

Dosya Konusu



Beril Yılmaz

Uzm. Kimyager
Satış Mühendisi
Ant Teknik Cihazlar

Süleyman Seyhan

Yüksek Kimyager
Satış Mühendisi
Ant Teknik Cihazlar

Polimer ve Plastik Analizlerinde Analitik Cihazların Yeri ve Bir Uygulama Örneği: EGA-GCMS ile Gaz Analizleri

Monomerlerin biraraya getirilmesi ile ortaya çıkan doğal veya suni malzemelere "polimer" adı verilmektedir. Polimerler, kimyadan boyaya, gıda ambalajlarından tekstile birçok sektörde kullanılan binlerce uygulaması ile, günlük hayatımızın vazgeçilmez birer parçası haline gelmiştir. PE, PEEK, PP, PVA, PVC, Naylon, PDMS, PMMA, PET, PTFE maddeler, polimer çözeltileri, süspansiyonlar, gıda ve içecek ambalajları, yapıştırıcılar, oyuncaklar, kırtasiye malzemeleri ve diğer tüketim ürünleri, boyalar, mürekkepler ve fiberler polimerik özellik gösteren malzemelerden bazılarıdır.

Polimer üretim sürecinde analitik cihazlar, polimer katkılarının ve zararlı malzemelerin değerlendirilmesinde; polimer formülasyonlarındaki bilinmeyen katkıların tespiti; hammadde girdi kontrolü, kalite kontrol ve Ar-Ge aşamalarında; ürünün fiziksel özelliklerinin değerlendirilmesinde; ürünün termal özelliklerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu makalede, plastik-polimer analizlerinde analitik cihazların kullanım yerleri ve önemi üzerinde durulacak ve GCMS Pyroliz Analiz Sistemi ile Polimerlerde Açığa Çıkan Gaz (Evolved Gas) analizi uygulama örneğine yer verilecektir.

Bisfenol A (BPA) Analizi

Bisfenol A (BPA) plastik-polimer endüstrisinde antioksidan, fungusit ve ara ürün olarak kullanılan renksiz, organik bir bileşiktir. Bu bileşiğin insan ve hayvan vücutlarında hormon sistemlerine zarar vererek kanser, kalp hastalıkları ve beyin hasarları gibi gelişimsel ve üremeye ilgili sorunlara yol açabildiği tespit edilmiştir. Bu riskler nedeniyle

le de BPA zararlı bir toksik bileşik olarak tanımlanmış; bi-beronlarda, damacanalarda ve gıdayla temas eden diğer maddelerde kullanımı da birçok ülkede yasaklanmıştır.

Bisfenol A analizlerinde, termal desorpsiyon ve pyroliz gibi ısıya dayalı örnek hazırlama teknikleriyle birlikte GCMS tekniği, LCMSMS tekniği veya floresans dedektörlü HPLC tekniği kullanılmaktadır.

Ftalat Esterlerinin Analizi

REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical Substances) Yönetmeliği, kimyasalların kaydı, değerlendirilmesi, izni ve kısıtlanmasını öngören yeni bir Avrupa Birliği mevzuatıdır. Söz konusu yönetmelik kapsamında, Haziran 2012 itibarıyla 84 madde kanserojen, toksik veya mutajen özellikleri nedeniyle REACH SVHC (Yüksek Önem Arz Eden Maddeler) aday listesine dahil edilmiştir. SVHC listesindeki akrilamid, antrasen, ftalatlar, MDA ve TCP gibi bazı maddeler plastik-polimer endüstrisinde de kullanılmaktadır.

Ftalatlar plastik oyuncaklar gibi toplum tarafından hassasiyetle yaklaşılan bir ürün grubunda kullanılan polimerlerin içeriğinde de bulunabileceği için, özellikle oyuncak analizlerinde öncelikli olarak talep edilmektedir. SVHC listesindeki ftalatlar arasında diisobutyl phtalate (DIBP), di-n-butyl phtalate (DBP), benzyl butyl phtalate (BBP) ve bis (2-ethylexyl) Phtalate (DEHP) de yer almaktadır.

Ftalat esterlerinin analizlerinde, LCMSMS tekniği veya ısıya dayalı pyroliz tekniği ile birlikte GCMS tekniği kullanılmaktadır.



Şekil 1. LCMS-8030 Triple Quadrupole Kütle Spektrometre Sistemi

RoHS / ELV Yönetmeliklerine İlişkin Analizler

Polimer malzemeler otomobiller ve otomobil parçaları ile elektrikli ve elektronik ekipmanlarda sıklıkla kullanılmaktadır. Avrupa Birliği, çevre kirliliğine yol açabilecek ağır metal ve diğer zehirli maddeleri içeren ürünlerin AB ülkelerine ihracatına bazı kısıtlamalar getirmiştir.

RoHS (Restriction of Hazardous Substances) ve ELV (Ömrünü Tamamlamış Araç) gibi Avrupa Kimyasal Madde Yönetmeliklerinde adı geçen maddelerin analizlerinde analitik cihazlar sıklıkla kullanılmaktadır.

ELV Yönetmeliği gereği, AB ülkelerine ihraç edilecek olan araçlar, kadmiyum (Cd), kurşun (Pb), Civa (Hg) veya Heksavalent Krom (Cr6+) içermemelidir. Benzer şekilde RoHS (Elektrikli ve Elektronik Ekipmanlarda Zehirli Maddelerin Kısıtlanması) Yönetmeliği gereği ise elektrik ve elektronik ekipmanlarda, PBB (polibromine bifenil) ve PBDE (polibromine difenil eter) tipindeki alev geciktiriciler ile Cd, Pb, Hg ve Cr6+'nın kullanımına kısıtlama getirilmiştir.

RoHS ve ELV Yönetmeliklerinde bulunan maddelerin analizlerinde, Enerji Dağılımlı X-Ray Floresans Spektrometre (EDX), İndüktif Eşleşmiş Plazma Spektrometre (ICP), Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre (AA), Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometre (GCMS), Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR) ve UV-VIS Spektrofotometreler, cihazları gibi analitik cihazlara farklı noktalarda ihtiyaç duymaktadır.

Migrasyon Testleri

Gıda ile temas halindeki plastik malzemelerde toplam ve spesifik migrasyon testleri gıda güvenliği açısından önem arz etmektedir. Migrasyon testlerinde BPA, ftalat esterleri, arsenik, kadmiyum, civa, kurşun, selenyum v.b. iz metallerin analizleri yapılmakta ve analizler için LCMSMS, GCMS, HPLC, EDX, ICP, AA ve FTIR teknikleri kullanılmaktadır.

Ağır Metaller

Kurşun, civa, kadmiyum gibi toksik metallerin plastiklerde kullanımı ile ilgili tartışmalar sürmektedir.

Kurşun ve kadmiyum plastik poşetlerde renklendirici olarak kullanılan pigmentlerin içine katılabilmekte veya esnek PVC

ambalajlarında düşük maliyetli bir plastifiye ajanı ve UV stabilizeri olarak kullanılabilir.

Örnek olarak 2012 senesi içerisinde ABD'de marketlerden toplanan 125 plastik alışveriş poşeti üzerinde XRF ile yapılan tarama testlerinde poşetlerden 3'ü haricinde hiçbirinin kurşun içermediği tespit edilmiştir. Öte yandan testi geçemeyen 3 poşetin her birinin kendi ağırlığının ortalama %1'i seviyelerinde kurşun içermekte olduğu belirlenmiştir. Washington Ekoloji Departmanı sözcüsü tarafından yapılan açıklamada bu kalıcı ve biyolojik olarak biriken toksinin kullanımının doğaya etkileri nedeniyle kabul edilemez olduğu ve konu ile ilgili cezai işlem başlatıldığı belirtilmiştir.

Termal Özelliklerin Analizi (Kristalizasyon, Termal Dekompozisyon, Viskoelastisite)

Isı absorpsiyonu, spesifik ısı kapasitesi, reaksiyon hızı, buharlaşma ve dekompozisyon, gaz absorpsiyonu, nem içeriği, ısı dayanımı, termal genleşme-büzülme gibi özelliklerin belirlenmesinde termal analiz sistemleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

Polimerler üretim prosesi esnasında çeşitli ısı işlemlere tabi tutulmaktadır. Bu ısı işlemler ürün kalitesi üzerinde doğrudan etkili olduğundan termal özelliklerin anlaşılması ve üretim prosesi esnasında optimum sıcaklık kontrolünün uygulanması gerekmektedir. Bir ürünün termal özelliklerinin belirlenmesi fiziksel özellikleri ile sıcaklık arasındaki ilişkinin değerlendirilmesini içermektedir. Fiziksel özellikler kütle, sıcaklık, entalpi, boyutlar ve dayanıklılık gibi özellikleri kapsamakta ve farklı özelliklerin belirlenmesinde farklı termal analiz sistemleri kullanılmaktadır.

Termal analiz, bir maddenin bir sıcaklık programına uygun olarak sıcaklık değiştirilirken, ürünün fiziksel özelliklerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir dizi tekniği içermektedir. Bu teknikler polimerlerin termal karakteristikleri ve özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak için kullanılmaktadır. Örnek olarak, diferansiyel termal analiz veya diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) füzyonun incelenmesi için; termogravimetri veya simultane termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (Simultane DTA-TG) dehidrasyon ve termal dekompozisyon sonucunda oluşan ağırlık değişimlerinin incelenmesi için; termomekanik analiz (TMA) ise genleşme ve büzülmenin incelenmesi için kullanılabilir.

Uygulama Örneği: Ega-MS Piroliz Analiz Sistemi ile Açığa Çıkan Gaz Analizi

Pyroliz gaz kromatografisi (Py-GC) özellikle çeşitli formlardaki polimerlerin karakterizasyonu için kullanılmaktadır. Termal olarak dekompoze olan fragmentler bir GC kapiler kolon ile ayrılmakta ve her bir bileşen kütle spektrometre ile tanımlanmaktadır.

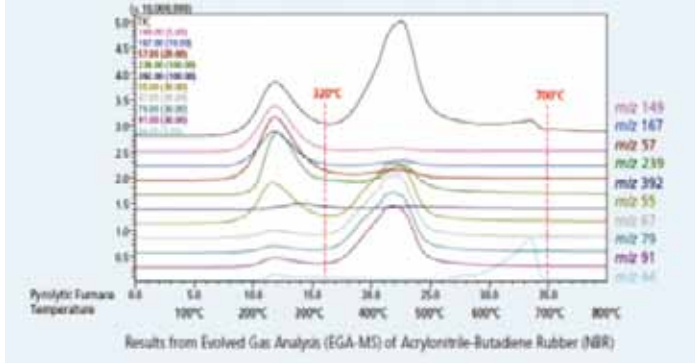
Ayrıca, geliştirilmiş gaz analiz (EGA) metodu ile, numune ısıtıldığında ortaya çıkaran gazın içindeki çeşitli bileşiklerin analizi mümkün olmaktadır. Bu sayede antioksidanlar, plastifiyanlar ve ısı stabilizatörleri gibi katkıların mikroanalizleri yapılabilir.

Dosya Konusu

EGA-MS, bilinmeyen numunelerin analizi esnasında, öncelikle numunenin termal özelliklerinin anlaşılması için kullanılmaktadır. Bu sonuçların analizi, daha sonra, incelenmek istenen fraksiyonların daha detaylı analizi için en uygun analitik metodların seçilebilmesinde kullanılmaktadır. Termal desorpsiyon (TD-GC/MS), piroliz (Py-GC/MS) veya diğer ayırım teknikleri kullanılarak elde edilen verilerin analizinden sonra, tespit edilen bileşiklerin ısıya göre davranışları EGA-MS sonuçları yeniden analiz edilerek değerlendirilebilir.

Acrylonitrile-Butadiene Rubber (NBR)'nin EGA-MS Analizi

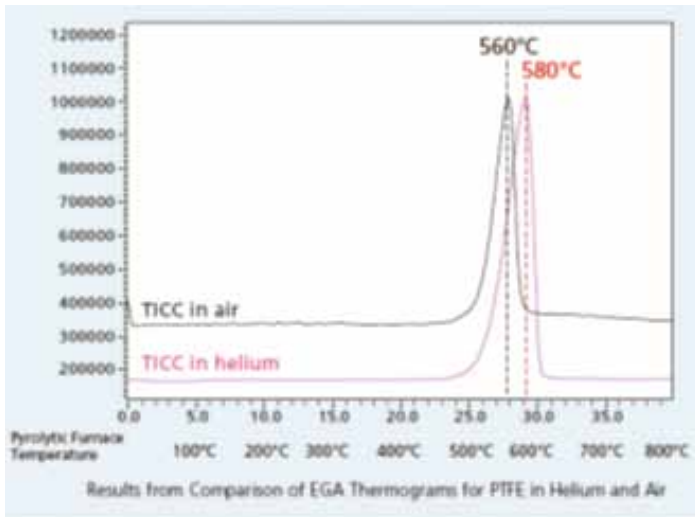
Şekilde acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) kopolimerinin EGA-MS analizinden elde edilen EGA termogramlarına yer verilmektedir. Termal desorpsiyon sıcaklığı 320°C'ye ayarlandığında, katkı veya solvent kalıntıları gibi numuneler, NBR'nin pirolizinden elde edilen fragmentlerden etkilenmeksizin analiz edilebilmektedir. Bu sonuçlar NBR için piroliz sıcaklığının 700°C'ye ayarlanması gerektiğini göstermektedir.



Şekil 2. Acrylonitrile-Butadiene Rubber (NBR)'nin EGA-MS Analiz Sonuçları

PTFE'nin EGA-MS Analizi

Şekilde hava ve helyum kullanılarak gerçekleştirilen EGA-MS analizinden elde edilen EGA termogramlarının karşılaştırılmasına yer verilmektedir. Şekilde PTFE'nin havadaki EGA termogramında peak'in yaklaşık 560°C'de geldiğini göstermektedir. Öte yandan PTFE'nin helyumdaki EGA termogramındaki peak ise daha yüksek bir sıcaklıkta gelmiştir.



Şekil 3. PTFE'nin Helyumdaki ve Havadaki EGA Termogramlarının Karşılaştırılması



Şekil 4. GCMS-QP2010 Ultra Gaz Kromatografi Kütle Spektrometre Sistemi

Özet

Analitik cihazlar; plastik-polimer endüstrisinde üretim ve formülasyon, hammadde girdi kontrolü, üretim, kalite kontrol ve Ar-Ge aşamalarında farklı özelliklerin belirlenmesi amacıyla üretim sürecinin ayrılmaz bir parçası olarak kullanılmaktadır.

Ayrıca RoHS, ELV, REACH gibi yönetmelikler kapsamında plastik-polimer üretiminde kullanılan bazı katkı ve kimyasallara getirilen kısıtlamalar nedeniyle de ağır metaller, PFOs ve APEO gibi perflorlu bileşikler, ftalatlar, akrilamid, BPA, PAH bileşikler gibi birçok madde gözetim ve kontrol altında tutulmaktadır.

Bilinmeyen madde tayini, katkı maddelerinin kalitatif ve kantitatif analizleri, polimerlerin termal özelliklerinin belirlenmesi, yabancı maddelerin tayini, yüzey hatalarının gözlenmesi, tanecik boyutlarının belirlenmesi, yasaklı madde testleri gibi birçok analizde farklı teknolojilerin kullanıldığı analitik cihazlara ve farklı cihaz kombinasyonlarına ihtiyaç duyulmaktadır.

Referanslar

- Lab News Daily, A.B.D., 13.12.2012 Tarihli Sayı
- Shimadzu Uygulama Notu, GCMS-QP2010Ultra Chemical Products Analysis System (C184-E183)
- Shimadzu Uygulama Notu, GCMS (LAAN-J-MS-E048)
- Shimadzu Benelux Uygulama Notu, Phatalate Additives (SCA_180_123)
- Shimadzu Uygulama Notu, RoHS/ELV Complying with European Chemical Substance Regulations (C10G-E0160)
- Shimadzu Uygulama Notu, Instruments for Evaluations of Rubber and Plastics (C10G-E013A)
- www.reach.immib.org.tr