpunt beneden 350 °C ligt, waardoor analyse met de GC-MS mogelijk is geworden.

Pyrolyse

Onder pyrolyse wordt verstaan: het door toevoeren van warmte, afbreken van een groot molecuul tot kleinere moleculen. Hierbij mogen geen chemisch actieve gassen aanwezig zijn, omdat anders omzettingen zouden kunnen plaatsvinden, zoals bijvoorbeeld verbranding van de pyrolyseproducten bij aanwezigheid van zuurstof. De meest gebruikte technieken voor pyrolyse zijn: buisovenpyrolyse en gloeidraadpyrolyse.

Buisovenpyrolyse

Het monster wordt ingebracht in een buis-



Afb. 1 - Buisovenpyrolyse.

vormige oven en gepyrolyseerd (afb. 1). De gevormde pyrolyseproducten worden met het dragergas meegevoerd. De buisoven kan goed op een constante temperatuur ingesteld worden. De verblijftijd van de te onderzoeken stof in de oven is echter relatief lang, terwijl de pyrolyseproducten ook nog te lang in de oven aanwezig zijn, waardoor allerlei vervolgreacties kunnen optreden. Bovendien is de verblijftijd niet exact reproduceerbaar vanwege de handelwijze bij het inbrengen van het monster in de verhitte oven. Een bijkomend nadeel is, dat eventueel aanwezig oplosmiddel mede gepyrolyseerd wordt.

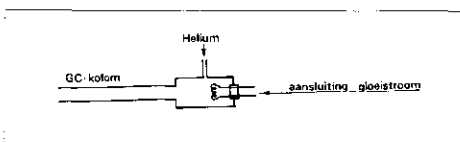
Gloeidraadpyrolyse

Bij deze techniek wordt het te onderzoeken monster op een platina gloeispiraaltje gebracht (afb. 2). Door gedurende een korte instelbare tijd een stroom door het spiraaltje te sturen, wordt een hoge temperatuur bereikt, waardoor het monster op het spiraaltje gepyrolyseerd wordt. De gevormde pyrolyseproducten worden met het dragergas weggevoerd, waardoor geen vervolgreacties optreden. Eventueel aanwezig oplosmiddel wordt, zodra de kooktemperatuur wordt bereikt, eveneens door het dragergas weggevoerd. De gloeidraadpyrolyse heeft als nadeel, dat de eindtemperatuur, en de tijd waarin die temperatuur bereikt wordt, toch vrij moeilijk reproduceerbaar zijn.

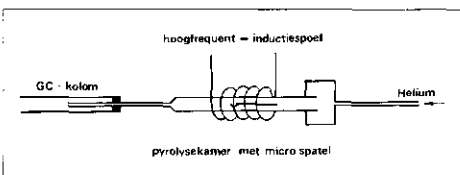
Curiepuntpyrolyse

Onder het 'Curiepunt' wordt verstaan de temperatuur waarbij de ferro-magnetische eigenschappen van een geleider ophouden te

Afb. 2 Gloeidraadpyrolyse.



Afb. 3 Curiepuntpyrolyse.



bestaan, en de geleider paramagnetisch wordt. Dit verschijnsel biedt de mogelijkheid een reproduceerbare temperatuur voor pyrolyse in een eveneens reproduceerbare tijd te realiseren. De warmtebron, die tevens monsterdrager is, wordt gevormd door een ijzer-cobalt-nikkelstaafje. De curietemperatuur ervan wordt bepaald door de verhouding, waarin de metalen in de legering aanwezig zijn. Het is mogelijk om van dit ferromagnetisch materiaal monsterdragers te maken met een curiepunt van 300 °C tot 900 °C.

Het staafje wordt inductief verhit in een hoogfrequent veld (1,2 MHz) tot de curietemperatuur is bereikt. Bij die temperatuur wordt het staafje paramagnetisch, ofwel de relatieve magnetische permeabiliteit wordt 1. Hierdoor wordt nog maar zeer weinig energie van het hoogfrequente veld in de vorm van warmte opgenomen. Het staafje koelt af tot iets beneden de curietemperatuur, waardoor het weer een hoge magnetische permeabiliteit verkrijgt, en de temperatuur weer snel stijgt.

Zolang het staafje zich in het hoogfrequente veld bevindt, zal de temperatuur zich stabiliseren op de curiewaarde. Het proces van verhitten en stabiliseren vindt in slechts enkele milliseconden plaats.

Het te analyseren monster wordt op een microspatje van ferromagnetisch materiaal in de glazen pyrolysekamer gebracht, die via een injectienaald is verbonden met de gaschromatografische kolom (afb. 3). Na de pyrolyse zullen de pyrolyseproducten met het dragergas Helium meegevoerd worden in de kolom en volgens de normale GC-MS-procedure geanalyseerd kunnen worden. Vanwege de voordelen van dit systeem ten opzichte van de buisovenpyrolyse en de gloeidraadpyrolyse, is van dit systeem gebruik gemaakt bij de analyse van kunststoffen zoals rubbers.

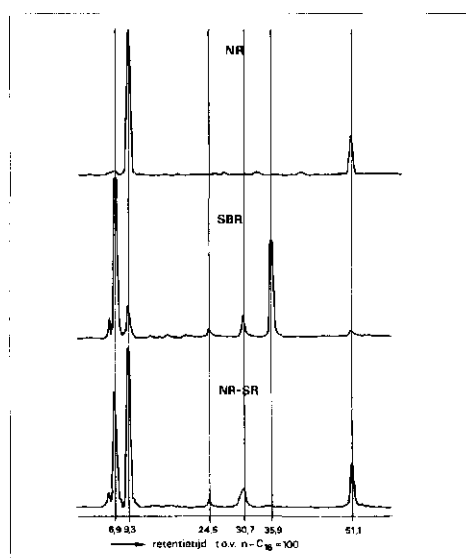
Experimenteel onderzoek

Van een aantal rubbersoorten met bekende samenstelling zijn met behulp van de curiepuntpyrolyse-apparatuur, gekoppeld aan een gaschromatograaf, pyrogrammen gemaakt. In de volgende tabel zijn enkele gegevens en condities van de gaschromatograaf (Varian 27-40) en de pyrolyse-apparatuur opgenomen.

Analytische kolom:	6' x 1/8" RVS 5% OV-1 op chromosorb WAW-DMCS 80 - 100 mesh
dragergas	Helium
dragergas snelheid	20 ml/minuut
oventemp. programma	25 ° tot 300 °C
programmeersnelheid	12 °/minuut
Pyrolysetemperatuur	600 °C.
Pyrolysetijd	4 sec.

De gegevens van enkele pyrogrammen zijn

Rubbersoort	Karakteristieke pieken in pyrogram	Retentietijd t.o.v. n-C ₁₆ = 100	Piekhoogteverhouding
natuurrubber	isopreen	9.3	100
	diisopreen (= limoneen)	51.1	21.8
isopreenrubber (synthetisch)	isopreen	9.3	100
	diisopreen (= limoneen)	51.1	17.0
SBR	butadien	6.9	100
	cyclohexeen	24.5	2.8
	cyclooctadien	30.7	3.6
	styreen	35.9	27.9
natuurrubber - SBR	butadien	6.9	20.0
	isopreen	9.3	100
	styreen	35.9	1.7
	diisopreen	51.1	26.1



Afb. 4 - Pyrogrammen van natuurrubber (NR), styreenbutadieenrubber (SBR) en een mengrubber van natuurrubber en butadieenrubber (NR-SR).

in de volgende tabel opgenomen (zie ook afb. 4).

Verder zijn pyrogrammen gemaakt van onder andere polyurethaan, nitril-butadieen rubber, chloropreen rubber, ethyleen-propyleen copolymeer, polystyreen en polyethyleen.

Na analyseren en bestuderen van deze pyrogrammen kan gesteld worden, dat bij de toegepaste pyrolysetechniek pyrogrammen verkregen worden met reproduceerbare piekhoogteverhoudingen en retentietijden, terwijl de gevormde pyrolyseproducten de mono- en soms de dimeren blijken te zijn van de gepyrolyseerde polymere verbinding of van de mengpolymeer. Door vergelijken van een onbekend pyrogram met de aanwezige standaard-pyrogrammen kan meestal vastgesteld worden waaruit de onbekende kunststof bestaat. In geval van twijfel, of bij ontbreken van vergelijkingsmateriaal, kunnen de pyrolyseproducten meestal eenvoudig met de massaspectrometer geïdentificeerd worden.

De analysetijd van een rubber of kunststof

met alleen pyrolyse-gaschromatografie is ongeveer 1 uur. Wanneer een massaspectrometrisch onderzoek verricht moet worden, duurt een analyse 2 tot 4 uur, afhankelijk van de aard van het te onderzoeken materiaal.

Conclusie

De curiepuntpyrolyse techniek, gekoppeld aan een GC-MS systeem, blijkt een zeer goed hulpmiddel te zijn bij de structuuranalyse van organische verbindingen, waarvan het kookpunt te hoog is om een directe GC-MS-analyse mogelijk te maken.

