

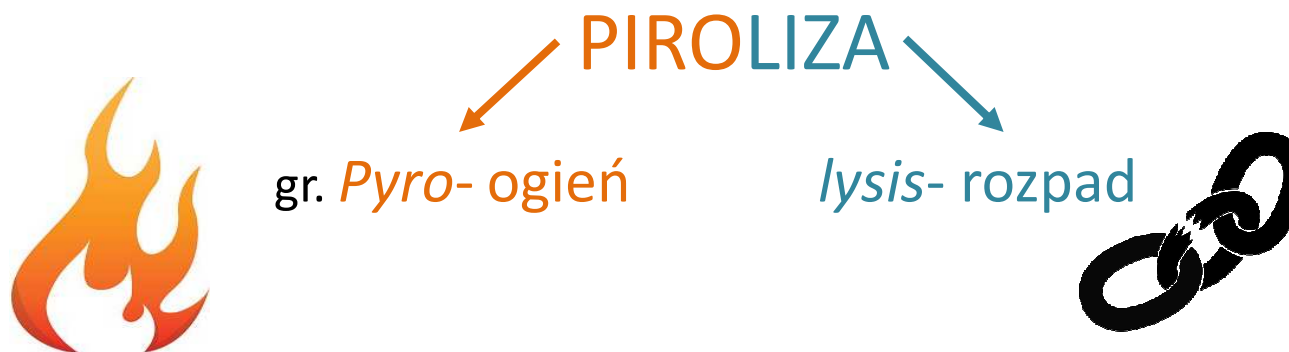
Piroliza jako technika analityczna

dr inż. Marek Klein

Laboratorium Analityczne ekotechLAB

ekotechLAB

Czym jest piroliza?



- Zwana też **suchą destylacją, termolizą** lub **destylacją rozkładową**
- proces degradacji zachodzący pod wpływem wysokiej temperatury
- prowadzony bez dostępu tlenu

Piroliza
 $\lambda=0$

Zgazowanie
 $0<\lambda<1$

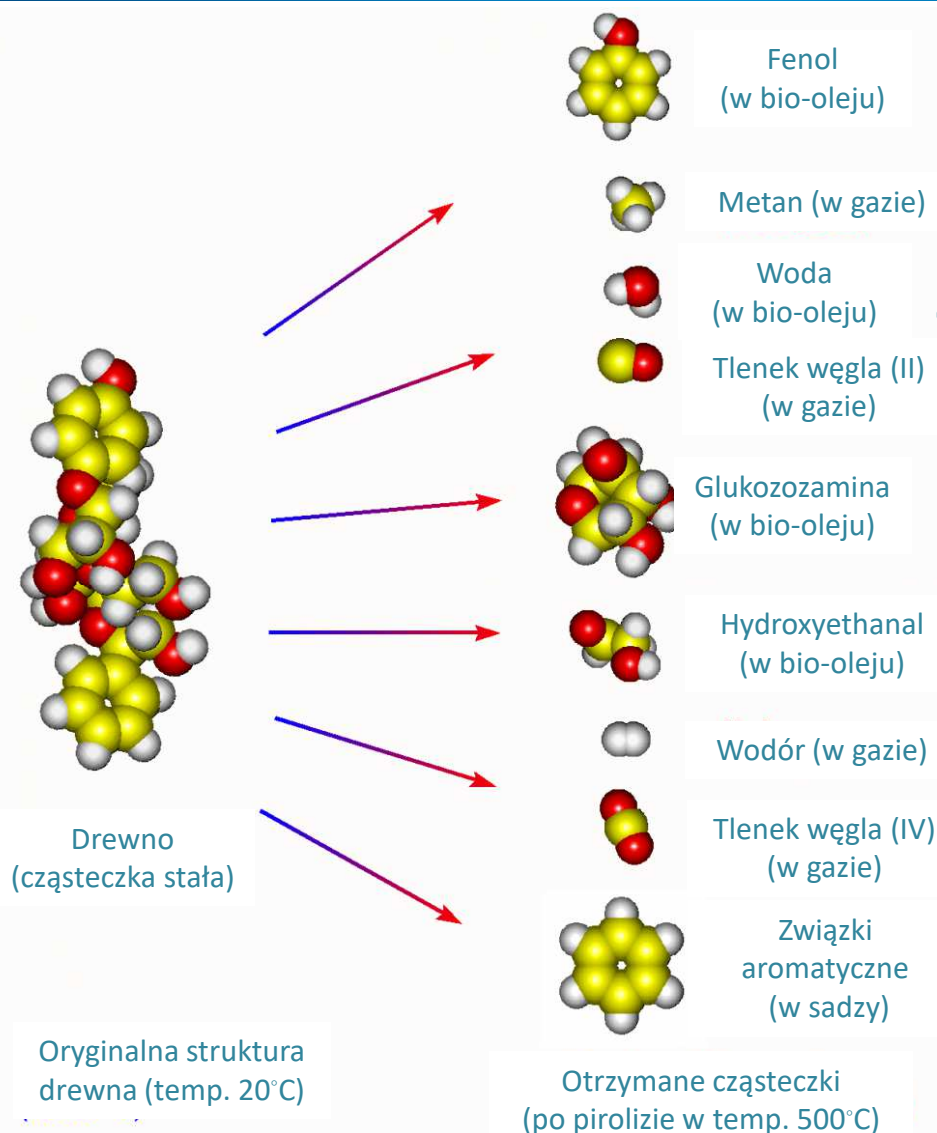
Spalanie
 $\lambda>1$

Piroliza w technologii

- otrzymywania węgla drzewnego
- produkcji koksu z węgla kamiennego
- odzyskiwania monomerów z polimerów w ramach recyklingu
- produkcji acetylenu z metanu
- w przemyśle petrochemicznym:
 - kraking termiczny
 - kraking katalityczny
- utylizacja odpadów (piroliza RDF)

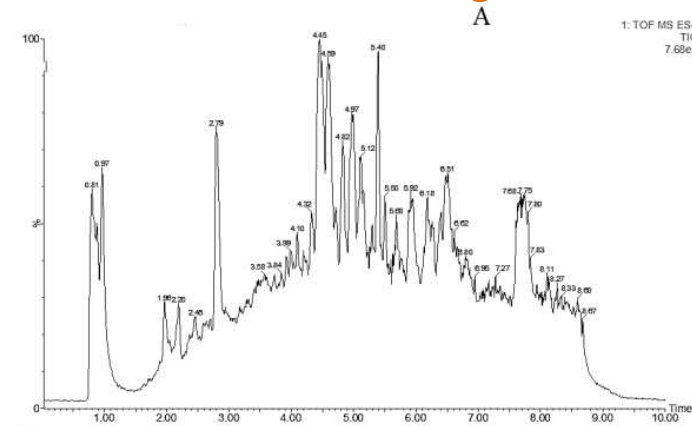


Piroliza w chemii analitycznej

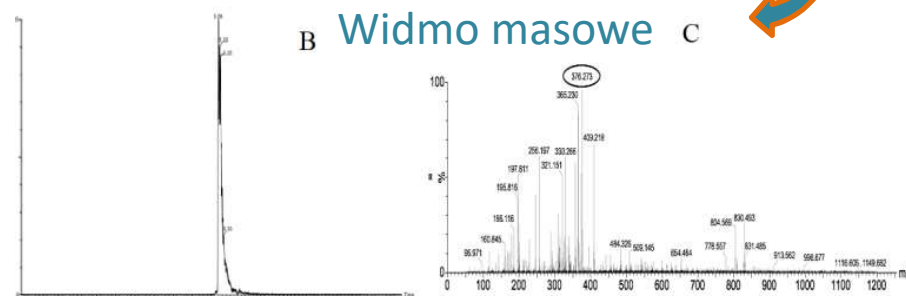


Jest to poddawanie cząsteczek organicznych
szybkiej fragmentacji termicznej
w środowisku beztlenowym, a następnie
analizie GC/MS powstałych związków

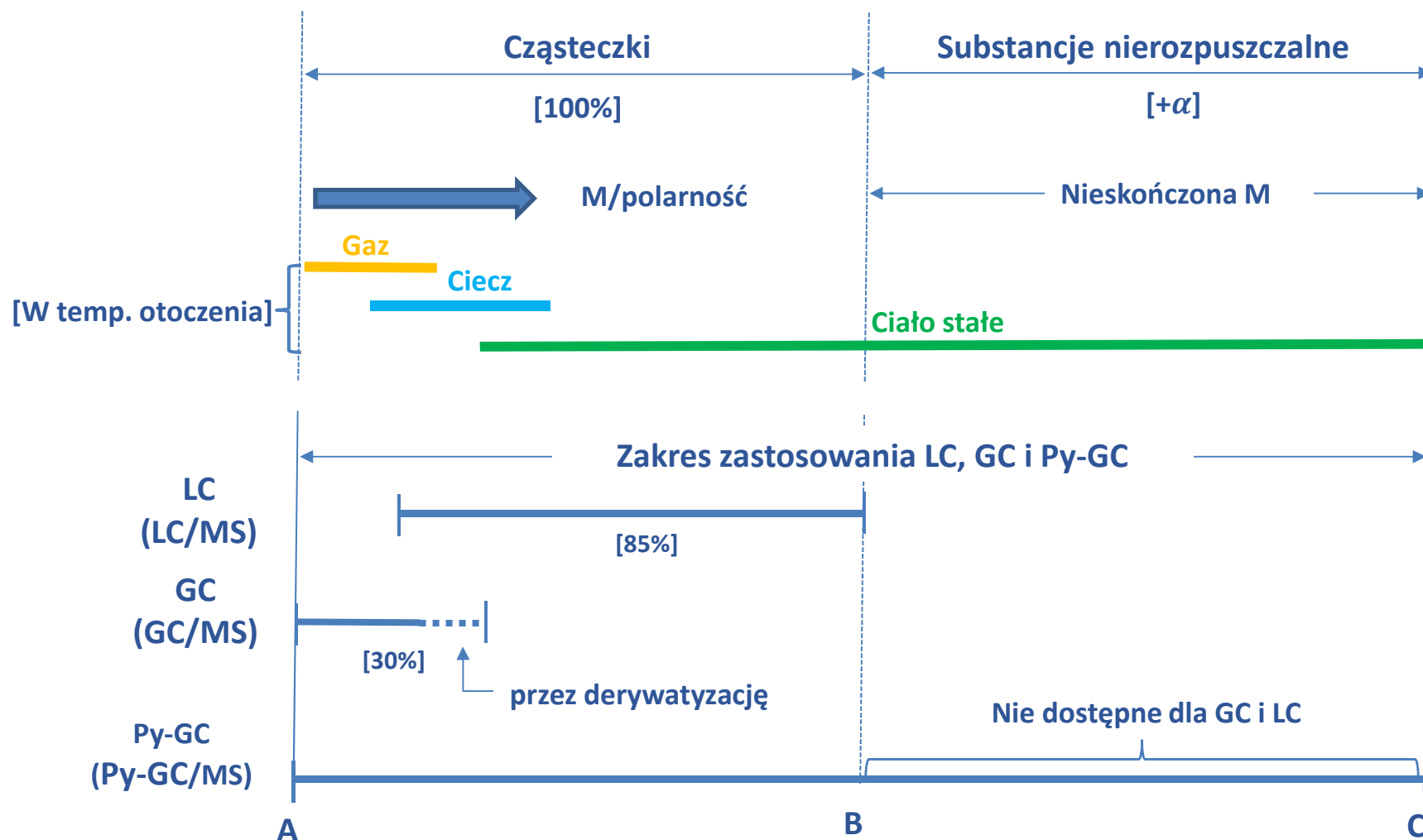
Chromatogram



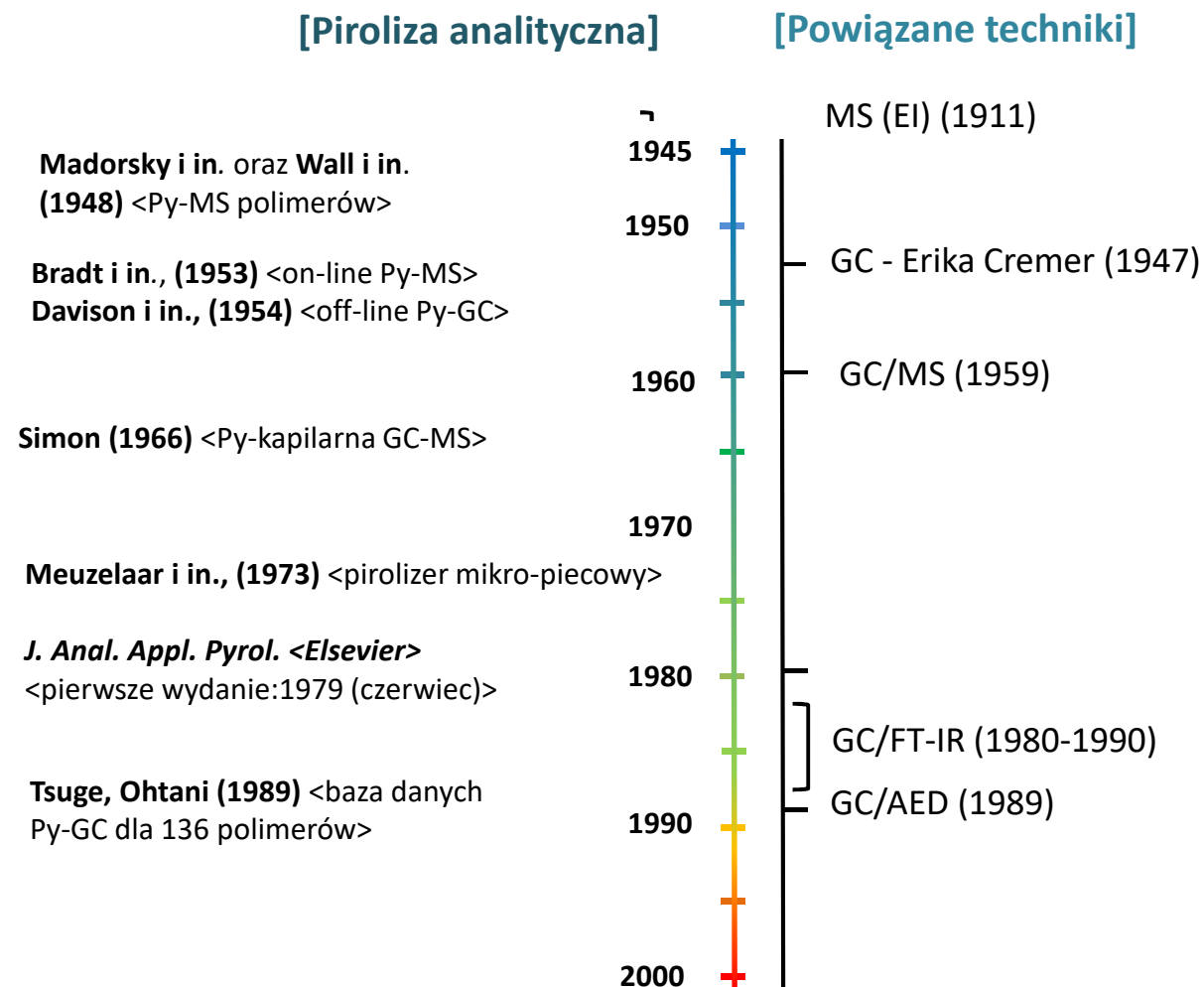
B Widmo masowe C



Zastosowanie technik chromatograficznych

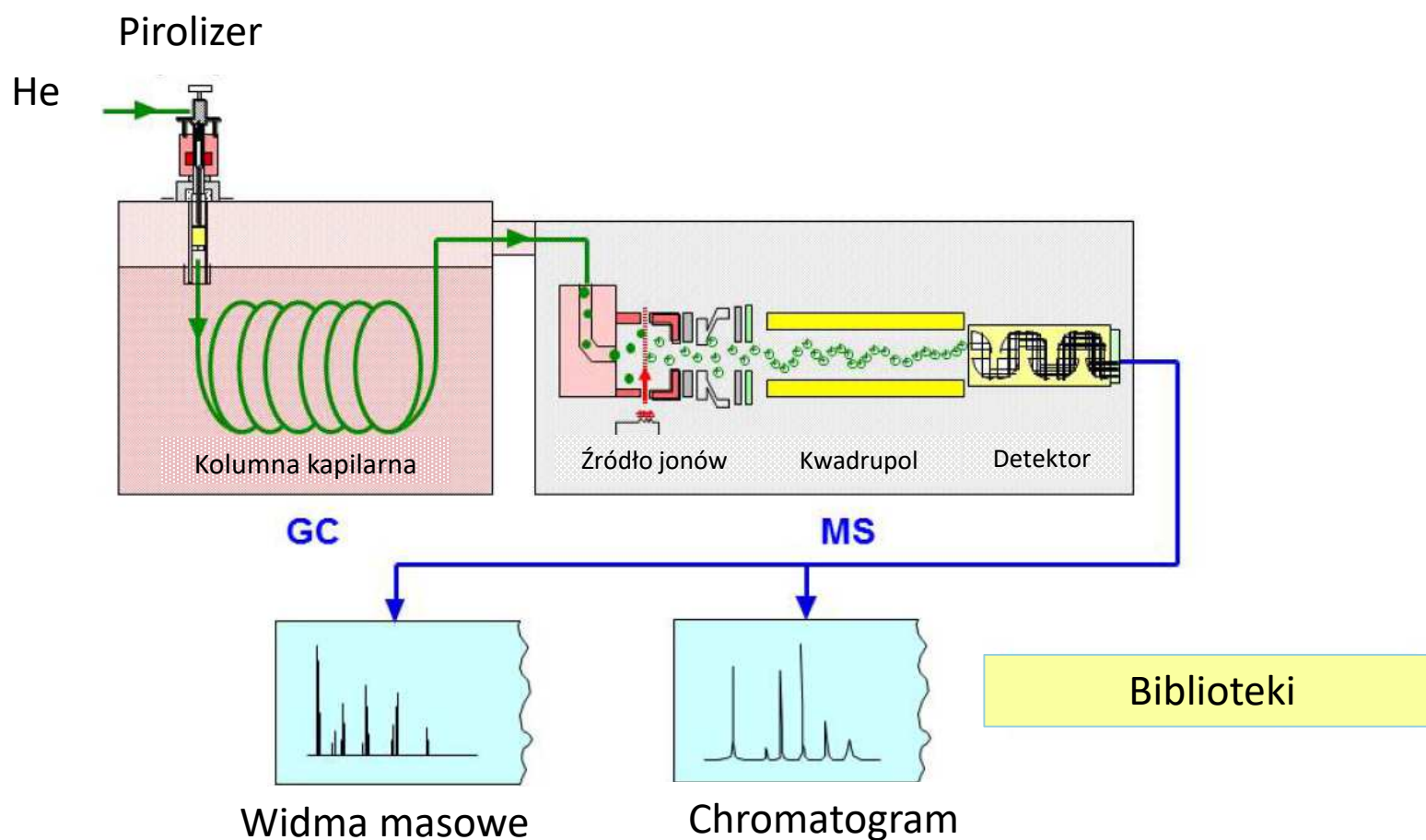


Historia

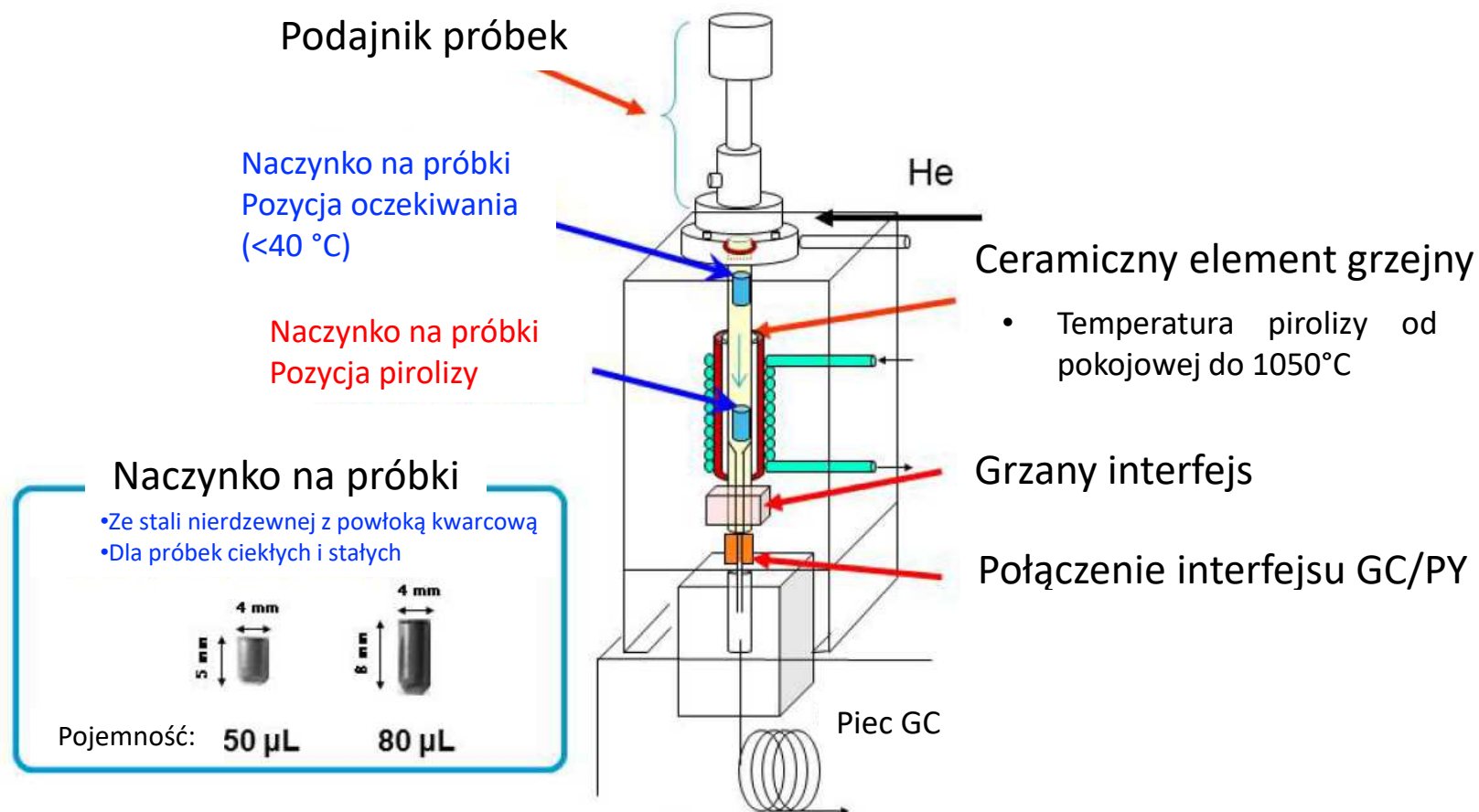


Pyrolysis - GC/MS Data Book of Synthetic Polymers: Pyrograms, Thermograms

Typowy układ pomiarowy dla Py-GC/MS

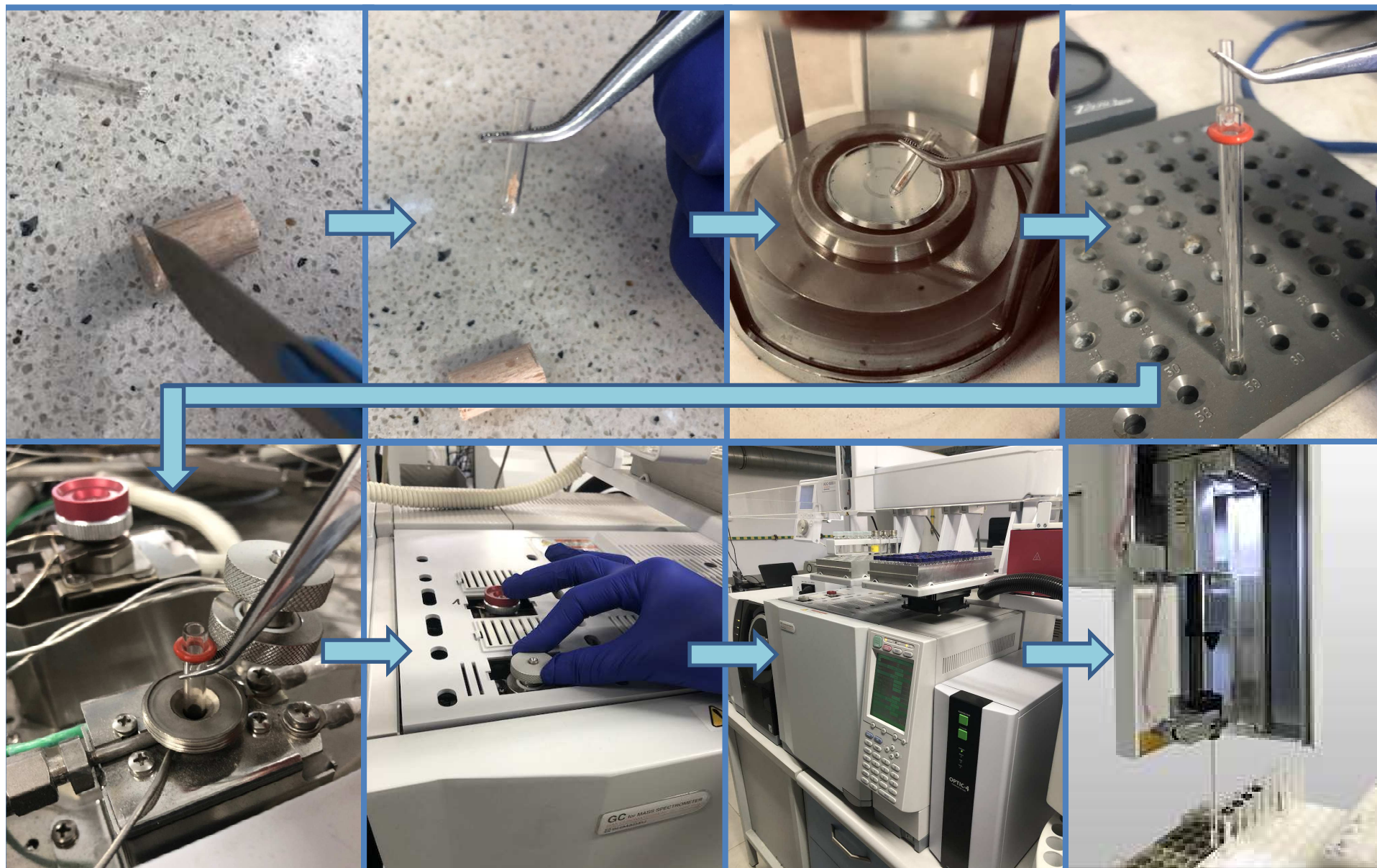


Schemat pirolizera



EGA/PY-3030D

Przygotowanie próbki do analizy

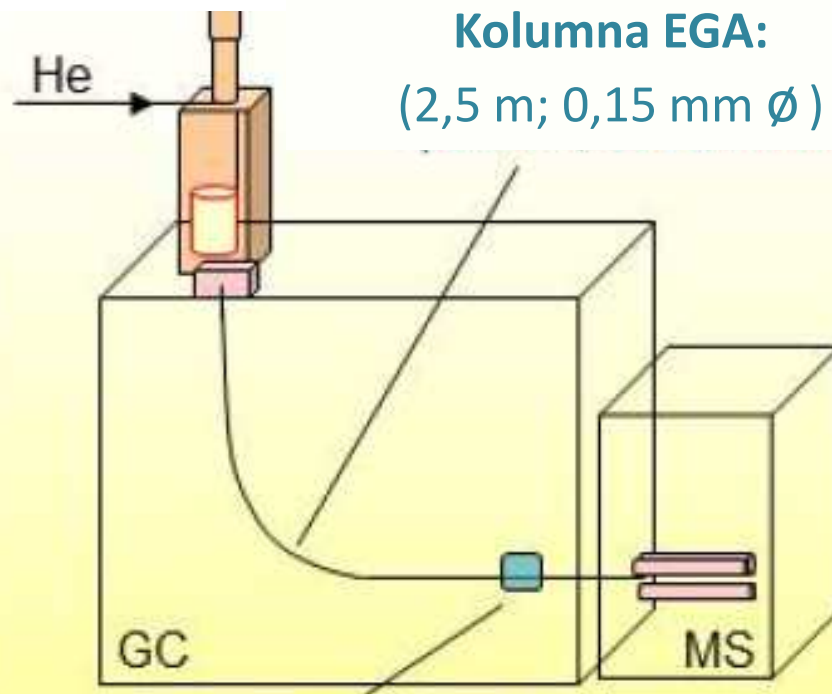


EGA GC/MS

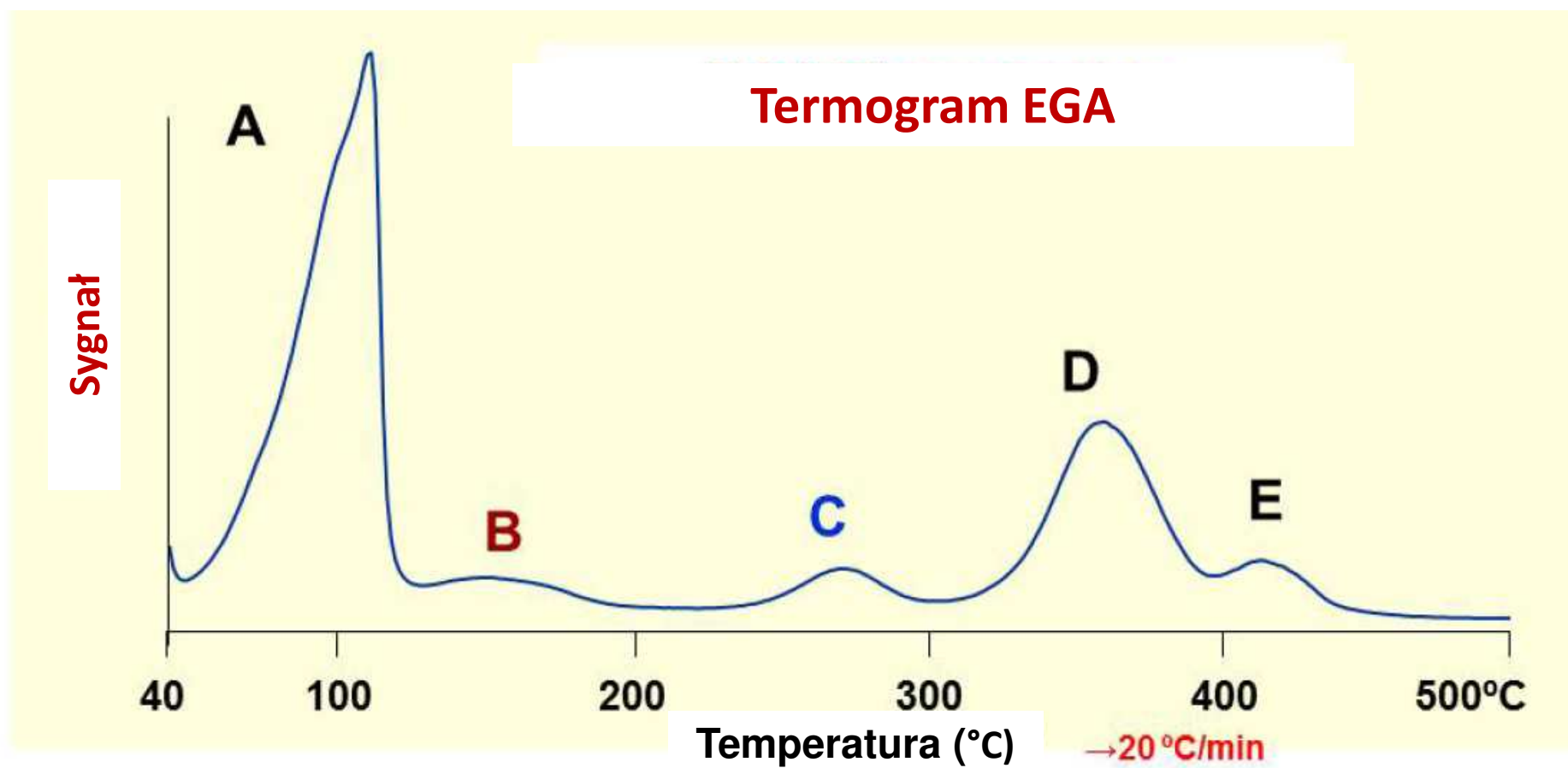
Evolved Gas Analysis - Analiza uwalnianych gazów

**Temperatura EGA: np. 30-700°C
(20°C/min)**

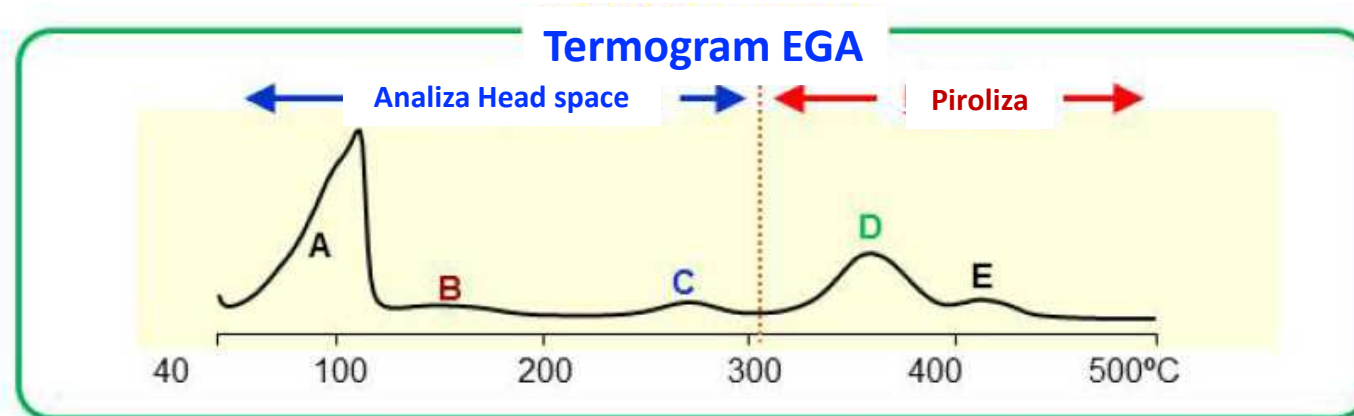
Kolumna EGA:
(2,5 m; 0,15 mm Ø)



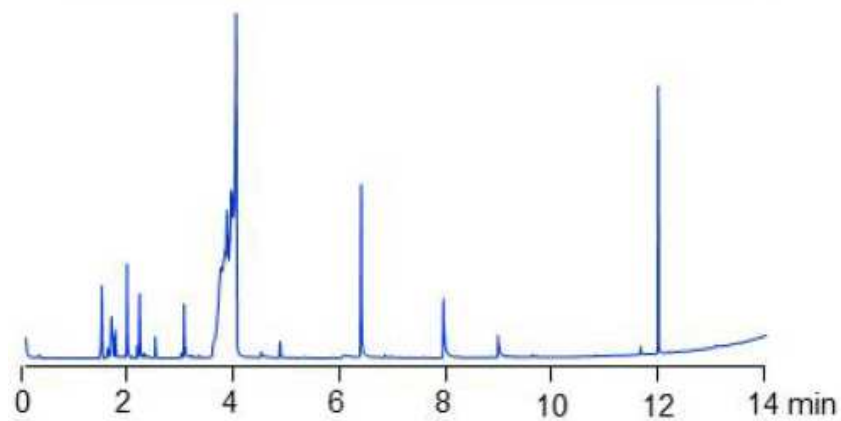
Piec GC: 300 °C
(izoterma)



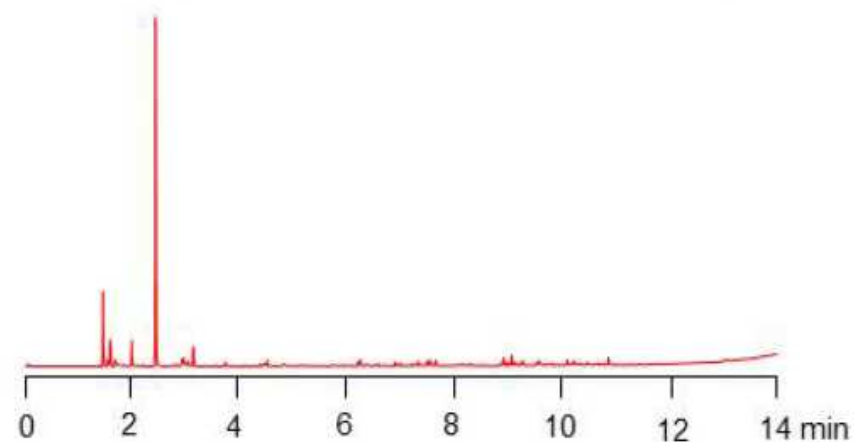
EGA GC/MS



Krok 1: Head space
W temp od 40 do 310°C (A/B/C)

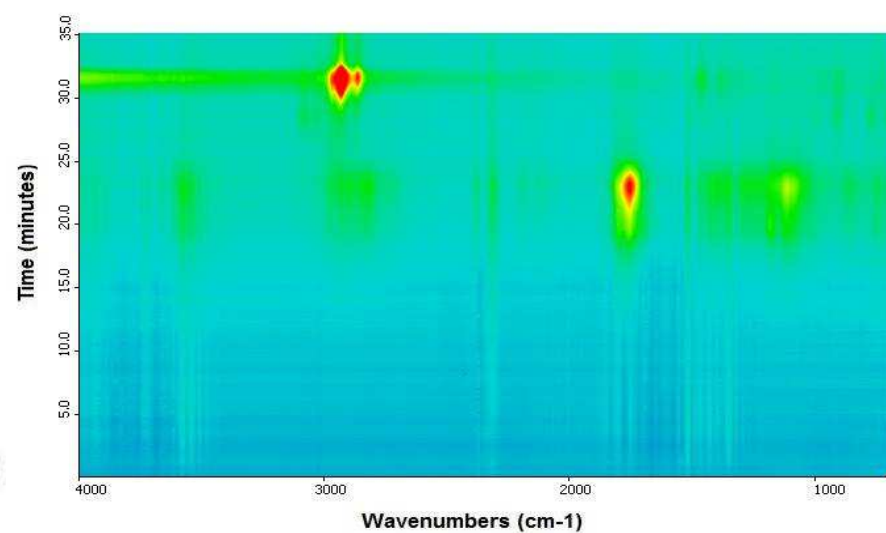
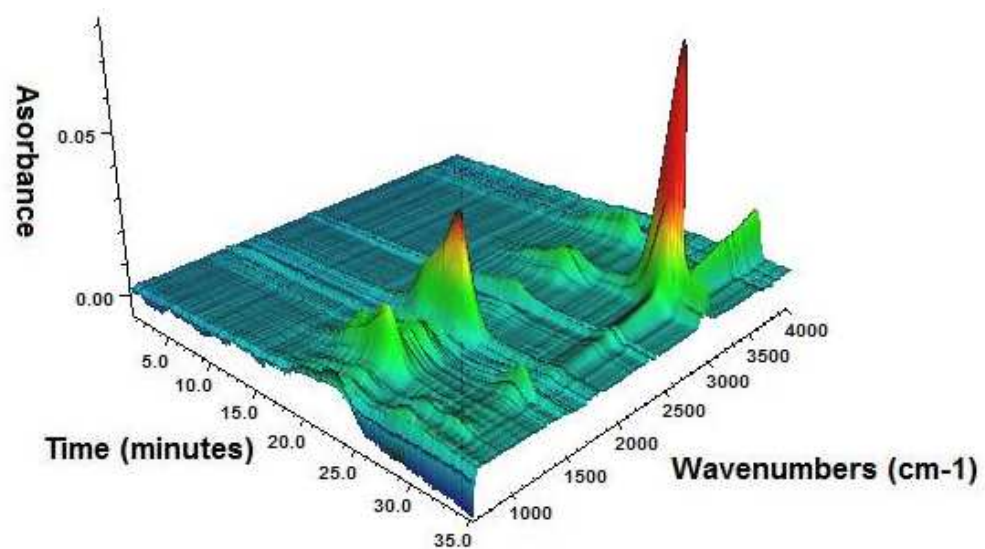


Krok 2: Piroliza
W temp. 550°C (D/E)



TGA -FTIR

Thermogravimetric analysis - termiczna analiza grawimetryczna



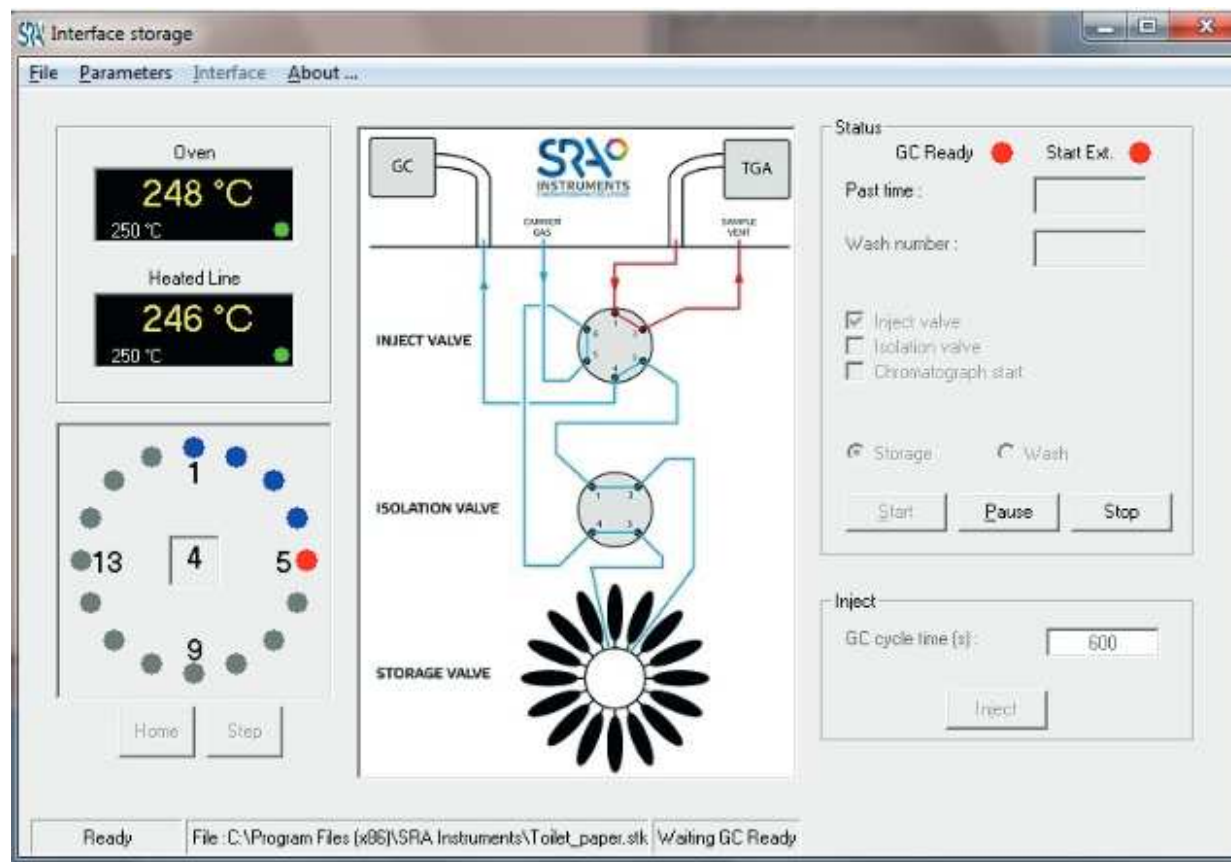
Analiza TGA GC/MS

System TGA-IST16-GC/MS

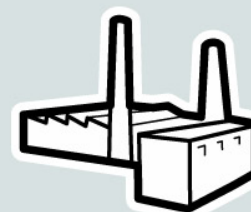
jest doskonałym rozwiązaniem do wszechstronnych jakościowych i ilościowych analiz molekularnych dla gazowych produktów rozkładu.



IST 16 STORAGE-INTERFACE DLA UKŁADU TGA GC/MS



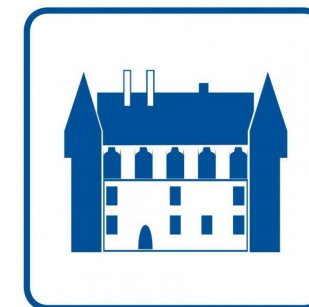
 **Przemysłowe**- tj. analiza: czystości składu, polimerów, identyfikacji polimerów



 **Środowiskowe/biologiczne/ geologiczne**- analiza materii organicznej w wodzie, glebie, analiza biopolimerów



 **Kulturowe**- w ochronie zabytków i konserwacji dzieł sztuki oraz archeologii

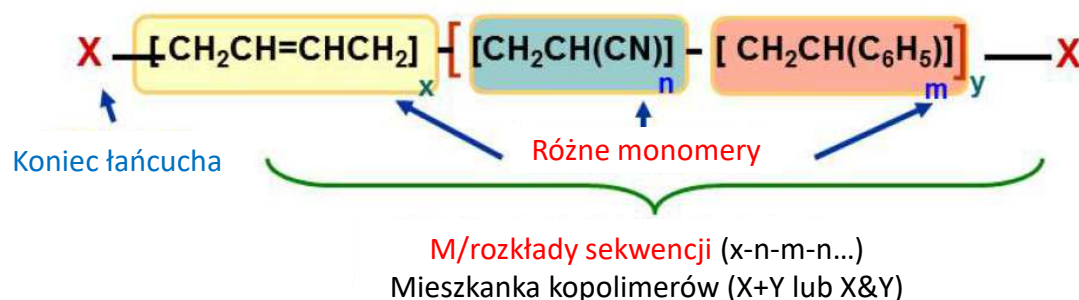


 **W kryminalistyce**: analiza porównawcza dowodów w sprawach sądowych



Charakterystyka związków polimerowych metodą Py-GC/MS

- Identyfikacja materiałów polimerowych nieznanego tworzywa
- Strukturalna charakterystyka polimerów



- Mechanizmy i kinetyka rozkładu związków polimerowych
- Ilościowa i jakościowa analiza domieszek

W archeologii

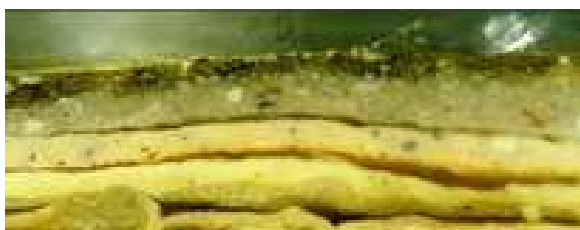
Dlaczego po tysiącach lat mumie egipskie są zachowane w tak dobrym stanie?

- Metoda „odcisku palca”
Py-GC/MS może dostarczyć cennych wskazówek na temat składu starożytnych materiałów balsamicznych, które zwykle składają się ze złożonych naturalnych wosków o bardzo niskiej lotności po procesie starzenia się





Tiziano Vecellio - Tycjan - (1487-1576)
– Madonna z wiśniami, 1517-18.

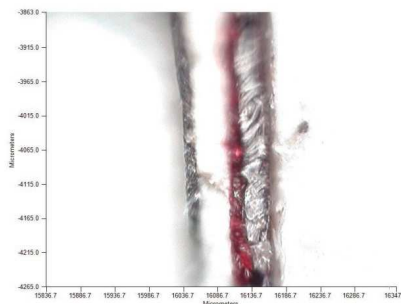


Dlaczego prace Tycjana przewyższają kunsztem prace większości współczesnych artystów?

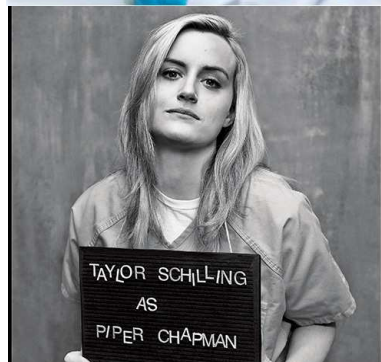
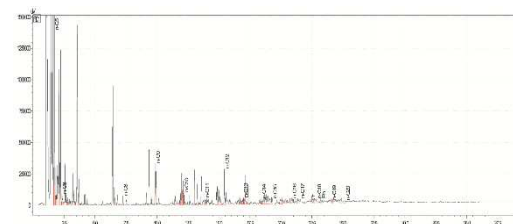
- Analiza metodą „odcisku palca” Py-GC/MS różnych warstw lakieru i farby może pomóc w odkryciu składu receptur malarskich i technik dawnych mistrzów, w celu doboru odpowiednich metod przywracania im blasku lub do sprawdzenia, czy dzieło poddawane było późniejszym przeróbkom

W sądownictwie

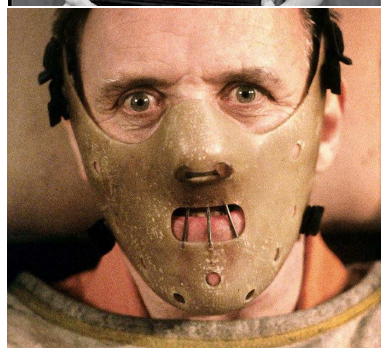
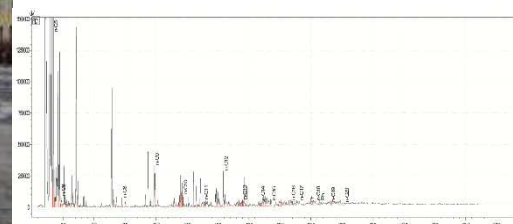
Analiza Py-GC próbek lakieru



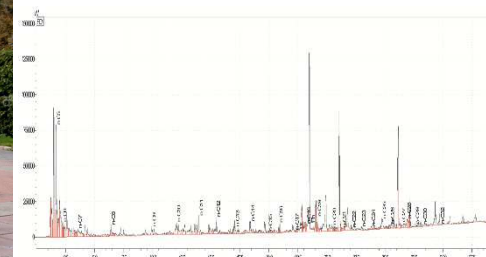
Dowód



Podejrzany A

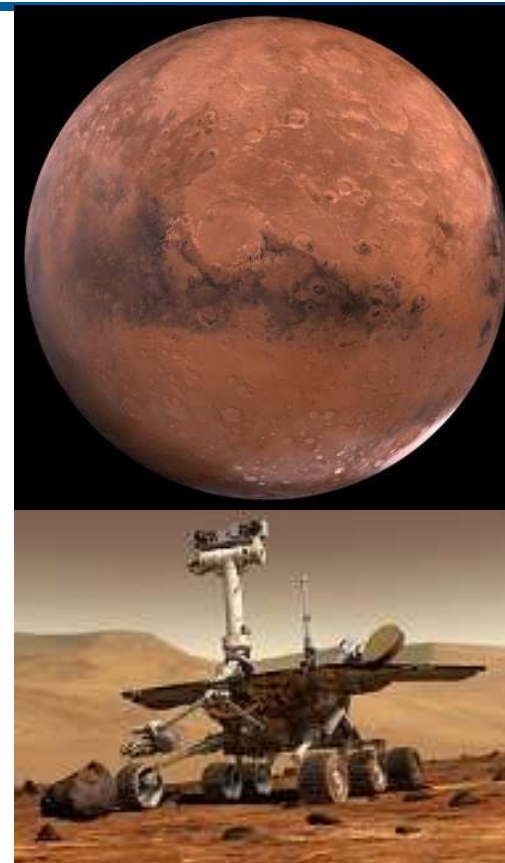
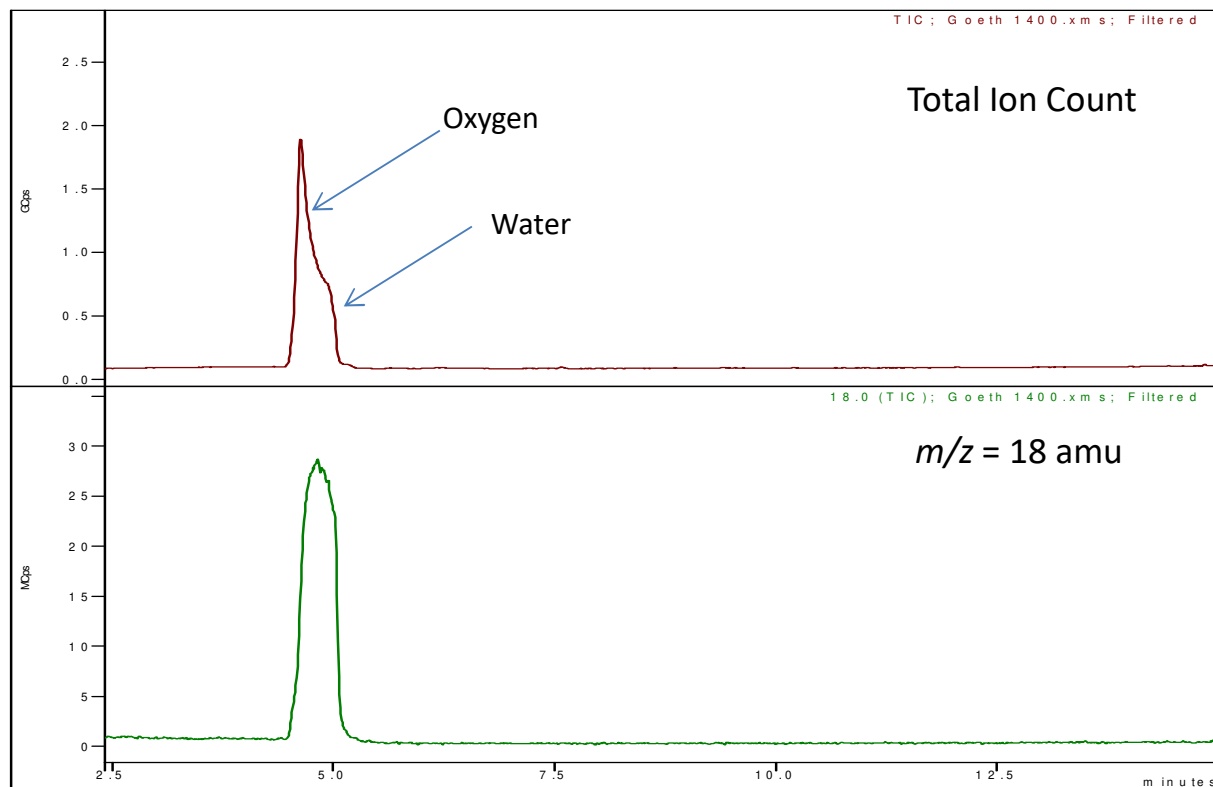


Podejrzany B



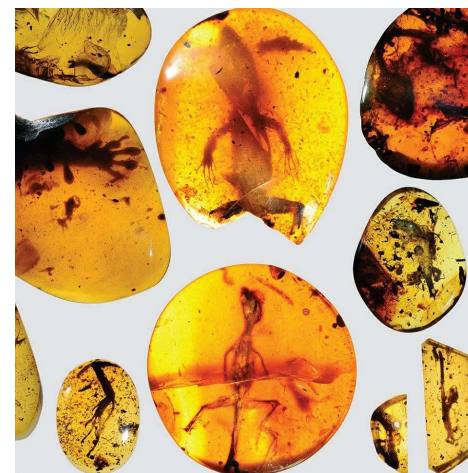
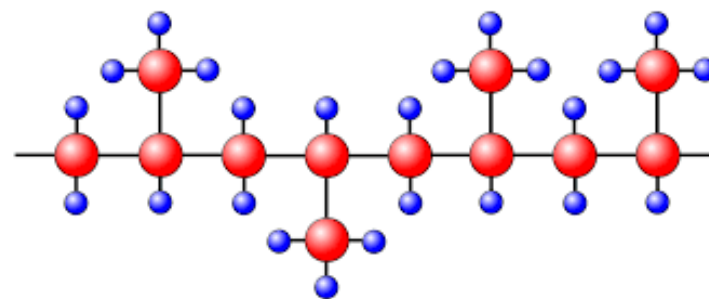


Analiza Py-GC/MS getytu



Próbkę getytu ($\text{FeO}(\text{OH})$) najpierw poddano pirolizie w temperaturze 750°C , aby usunąć wszystkie substancje z wyjątkiem tych o wysokiej temperaturze rozkładu. Następnie, tą samą próbkę poddano pirolizie w temperaturze 1400°C , w celu wykrycia dwóch kluczowych cząsteczek- tlenu i wody. Odkąd "Spirit", łazik NASA, wykrył duże ilości getytu na powierzchni Marsa, stało się jasne, iż na Marsie istnieje rzeczywiste źródło wody i tlenu; zaś dostęp do niego wymaga jedynie podgrzania getytu w odpowiednich warunkach, aby uwolnić te życiodajne substancje.

- Badanie polimerów
- Badania bursztynów
- Rejestracja REACH
- Prace na zlecenie prokuratury
- Identyfikacja nieznanymi substancji



Identyfikacja nieznanych substancji

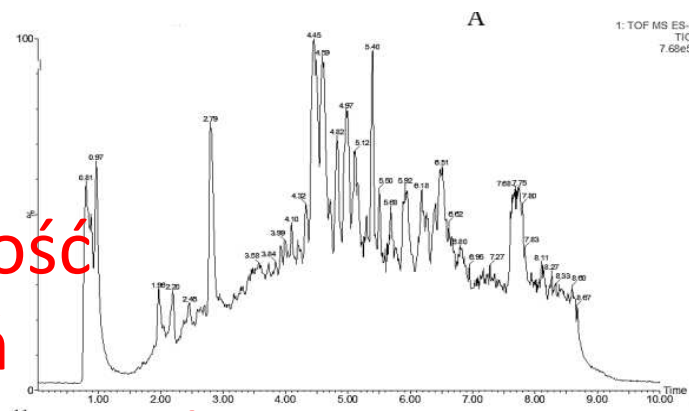
1. Skład pierwiastkowy
2. FTIR
3. Zawartość wody KF
4. GC-MS
5. LC-MS lub GPC
6. TGA + TGA-FTIR lub TGA-TD-GC/MS



Zalety i wady Py-GC/MS

- ✓ Możliwość analizy ciał stałych
- ✓ Duża ilość informacji o składnikach
- ✓ Metoda uzupełniająca dla FTIR
- ✓ Mała ilość zużywanej próbki (kilkadziesiąt μg)
- ✓ Możliwość automatyzacji
- ✓ Możliwość prowadzenia derywatyzacji

- Metoda niszcząca
- Niska (ilościowa) powtarzalność
- Istotny wpływ zanieczyszczeń
- Brak międzynarodowych standardów pomiarowych



DZIĘKUJĘ
ZA UWAGĘ!