

## Gumihulladékok elemösszetételének meghatározása ICP-OES és EDXRFS analitikai módszerekkel

Nagy Roland<sup>1</sup> - Miskolczi Norbert<sup>1</sup> – Bartha László<sup>1</sup> – Halmos Pál<sup>2</sup>

*Kulcsszavak:* gumiőrlemény, mennyiség elemanalízis, EDXRFS, ICP-OES, eltérések szignifikanciája

*Keywords:* crumb rubber, quantity analysis, EDXRFS, ICP-OES, t-probe

<sup>1</sup> Pannon Egyetem, Ásványolaj és Széntechnológiai Intézeti Tanszék, Veszprém

<sup>2</sup> Pannon Egyetem, MTA Analitikai Kémiai Kutató Csoport, Veszprém

Napjaink mobilizált társadalmában a műanyag- és gumihulladékok ártalmatlanítása és esetleges újrahasznosítása egyre inkább fontos és égetően megoldandó kérdéssé vált. Egy részről mindkét anyag esetében léteznek már olyan módszerek, melyekkel valamilyen módon azokat hasznosítani, esetleg más, értékesebb anyagokká átalakítani lehet. Más részről viszont éppen a hulladékok jelentette fizikai és kémiai inhomogenitások miatt a megfelelő termékminőség csak adott tulajdonságú (fémtartalom, szemcseméret, színező és töltőanyag tartalom stb.) alapanyagok esetében érhető el.

A gumihulladékok nagy részét az elhasznált gumiabroncsok alkotják, melyek éves mennyiségét különböző becslések 3 millió tonnára teszik az Európai Unió országaiban, Magyarországon pedig mintegy 50000 tonna autógumi-hulladék keletkezik évente. Az EU országaiban különböző irányelvekkel és szabályozásokkal megpróbálják ugyan csökkenteni a lerakott gumihulladék mennyiségét, de még így is jelentős az a környezetterhelés, amit az elhasznált gumiabroncsok jelentenek.

A gumiabroncsok jelenleg leginkább alkalmazott „hasznosítási módja” azok cementgyárak dobkemencéiben, vagy a különböző égetőművekben energetikai céllal történő égetése. Emellett megemlíthető még a gumik anyagában történő, ún. mechanikai, vagy gumi-bitumen rendszerekben való mechano-kémiai újrahasznosítása.

A különböző hulladékhasznosítási módok vonatkozásában, ha eltérő módon is, de nagyon fontos lehet a gumihulladék fém és egyéb elemtartalmának ismerete, mivel azok esetenként jelentős hatással vannak a hasznosító eljárásra és azok termékeire. Az égetés során például mind a szerves fém-oxid tartalom, mind pedig a különböző heteroatomtartalmú szerves vegyületek jelentős környezetterhelést okozhatnak. A mechano-kémiai hasznosításkor szintén jelentősen módosulhatnak a termékek öregedési és egyéb

mechanikai tulajdonságai a gumi fémtartalmának függvényében.

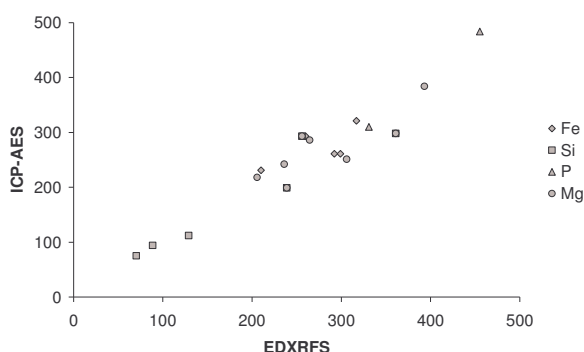
A vulkanizált gumiban igen sokféle szerves és szervesetlen anyag található. A gumi a kaucsukon (természetes vagy szintetikus) kívül mindig tartalmaz kenet, kénvegyületeket, színezékeket (pl. ZnO, TiO<sub>2</sub>), aktivátort (pl. ZnO<sub>2</sub>), gyorsítót (pl. MgO, zsírsav, aminok), öregedésgátlót (pl. fém-oxidok, polikloroprén stb.), töltőanyagokat (pl. BaSO<sub>4</sub>, MgCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>), kormot és még sok más különböző funkciót ellátó anyagokat. Az egyes komponensek gyors mennyiségi és minőségi analitikai meghatározása az előbbieken elmondott okok miatt igen fontos a gumi későbbi hasznosításának szempontjából. A komponensek analizésére számos műszeres analitikai módszer nyújt lehetőséget, melyek közül a legelterjedtebben az ICP-OES módszert alkalmazzák. Ez a jól bevált és gyakran alkalmazott anyagvizsgálati módszer azonban esetenként hosszasan a minta előkészítést (feltárás) igényel, amely kivitelezési körülményei jelentősen befolyásolhatják a mennyiségi analízis eredményét. Ezért felvetődik a kérdés, hogy azokban az esetekben ahol gyors és sorozatszerű analízisre van szükség alkalmazható-e más módszer, és ha igen, akkor milyen körülmények között? Az egyik ilyen gyors és örölt gumiknál komolyabb minta előkészítést nem igénylő módszerek lehetnek a röntgensugaras eljárások. Ez azért is ésszerűnek tűnik, mert a röntgensugaras készülékek az utóbbi időben jelentős fejlődésen mentek keresztül, mely mind a mennyiségi, mind pedig a minőségi kimutathatóságot jelentősen javította.

A Pannon Egyetem Vegyész-mérnöki és Folyamatmérnöki Intézetének Ásványolaj-és Széntechnológiai Intézeti Tanszékén évek óta intenzív kutatások folynak a műanyag és gumihulladékok ártalmatlanítási lehetőségének kidolgozására. Ennek keretében került előtérbe a gumihulladék összetételének kérdése, mivel kiderült, hogy az esetenként jelentősen befolyásolhatja a hulladék alapú termék további

alkalmazhatóságát. Emiatt az előzőekben elmondottak szem előtt tartásával megvizsgáltuk az energiadiszperzív röntgenfluoreszcens spektroszkópia (EDXRFS), mint különösebb mintaelőkészítést nem igénylő analitikai módszer gumimintáknál való alkalmazhatóságát. A mérések során S, Zn, P, Fe, Ni, Mg, Si tartalmat határoztunk meg, mely a gumiőrlemény eredetére és újrahasznosíthatóságára utalhat.

Eredményeinket összehasonlítottuk más analitikai módszerekkel meghatározott eredményekkel (ICP-OES és szabványosított elemanalitikai módszer). Tekintettel eddigi kedvező tapasztalatainkra, röntgensugaras méréseinket egy Philips PW 4025/02 MiniPal energiadiszperzív röntgenspektrométerrel végeztük, mely sok elem egyidejű meghatározására alkalmas, de ez az előny csak akkor használható ki, ha rendelkezünk a megfelelően optimált gerjesztési paraméterekkel és a megfelelő analitikai mérőgörbékkel. Ugyanakkor az optimális gerjesztési paraméterek meghatározása, illetve a különböző készülékeken mért eredmények összehasonlítása az eltérő kémiai környezetből eredő mátrixhatás miatt sok tapasztalatot és időt igénylő, sokszor nehéz feladat.

Az általunk vizsgált kereskedelmi gumiőrlemények EDXRFS és ICP-OES módszerekkel történő vizsgálata eredményeképpen megállapítottuk, hogy megfelelő paraméterek alkalmazásával lehetőség van a gumiminták kellő pontossággal való meghatározására, a meghatározandó elemek különbözőségéből eredő mátrixhatás azonban jelentősen befolyásolja a mérés eredményét. Az 1. és a 2. ábrák a gumiminták S, Zn, P, Fe, Ni, Mg és Si tartalmat mutatják EDXRFS és ICP-OES módszerekkel mérve.

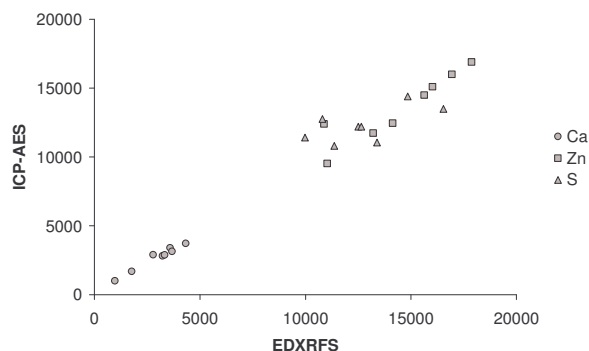


**1. ábra.** A minták elemtartalma különböző módszerekkel mérve (Fe, Si, P and Mg)

**Fig. 1.** Fe, Si, P and Mg content in the samples measured with different methods

Azokban az esetekben (RS-1, RS-2, RS-3, RS-4), amikor a kalibrációhoz alkalmazott

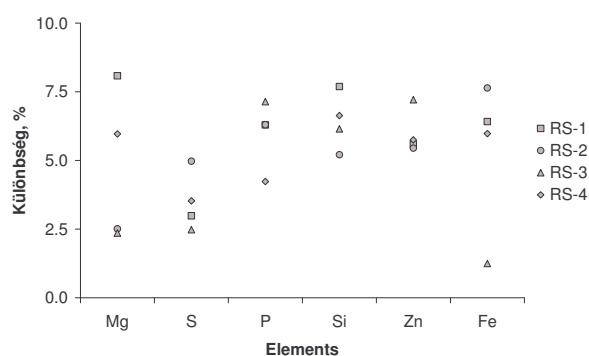
standardokban lévő elemek (Mg, Si, P, S, Ca, Fe, Zn) megegyeztek az ismeretlen mintában lévő elemekkel az LLD értéke minden esetben jelentősen kisebb volt, mint azon mintáknál (RS-5, RS-6, RS-7, RS-8), melyek elemösszetétele eltérő volt a kalibrációhoz használt standardok összetétele. A relatív szórás értéke (RSD) az előzőekben ismertetekhez hasonlóan változott.



**2. ábra.** A minták elemtartalma különböző módszerekkel mérve (Zn and S)

**Fig. 2.** Zn and S content in the samples measured with different methods

A két módszerrel mért eredményeket összehasonlítva hasonló következtetésekre jutottunk. A legjobb eredményeket, vagyis a két módszer közötti legkisebb különbségeket a kalibrációs standardokhoz hasonló, vagy a vizsgált elemtartalmat tekintve megegyező összetételű minták esetében tapasztaltuk. Ekkor a két különböző módszerrel mért eredmények közötti eltérés 8% alatt volt. A 3. és a 4. ábra a két módszerrel meghatározott eredmények közötti különbséget mutatják.

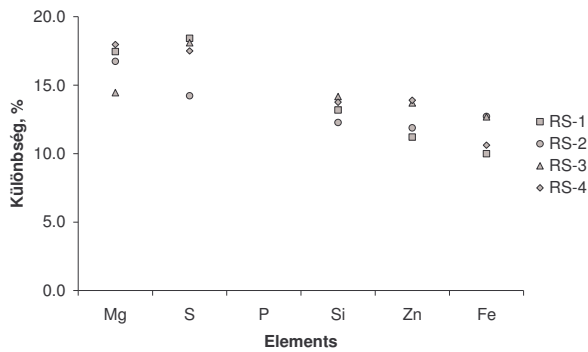


**3. ábra.** A két módszerrel meghatározott elemtartalmak különbsége

**Fig. 3.** Difference between element contents measured with two different methods

Abban az esetben, amikor a kémiai környezet már nem volt megegyező, a különbségek 10% és 20% között voltak. A különböző elemek vonatkozásában a legrosszabb eredményeket a Periódusos rendszerben az eltéréseket okozó

elemekhez közel álló elemek esetén tapasztaltunk.



**4. ábra.** A két módszerrel meghatározott elemtartalmak különbsége

**Fig. 4.** Difference between element contents measured with two different methods

Az eltérések számszerűsítése, azok szignifikanciájának megállapítása céljából t-próbákat végeztünk, mely az előzőekben leírtakat támasztották alá, vagyis megfelelő körülmények alkalmazásával (mátrix, mérési paraméterek stb.) a kérdéses elemek mennyisége kellő pontossággal meghatározható.

Összefoglalva megállapítottuk, hogy az EDXRFS analitikai módszer előnyösen alkalmazható gumiminták minősége, de ami talán fontosabb azok mennyiségi analízisére is. Az eredményeket más analitikai módszerekkel mért eredményekkel összevetve megfelelő standardok esetében nem tapasztaltunk szignifikáns eltéréseket.