

ANALITYKA

NAUKA I PRAKTYKA

ISSN-1509-4650

1 2018



ESTRY KWASÓW TŁUSZCZOWYCH I MONOCHLOROPROPANODIOLI W TŁUSZCZACH SPOŻYWCZYCH... | 16

Pomimo pojawienia się w literaturze wielu nowych doniesień dotyczących problematyki obecności estrów MCPD w żywności eksperci EFSA wciąż zalecają prowadzenie badań w tym zakresie.



ANALITYKA 1 2018

NAUKA

- 4 Strategia analizy niecelowanej w metabolomice i lipidomice Cz. II. Aspekty praktyczne
- 10 Elektroforeza kapilarna jako wszechstronna i przyszłościowa technika bioanalityczna. Cz. I.
- 16 Estry kwasów tłuszczowych i monochloropropanodioli w tłuszczach spożywczych oraz produktach spożywczych bogatych w tłuszcze – problemy i wyzwania
- 22 Zastosowania wybranych technik analizy termicznej w badaniu tworzyw sztucznych

PRAKTYKA

- 26 Nowe substancje psychoaktywne. Cz. III. Syntetyczne katynony – charakterystyka, metody oznaczania i wyzwania analityczne
- 32 Chromatografia jonowa w praktyce. Cz. II.
- 38 Analityka aerozoli atmosferycznych

POLEMIKI, PROBLEMY

- 44 Czy istnieje idealny wskaźnik zanieczyszczeń środowiska wodnego? Cz. II. Alkaloidy, farmaceutyki oraz jodowane środki kontrastowe jako potencjalne wskaźniki z grupy nowo pojawiających się zanieczyszczeń
- 52 Filtry UV potencjalnie niebezpieczne substancje ochronne?
- 57 Pot i łzy jako źródło cennych informacji o stanie zdrowia pacjenta
- 60 Trzmiele – ważne owady zapylające. Wykorzystanie jako organizmów wskaźnikowych – wyzwanie dla analityków


WSPOMNIENIE

- 66 Wspomnienie o profesorze Andrzeju Rokoszu

PRZEDSTAWIAMY

- 68 Katedra Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej. Cz. II. Dzień dzisiejszy







WYDARZENIA

- 71 Jubileusz 60-lecia pracy naukowej prof. Rajmunda Stanisława Dybczyńskiego w IBJ/IChTJ 
- 74 Doktorat honoris causa dla profesora Bogusława Buszewskiego
- 75 Posiedzenie Komitetu Chemii Analitycznej PAN
- 76 Merzet otworzył laboratorium demonstracyjne przyrządów firmy Analytik Jena

WYWIAD ANALITYKI

- 78 Radwag zmienia siedzibę. Rozmowa z dr. Witoldem Lewandowskim, twórcą firmy Radwag

KONFERENCJE, SPRAWOZDANIA

- 84 X Ogólnopolskie Sympozjum „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości” 
- 88 XIV Polskie Sympozjum Peptydowe
- 90 Wielka Konferencja Chromatograficzna, IChT International Symposium on Electro and Liquid Phase Separation Techniques 
- 93 I Konferencja „Dobrana środowiska niejedno ma imię” 
- 95 XIII Seminarium Analityczne MS Spektrum 
- 97 VIII Ogólnopolska Konferencja „Jakość w Chemii Analitycznej” 
- 102 XVII Konferencja „Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków” 

KONFERENCJE, ZAPROSZENIA

- 104 Kalendarz konferencji, kursów i szkoleń

PRENUMERATA

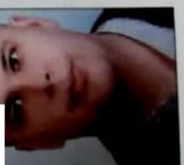
- 110 Kupon prenumeraty

NOWOŚCI

- 111 Nowości



EWA GLOWŃSKA



MARCIN WŁOCH



JANUSZ DATTA



JACEK NAMIEŚNIK

Metody analityczne oparte na wykorzystaniu technik instrumentalnej analizy termicznej są od dość dawna bardzo często wykorzystywane w badaniu tworzyw sztucznych.

Zastosowania wybranych technik analizy termicznej

W BADANIU TWORZYW SZTUCZNYCH

NAUKA

Głównym celem analizy termicznej tworzyw sztucznych w celu określenia możliwości jej zastosowania w przemyśle jest określenie podstawowych właściwości termicznych materiałów, a w szczególności ich stabilności. Ponadto, stosowana jest do oceny zakresu temperaturowego przetwarzania polimerów, a także określenia możliwości temperatury pracy materiałów polimerowych i wyrobów z nich wykonanych. Wśród powszechnie stosowanych metod i technik analizy termicznej należy wymienić różnicową kalorymetrię skaningową (DSC), analizę termogravimetryczną (TGA) oraz dynamiczno-mechaniczną analizę termiczną (DMTA). W najnowszych rozwiązaniach sprzętowych odpowiednie urządzenia pomiarowe zintegrowane są ze spektroskopią mas (MS) czy spektroskopią w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), które uzupełniają wyniki analizy termicznej o dane charakterystyczne dla wydzielających się produktów degradacji termicznej polimerów.

Analiza termiczna polimerów wykonywana jest zarówno pod względem jakościowym, jak i ilościowym, zarówno w przypadku tworzyw amorficznych o nieuporządkowanej strukturze wewnętrznej (związanej z chaotycznym rozmieszczeniu makrocząstek z pewnym uporządkowaniem w zakresie oddziaływań bliskiego zasięgu), jak i tworzyw częściowo krystalicznych z uporządkowaniem makrocząstek w zakresie oddziaływań dalekiego zasięgu. Zmiany zachodzące ze względu na stopień uporządkowania makrocząstek polimeru nazywa się przeminaniami fazowymi z wyróżnioną fazą przejścią szklanego z temperaturą zeszczenia T_g (ang. glass transition temperature) w przypadku polimerów amorficznych, a w przypadku polimerów krystalicznych topnieniem fazy krystalicznej i charakterystyczną temperaturą topnienia określaną jako T_m (ang. melting temperature). Różnorodność technik analizy termicznej pozwala na dogłębną analizę właściwości termicznych materiałów

(w tym temperatury charakterystycznych przemian fazowych) oraz przebiegu procesów polimerizacji i degradacji. Ze względu na możliwość zastosowania wielu technik do badań termicznych polimerów, wybór odpowiedniej uwarunkowany jest między innymi ich budową fazową.

Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

Różnicowa kalorymetria skaningowa DSC (ang. Differential Scanning Calorimetry) należy do jednych z najpowszechniej stosowanych technik analizy termicznej, a pomiar polega na rejestrowaniu różnicy energii dostarczonej do substancji badanej i materiału referencyjnego w funkcji temperatury, zachowując stałą prędkość zmian temperatury (zazwyczaj 10 °C/min lub 20 °C/min, ale obecnie rozwiązania konstrukcyjne urządzeń pomiarowych umożliwiają stosowanie znacznie większych szybkości zmian temperatur). Przemysłowe zastosowanie techniki DSC zazwyczaj ogranicza się do wyznaczenia temperatury zeszczenia T_g , temperatury topnienia polimeru T_m czy też stopnia krystaliczności tworzywa. Pomiar kalorymetryczny mogą być prowadzone także w warunkach izotermicznych, jak w przypadku wyznaczania czasu indukcji utleniania OIT (ang. Oxidation Induction Time), czyli kluczowego parametru służącego do oceny efektywności działania przeciwutleniaczy w materiałach polimerowych. Istotną zmiennością podczas pomiarów DSC jest atmosfera, w której wykonywane są badania.

Termogramy DSC charakteryzują się indywidualnym przebiegiem z punktami obrazującymi zachodzące zmiany, takie jak na przykład zeszczenie fazy amorficznej związane ze zmianą pojemności cieplnej, a rejestrowane jako przebiegłe na quasi-liniowym odcinku krzywej pomiarowej; topnienie fazy krystalicznej rejestrowane jako pik endotermiczny; krystalizacja z charakterystycznym pikiem egzotermicznym; temperatura początku degradacji lub utleniania. Zakres pomiarowy oraz prze-

Kompleksowa charakterystyka materiałów Właściwości termofizyczne Analiza termiczna

Więcej informacji na <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/pl/>



STA 449 F1
Jupiter®
Jednoczesna
analiza
termiczna
TG-DSC/DTA



LFA 467 HT
HyperFlash®
Przewodność
i dyfuzyjność
ciepłota



DSC 214
Polyma®
Identyfikacja
tworzyw
sztucznych



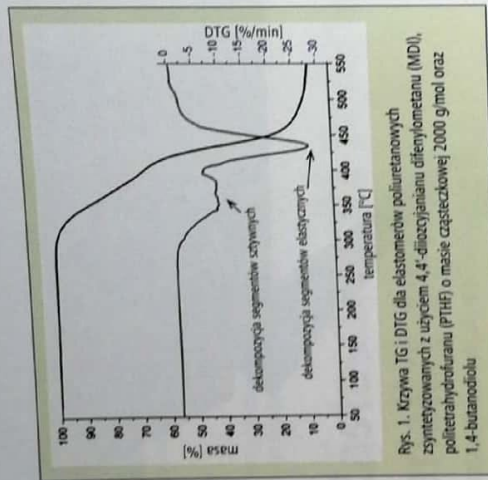
DIL 402
Expedis® Series
Rozszerzalność
ciepłota

NETZSCH

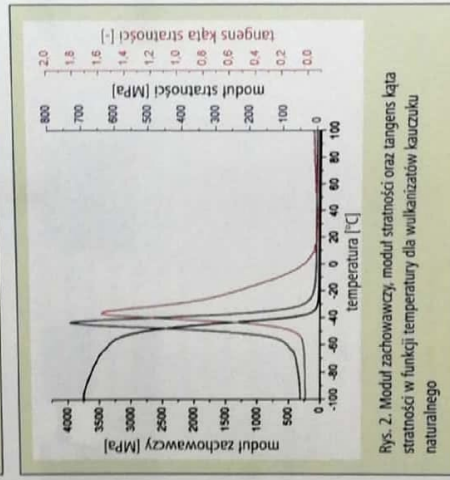
Leading Thermal Analysis

NETZSCH oferuje kompleksowe rozwiązania w zakresie aparatury do analizy termicznej. Możliwość wykonywania pomiarów w niskich i wysokich temperaturach (od -260°C do 2800°C) oraz w specjalnych atmosferach gazowych pozwala na charakterystykę, nawet najbardziej zaawansowanych materiałów. Unikalne rozwiązania stwarzają szerokie możliwości aplikacji naszej aparatury w dziedzinach, takich jak kosmonautyka, nanotechnologia, nadprzewodnictwo czy energetyka jądrowa.

NETZSCH Instrumenty Sp. z o.o. - ul. Halicka 9 - 31-036 Kraków
Tel.: 12 424 09 20 - biuro@netzsch.com - www.netzsch.com



Rys. 1. Krzywa Tg i DTG dla elastomerów poliuretanowych zsyntetyzowanych z użyciem 4,4'-dicyzjanianu difenylometanu (MDI), polieterohydrofuranu (PTHF) o masie cząsteczkowej 2000 g/mol oraz 1,4-butanodiolu



Rys. 2. Moduł zachowawczy, moduł stratności oraz tangens kąta stratności w funkcji temperatury dla wulkanizatów kauczuku naturalnego

stalizacji (w tym etapu nukleacji) osnowy polimerowej. W przypadku elastomerów poliuretanowych metodą DSC stosowana jest najczęściej do wyznaczania temperatury zeszczenia segmentów elastycznych złożonych z długich łańcuchów pochodzących od dwifunkcyjnych oligomeroli. Możliwe jest także obserwowanie topnienia segmentów giętkich i sztywnych.

Analiza termogravimetryczna (TGA)

Analiza termogravimetryczna TGA (ang. *Thermogravimetric Analysis*) należy do technik związanych z rejestracją zmiany masy badanego materiału w funkcji temperatury, i jest metodą najczęściej stosowaną do określenia stabilności termicznej tworzyw. Pomiaru ubytku masy dokonuje się zarówno w atmosferze utleniającej (np. powietrze), jak i w atmosferze gazu obojętnego (np. argon czy azot). Pochodzą krzywe ubytku masy w funkcji temperatury jest tak zwana różniczkową krzywą termogravimetryczną (DTG) i pozwala na określenie szybkości zmian masy próbki w trakcie jej degradacji termicznej. Wśród podstawowych parametrów wyznaczanych przy zastosowaniu techniki TGA wyróżnić można: temperatury, w których ubytek masy wynosi 5% lub 10% ($T_{5\%}$, $T_{10\%}$), wyznaczone z krzywej TGI oraz temperaturę, w której ubytek masy zachodzi z największą szybkością (T_{max}), wyznaczone z krzywej DTG.

Analiza termogravimetryczna może być również wykorzystana do wyznaczenia zawartości napełniacza w tworzywie sztucznym (np. krzemionki w wulkanizatach kauczuku naturalnego), zawartości określonego składnika kopolimeru (np. butadienu-1,3 w kauczuku butadienowo-styrenowym) czy zawartości wina przykład w napędziaczach pochodzenia naturalnego. W badaniach naukowych technika ta wykorzystywana jest także często do określenia wpływu różnego rodzaju monomerów, napełniaczy (z modyfikowanymi różnymi metodami chemicznymi oraz fizycznymi) czy dodatków funkcyjnych (takich jak na przykład uniępalniacze czy przeciwuleniacze) na stabilność termiczną materiałów poliuretanowych oraz kompozytów na osnowie poliuretanowej. W przypadku elastomerów poliuretanowych (rys. 1) możliwe jest badanie przebiegu procesu degradacji termicznej segmentów elastycznych (zbudowanych z polioli o dużej masie cząsteczkowej) i segmentów sztywnych (złożonych z fragmentów pochodzących od diizocyanianów i małowładnościowych przedłużaczy łańcucha).

Dynamiczno-mechaniczna analiza termiczna (DMTA)

Wśród technik analizy termicznej tworzyw sztucznych szczególne miejsce zajmuje dynamiczno-mechaniczna analiza termiczna, DMTA (ang. *Dynamical Mechanical Thermal Analysis*). Występuje tutaj połączenie badań mechanicznych w warunkach dynamicznych przepływadnych w ustalonym zakresie temperaturowym, z określoną prędkością zmian temperatury i przy określonej częstotliwości odkształceń. Dane rejestrowane podczas pomiarów z wykorzystaniem odpowiedniego zestawu

pomiarowego można wykorzystywać do określenia właściwości lepkosprężystych tworzywa sztucznego wskutek między innymi trybami rezonansu. Badania wykonywane mogą być w trybach rozciągania, ściskania, dwu- i trójpunktowego zginania oraz ścinania.

Wynikiem pomiaru jest wyznaczenie zależności wartości liczbowej modułu zachowawczego (E'), modułu stratności (E'') oraz kąta przesunięcia fazowego (tg δ) od temperatury. Wyznaczenie modułu zachowawczego pozwala na określenie sztywności materiału i energii magazynowanej w czasie odkształcenia polimeru, natomiast moduł stratności E'' w postaci liczbowej jest miarą energii traconej (rozproszoney) w postaci ciepła podczas cyklu odkształcenia polimeru. Tangens kąta stratności (tg δ) określany jako współczynnik stratności jest stosunkiem modułu stratności do modułu zachowawczego i wyraża miarę strat energii przeliczoną na wielkość energii możliwą do odzyskania, określając mechanizmy tłumienia lub tarcie w materiałach lepkosprężystych. Technika ta stosowana jest również do badań procesów relaksacji, mięknienia, topnienia, a także pośrednio zmian morfologii polimerów, składu mieszanin czy aktywności napełniaczy zsyntetyzowanych w osnowie polimerowej. Wartości liczbowe modułów i współczynnika stratności ściśle zależą od struktury chemicznej polimerów, a wszelkie modyfikacje łańcuchów polimerowych jest niewielka. Materiały takie charakteryzują się wysoką sztywnością (czego odzwierciedleniem jest wysoki moduł zachowawczy), a stan fizyczny, w jakim się znajdują, nazywany jest stanem szklistym.

Przebieg przelotny jest określany temperaturą zeszczenia (T_g). W przypadku zeszczenia zmienia się wiele właściwości fizycznych polimerowego, jak na przykład moduł elastyczności i współczynnika zachowawczego. Ciepła czy rozszerzanie gwałtownego zmniejszenia wartości modułu zachowawczego (E'). Powyżej T_g polimery amorficzne znajdują się w stanie wysokoelastycznym (kauczukopodobnym), który charakteryzuje się odkształceniami sprężystymi zgodnymi w przybliżeniu z prawem Hooke'a. W stanie wysokoelastycznym łańcuchy polimerowe są dość mobilne, możliwe są zmiany odległości pomiędzy atomami i zmiany kątów pomiędzy wiązaniami chemicznymi. Mobilność i zwiększenie zakresu rotacji łańcuchów wzrasta wraz z wzrostem temperatury, co wynika z faktu wzajemnego oddziaływania się łańcuchów makrocząsteczki, zwiększając tak zwaną wolną objętość. Pomimo mobilności rotacji i przemieszczania się segmentów łańcuchów polimeru, spowodowane ruchem cieplnym tych segmentów, uprzywilejowane jest dążenie do spłatania łańcuchów polimeru. Należy pamiętać, że dla niektórych tworzyw sztucznych, jak wulkanizaty kauczuku naturalnego, jest to ostatni stan fizyczny, a dobre ogrzewanie prowadzi do rozkładu termicznego materiału. Spowodowane jest to usieciowaniem chemicznym pomiędzy łańcuchami makrocząsteczek (czego efektem jest struktura

przeznaczona). W przypadku polimerów liniowych (jak np. elastomery poliuretanowe, polistyren itp.) możliwy jest również stan plastyczny (płynięcie), który charakteryzuje się brakiem naprężeń przy odkształcaniu polimeru, a po ustaniu działania siły odkształcenie nie zanika. łańcuchy makrocząsteczek w trakcie odkształceń swobodnie poruszają się względem siebie pod działaniem siły. Przykładowe krzywe DMTA dla wulkanizatów kauczuku naturalnego przedstawiono na rysunku 2.

Podsumowanie

Szeroka gama technik analizy termicznej (w szczególności DSC, TGA i DMTA) jest powszechnie stosowana w badaniach naukowych, ale także należą one do podstawowych technik wykorzystywanych w przemyśle tworzyw sztucznych. Techniki te wzajemnie się uzupełniają, pozwalając na szczegółowe poznanie właściwości termicznych polimerów oraz ich stabilności termicznej. Ponadto mogą być wykorzystywane w przemyśle do określenia parametrów przetwórczych, optymalnych temperatur użytkowania i kontroli jakości wyrobów gotowych.

- Ewa Glowinińska*, Marcin Wloch****
- Janusz Datta*1, Jacek Namieśnik****
- *Katedra Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska
- **Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska
- e-mail: janusz.datta@pbg.gda.pl

Kompleksowe rozwiązania z zakresu zarządzania jakością w laboratorium

LGC Standards dostarcza produkty i usługi pozwalające na doskonałe pomiary i kontrole jakości.

- Certyfikowane materiały odniesienia i materiały odniesienia
- Wzorce zanieczyszczeń substancji farmaceutycznych
- Wzorce narkotyków
- Materiały biologiczne z kolekcji ATCC
- Badania biologiczne.

Dlaczego warto wybrać LGC?

- Najszersza oferta materiałów odniesienia
- Dostęp do ponad 40 programów badania
- Biegłość
- Wspieranie techniczne
- Dostęp do wiedzy o wymaganiach i regulacjach prawnych.

Węcej informacji na www.lgcstandards.com

LGC Standards Sp. z o.o. ul. Kungurska 1, 80-330 Gdynia, Polska
 Tel. 22 731 31 42 Fax. 22 731 31 45 E-mail info@lgcstandards.com