

Analiza gazów z grupy BTEX metodą spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni (FTIR)

A. Bobrowski*

AGH University of Science and Technology, Faculty of Foundry Engineering,
Reymonta Str. 23, 30-059 Krakow, Poland

* Corresponding author. E-mail address: e-mail: arturb@agh.edu.pl

Otrzymano 20.11.2014; zaakceptowano do druku 12.12.2014

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki analizy gazu wzorcowego zawierającego związki z grupy BTEX. Do tego celu wykorzystano spektrometr FTIR wraz z kuwetą gazową o pojemności 2,3 l i długości drogi optycznej 16 m oraz oprogramowaniem służącym do rejestracji widm w podczerwieni i analizy ilościowej. Celem badań było porównanie wyników analizy ilościowej uzyskanej przy pomocy aparatury posiadanej na Wydziale Odlewnictwa AGH z wynikami deklarowanymi przez dostawcę gazu. Stwierdzono, że zastosowana metoda badawcza pozwala na analizę gazów z wysoką dokładnością. Wykazano także, że w przypadku analizy związków z grupy BTEX dochodzi do zafalszowania wyników związanego z pochłanianiem ditlenku węgla z atmosfery przez wiązkę promieniowania podczerwonego. Wynika to z nałożenia się pasm analitycznych CO₂ i BTEX.

Keywords: gazotwórczość, BTEX, FTIR, analiza gazów, spektroskopia

1. Wprowadzenie

Organiczne związki chemiczne stanowią do 96% wszystkich emitowanych niebezpiecznych związków z typowej odlewni żeliwa. Wydzielają się podczas operacji związanych z wykonywaniem odlewów, rozpoczynając od przygotowania mas, wykonywania form i rdzeni, zalewania, chłodzenia aż po wybijanie odlewów. Związki te uwalniają się także podczas utwardzania i przechowywania rdzeni, gdy stosuje się spoiwa organiczne. Głównym źródłem szkodliwych gazów są spoiwa do mas formierskich zawierające żywice oraz organiczne utwardzacze, ale również takie dodatki jak nośniki węgla błyszczącego stosowane w masach klasycznych z bentonitem. [1]. W wyniku oddziaływania wysokiej temperatury ciekłego metalu ulegają one rozkładowi i tworzą się nowe związki [2-6].

Wyznacznikiem szkodliwości mas formierskich dla otoczenia jest emisja związków z grupy BTEX (benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny) oraz WWA (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne [7-9]).

Na Wydziale Odlewnictwa AGH od wielu lat prowadzone są badania związane z oceną szkodliwości mas formierskich. Opracowana została metodyka oraz stanowisko do badań gazów metodą FTIR. Pozwala ona na analizę jakościową i ilościową blisko 400 gazowych związków chemicznych, zarówno organicznych jak i nieorganicznych.

W niniejszym artykule zostały przedstawione wyniki wstępnych badań składu gazu wzorcowego zawierającego związki z grupy BTEX.

2. Spektroskopia w podczerwieni – podstawy teoretyczne

Molekuły absorbują promieniowanie podczerwone w sposób selektywny. Oznacza to, że dany rodzaj grupy funkcyjnej może absorbować promieniowanie o danej długości fali, niezależnie od budowy reszty molekuly. Poza tym, nie każdy rodzaj materii absorbuje promieniowanie podczerwone – metale nie pochłaniają podczerwieni. Do oddziaływania pomiędzy danym związkem chemicznym a promieniowaniem dochodzi wówczas, gdy molekula podczas drgań wykazuje oscylacyjne zmiany momentu dipolowego. Drgania mogą mieć charakter drgań rozciągających lub deformacyjnych.

Jeżeli padające na molekulę promieniowanie podczerwone o odpowiedniej częstotliwości jest absorbowane następuje zmiana oscylacji (lub/i rotację) molekuly, związana ze zmianą położenia środka ciężkości ładunków dodatnich i ujemnych na skutek ruchu atomów. Amplituda drgań oraz długość wiązania chemicznego ulega zmianie (w odpowiedni sposób). Wskutek tego oddziaływania, przy odpowiedniej liczbie falowej, pojawia się pasmo związane z występowaniem danego wiązania chemicznego [10, 11, 12].

Podsumowując, aby mogła nastąpić absorpcja promieniowania podczerwonego muszą być spełnione trzy warunki [12]:

- fotony promieniowania muszą odpowiadać różnicy poziomów energetycznych w danej molekule.
- przejścia muszą nastąpić tak, aby kwantowa liczba oscylacyjna zmieniła się co jeden np. 1, 2, 3...
- w czasie oscylacji musi nastąpić zmiana momentu dipolowego cząsteczki.

Energia molekuly zmienia się w sposób skokowy. Oznacza to, że molekula może oddawać lub pobierać energię z otoczenia tylko określonymi porcjami, czyli kwantami. Tylko odpowiednia ilość energii może zostać przez nią pochłonięta. W związku z tym każda molekula może znajdować się tylko na charakterystycznym dla niej poziomie energetycznym. Absorpcja lub emisja pewnej porcji energii skutkuje przejściem molekuly odpowiednio na wyższy lub niższy poziom energetyczny. Teoria ta wynika z równania Schrödingera [10].

W podczerwieni obserwuje się głównie drgania oscylacyjne związane z ruchem drgającym atomów, sił ich oddziaływań i sposobem ułożenia w cząsteczce (strukturą cząsteczki).

Podstawowe rodzaje drgań to [11]:

- rozciągające lub walencyjne – ruch atomów powoduje skracanie lub rozciąganie wiązania. Mogą być symetryczne i asymetryczne.
- deformacyjne, które mogą mieć charakter:
 - drgań zginających – ruch atomów w płaszczyźnie, w którym ulega zmianie kąt między wiązaniami.
 - drgań wahadłowych – ruch atomów w fazie poza płaszczyznę.
 - drgań skręcających – atomy poruszają się poza płaszczyznę, jeden do przodu a drugi do tyłu.
 - drgań szkieletowych – np. drgania pierścienia aromatycznego jako całości.

3. Materiał do badań

Materiałem do badań był gaz wzorcowy zawierający określoną ilość związków z grupy BTEX. Deklarowany przez producenta skład gazu podano w tabeli 1:

Tabela 1. Skład gazu wzorcowego wg producenta

Benzen	394 ppm
Toluen	352 ppm
Etylobenzen	61,7 ppm
o-ksylen	97,0 ppm
m-ksylen	91,8 ppm
p-ksylen	87,3 ppm
Argon	reszta

4. Metodyka badań

Analizę ilościową próbki gazu wzorcowego przeprowadzono według własnej metodyki opracowanej na Wydziale Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej. W proponowanej metodyce badań nie ma konieczności pobierania gazów na specjalne adsorbenty. Próbkę wprowadzana jest do kuwety w fazie gazowej.

Stanowisko doświadczalne składa się ze spektrometru fourierowskiego w podczerwieni Excalibur 3000 ze standardowym detektorem DTGS. Umożliwia on rejestrację widm absorpcyjnych w zakresie właściwej podczerwieni (zakres liczb falowych 4000-400 cm^{-1}). Zdolność rozdzielczą spektrometru można zmieniać w zależności od potrzeb. W przypadku gazów powinna ona wynosić 0,5 lub 1 cm^{-1} . W skład stanowiska wchodzi także kuweta gazowa o pojemności 2,3 l i długości drogi optycznej 16 m. Wyposażona jest w elementy optyczne zapewniające przedłużenie drogi optycznej promieniowania podczerwonego, które umożliwiają zwielokrotnienie ilości przejść promieniowania przez próbkę. Dzięki temu można przeprowadzić analizę gazu o małym stężeniu składników. Spektrometr sprzężony jest z komputerem wyposażonym w oprogramowanie służące do rejestracji widm oraz specjalny program do analizy ilościowej.

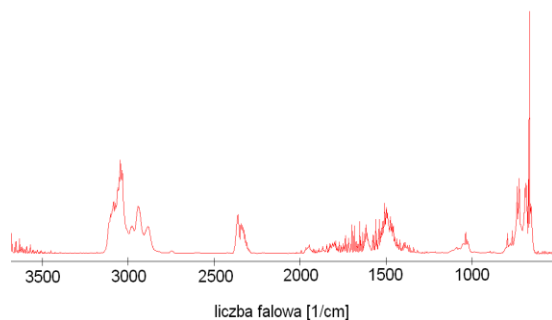
Przed wprowadzeniem próbki badanego gazu do kuwety, należy ją przepłukać gazem obojętnym w celu eliminacji ewentualnych zanieczyszczeń. W pierwszej kolejności należy wykonać rejestrację widma tła. Jako tło może zostać wykorzystany gaz obojętny. Próbkę badanego gazu wprowadza się do kuwety z odpowiednim rozcieńczeniem w gazie obojętnym. Należy pamiętać o całkowitym wypełnieniu kuwety gazem, czyli zrównaniu ciśnienia panującego w kuwecie z aktualnie występującym ciśnieniem atmosferycznym, by zostały spełnione warunki zapisane w równaniu Clapeyrona. Równanie stanu gazu doskonałego wyraża bowiem zależność pomiędzy trzema zmiennymi: ciśnieniem, temperaturą i objętością. Na jego podstawie wiadomo, że przy danym ciśnieniu, w danej temperaturze i danej objętości zawsze znajduje się ta sama liczba moli gazu ($n=pV/RT$). Aby prawidłowo przeprowadzić analizę ilościową (bez konieczności dodatkowych przeliczeń) należy spełnić to założenie. Zatem najbardziej korzystne wydaje się doprowadzenie do wypełnienia kuwety gazowej w całej objętości do poziomu ciśnienia atmosferycznego.

Na rysunku 1 przedstawiono widok stanowiska do rejestracji i analizy widm absorpcyjnych w podczerwieni.



Rys. 1. Widok stanowiska do badania gazów metodą FTIR

Na rysunku 2 przedstawiono widmo FTIR gazu wzorcowego, dla którego została wykonana analiza ilościowa.

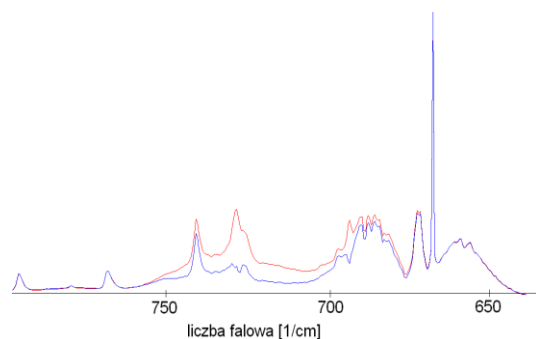


Rys. 2. Widmo FTIR analizowanego gazu

Tabela 2

Porównanie wyników analizy gazu wzorcowego według metody FTIR z wynikami deklarowanymi przez producenta

	Benzen	Toluen	Etylobenzen	o-ksylen	m-ksylen	p-ksylen
Dane producenta [ppm]	394	352	61,7	97,0	91,8	87,3
Wyniki analizy FTIR [ppm]	432	154	511	127	88	98
Błąd względny [%]	9,6	56,3	728,2	30,9	4,1	12,3



Rys. 3. Widmo gazu wzorcowego w zakresie występowania pasma pochodzącego od toluenu

Do analizy ilościowej wykorzystano program Qasoft 5. Umożliwia on przeprowadzenie dokładnej analizy ilościowej dla zarejestrowanego widma dla blisko 400 związków chemicznych (organicznych i nieorganicznych) bez konieczności wyznaczania krzywej kalibracyjnej dla każdego badanego składnika gazu. Program wskazuje pasmo analityczne dla wybranego gazu na widmie znajdującym się w bazie danych i jednocześnie nakłada na nie widmo analizowanej próbki. Porównanie wielkości absorbancji (intensywności pasma) lub pola powierzchni pod pasmem w wybranym zakresie pozwala uzyskać informację o stężeniu danego gazu w próbce podawanej w ppm. Warunkiem wykonania prawidłowej analizy ilościowej jest rejestracja poprawnego widma w podczerwieni, które umożliwi wykonanie operacji całkowania pola powierzchni pod pasmem analitycznym.

Na rysunku 3 przedstawiono widmo badanego gazu wraz z widmem wzorcowym z bazy danych programu Qasoft 5 w zakresie występowania pasma związanego z występowaniem toluenu.

5. Wyniki badań i ich omówienie

W tabeli 2 przedstawiono wyniki badań gazu wzorcowego metodą FTIR. Zostały one zestawione z danymi deklarowanymi przez producenta.

Jak wynika z tabeli wyniki analizy mieszanki wzorcowej wykonanej na podstawie widma FTIR nie pokrywają się z wynikami analizy wykonanej i deklarowanej przez dostawcę mieszanki wzorcowej.

Największe rozbieżności w wynikach dotyczą toluenu i etylobenzenu. Na podstawie dokładnej analizy zarejestrowanego widma można stwierdzić, że główną przyczyną tych rozbieżności jest obecność pasma deformacyjnego CO₂. Pasma to występuje w zakresie pasm analitycznych związków z grupy BTEX. W pewnym zakresie pasma mogą się nakładać i może dojść do sytuacji, gdzie pewna część pasma deformacyjnego związanego z ditlenkiem węgla zostanie automatycznie włączona do analizy ilościowej np. etylobenzenu. Obecność CO₂ na widmie nie wynika jednak z jego obecności w gazie wzorcowym, ale z budowy spektrometru i sposobu przejścia wiązki promieniowania IR do kuwety gazowej. Nie przechodzi ona bezpośrednio od źródła promieniowania do kuwety, ale przez ośrodek gazowy (atmosferę panującą w pomieszczeniu). Jest to co prawda zaledwie kilka

centymetrów, ale wystarczy by ditlenek węgla i para wodna została zaabsorbowana. Trudności te nie dotyczą jednak wszystkich gazów jakie można analizować tą techniką. Pasma analityczne innych związków gazowych mogą leżeć w zakresie innych liczb falowych. W ten sposób wpływ zawartości CO₂ czy pary wodnej zostaje wyeliminowany. Kolejną przyczyną błędów pomiarowych może być niedokładność manometru zamontowanego w kuwecie gazowej. Należy pamiętać, że na ilość moli gazu ma wpływ zarówno ciśnienie, ale również temperatura i objętość.

Dla zwiększenia dokładności dozowania gazu należałoby zatem doposażyć stanowisko w manometr o wysokiej dokładności pomiarowej, co mogłoby się przełożyć bezpośrednio na dokładność uzyskanych wyników.

6. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

- analiza gazów z grupy BTEX metodą FTIR może być prowadzona z dużą dokładnością pod warunkiem eliminacji ditlenku węgla na drodze promieniowania IR. Taki efekt jest możliwy do osiągnięcia poprzez odpowiednią modyfikację stanowiska badawczego;
- obecność CO₂ w atmosferze sprawia, że pasmo drgań deformacyjnych tego związku pokrywa się z zakresem liczb falowych, w którym występują pasma analityczne związków BTEX powodując zafałszowanie wyników analizy ilościowej;
- warunkiem koniecznym do przeprowadzenia analizy ilościowej jest uzyskanie wysokiej jakości widma FTIR dla badanej próbki gazu.

Podziękowania

Praca została zrealizowana w ramach pracy statutowej nr 11.11.170.318 zad. 7.

Literatura

- [1] The assessment of harmfulness of binding materials used for a new generation of core and molding sands. Edited by M.

- Holtzera & R. Dańko. Scientific publishing AKAPIT, Kraków 2013 (in Polish)
- [2] Humfrey, C.D.N., Levy, L.S. & Faux, S.P. (1996). Potential carcinogenicity of foundry fumes: a comparative in vivo-in vitro study. *Food and Chemical Toxicology* 34, 1103-1111. DOI: 10.1016/S0278-6915(97)00081-1
- [3] Ribeiro, M.G. & Filho, W.R.P. (2006). Risk assessment of chemicals in foundries. *Journal of Hazardous Materials A136*, 432-437. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.019
- [4] Fabbri, D., Vassura, I. (2006). Evaluating emission levels of polycyclic aromatic hydrocarbons from organic materials by analytical pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 75, 150 – 158
- [5] Dietert, H.W., Graham, A.L., Praski, R.M. (1976). Gas evolution in foundry materials – its source and measurement. *AFS Transactions* 84, 221-228
- [6] Kubecki, M., Holtzer, M., Bobrowski, A., Dańko, R., Grabowska, B., Żymankowska-Kumon, S. (2012): Analysis of the compounds from the BTEX group, emitted during thermal decomposition of alkylid resin. *Archives of Foundry Engineering*. 12 (3), 67–72
- [7] Bobrowski, A., Holtzer, M., Dańko, R., Żymankowska-Kumon, S. (2013): Analysis of gases emitted during a thermal decomposition of the selected phenolic binders. *Metallurgia International*. 18 (7), 259–261
- [8] Loch, J., Grabowska, B., Kaczmarska, K. (2013): BTEX emissions from BioCo2 bonded moulding sands. *Metallurgy and Foundry Engineering* 39 (1), 23–29
- [9] Holtzer, M., Żymankowska-Kumon, S., Bobrowski, A., Dańko, R., Kmita, A. (2014): The influence of reclaim addition on the emission of PAHs and BTEX from moulding sands with furfuryl resin with the average amount of furfuryl alcohol. *Archives of Foundry Engineering*. 14 (spec. iss. 1), 37–42
- [10] Basis of molecular spectroscopy. Kęcki Z. Scientific publishing PWN, Warszawa 1992 (in Polish)
- [11] Instrumental methods of chemical analysis. Szczepaniak W. Scientific publishing PWN, Warszawa 1997
- [12] Physico-chemical methods of control of environmental pollution. Edited by Namieśnik J.& Jamrógiewicz Z. Scientific and Technical Publishing, Warszawa 1998.

Analysis of Gases from BTEX Group by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

The article presents analysis results of the calibration gas containing BTEX compounds from the group. For this purpose the FTIR spectrometer was used with the gas cell with capacity of 2.3 l and optical path length of 16 m and software for the registration and infrared spectra and quantitative analysis. The aim of the study was to compare the results of quantitative analysis obtained using the apparatus possessed on the AGH - Faculty of Foundry Engineering results declared by the gas supplier. It was found that the applied test method allows analysis of gases with an accuracy of 1 ppm. It was also shown that in the case of the analysis of the compounds from the BTEX group comes to an error of the results associated with the absorption of carbon dioxide from the atmosphere by a beam of infrared radiation. This is due to the overlapping bands of CO₂ and BTEX analysis.