

# Využití plynové chromatografie při dechloraci polychlorovaných bifenyků

T. Hejda\*, R. Špetlík\*\*

\*Gymnázium Ch. Dopplera, Praha

\*\*Gymnázium a SPgŠ Jeronýmova, Liberec

\*tohe@centrum.cz, \*\*ras@email.cz

## Abstrakt

V našem miniprojektu jsme se rozhodli zkoumat možnosti degradace škodlivých polychlorovaných bifenyků (PCB) ozařováním. Pomocí plynového chromatografu jsme detegovali přítomnost PCB ve vodě. Zjistili jsme, že pro detekci PCB je nejvhodnější použít Electron Capture Detector (ECD), protože je vysoce citlivý na přítomnost chloru v látkách. Dále jsme zjistili, že ozařováním se PCB degradují až na bifenyl, který je snadno odbouratelný.

## 1 Úvod

Polychlorované bifenyly byly objeveny v roce 1881 a do průmyslové výroby se dostaly v roce 1929. Zdály se být velice bezpečnými chemickými produkty, protože jsou prakticky netoxické, netěkavé, bez zápachu, jsou stabilní a nekorozivní. V roce 1966 však byl zjištěn jejich velký výskyt v přírodě a byla zjištěna jejich spojitost se snižováním populace mořských ptáků a savců. Byly vyráběny po dlouhou dobu a používaly se hlavně jako plnidla do transformátorů a kondenzátorů. Velký podíl vyrobeného množství PCB je v těchto zařízeních stále funkční.

Odbourávání PCB z přírody má velký význam pro ekologii naší planety. Pro detekci jeho přítomnosti je vhodné použití plynového chromatografu, neboť je vysoce citlivý na přítomnost chloru v látkách.

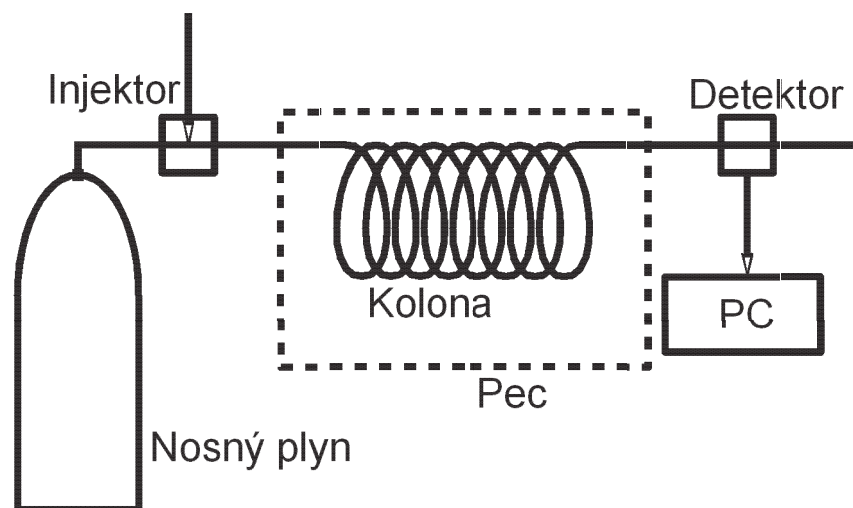
## 2 Plynová chromatografie

### Uspořádání chromatografu

Plynový chromatograf je zařízení používané k určení složení směsi v plynné fázi či k separaci jednotlivých složek. Chromatograf se sestává z těchto částí (viz Obrázek 1):

**Zdroj nosného plynu** — obvykle dusíku nebo hellia (hellium je vhodnější, ale také dražší).

**Injektor** — jehla s injekční stříkačkou, která je schopna do systému vpravit řádově desítky  $\mu\text{l}$  směsi.



Obrázek 1: Schema plynového chromatografu.

**Kolona** — úzká trubice naplněná pevnou látkou, kterou prochází nosný plyn nesoucí vzorek. Kolona je umístěna v peci, kde se udržuje předepsaná teplota. Rozlišujeme dva druhy kolon:

**Kapilární kolony** — trubice o průměru v řádu desetin milimetru, ve kterých je na povrchu nanášena tenká rovnoměrná vrstva kapalné stacionární fáze.

**Náplňové kolony** — trubice o průměru v řádu milimetrů, do kterých se jakožto stacionární fáze vysypává speciální prášek.

**Detektor.** Detektorů známe několik typů, přičemž obvykle se používá v daném měření pouze jeden detektor, ale je možno zapojit i více detektorů najednou.

**Flame Ionization Detector (FID).** V detektoru hoří vodík a plamenem se ionizuje procházející plyn. Ionty zvyšují vodivost plynu a tato změna je zaznamenávána jako peak v grafu.

**Electron Capture Detector (ECD).** V detektoru je umístěn zdroj elektronů (např.  $\beta^-$  zářič  $^{60}\text{Ni}$ ). Elektrony, které emituje, jsou zachycovány hlavně atomy s vysokou elektronegativitou, což se projeví poklesem proudu mezi elektrodami detektoru. Tento detektor je tedy vysoce citlivý na elektronegativní prvky jako je fluor, chlor, kyslík, ...

**Mass Spectrometer (MS)** — hmotnostní spektrometr. MS je zařízení, které určuje měrný náboj procházejících iontů. K určení hmotnosti atomu nebo molekuly je zionizujeme, čímž dostaneme málosytné ionty s diskrétními hodnotami měrného náboje. Tyto ionty necháme procházet přes magnetické pole a podle zakřivení jejich trajektorie určíme měrný náboj. Měrné náboje jedné sloučeniny budou v celočíselných násobcích měrného náboje jejího jednosytného iontu.

## Princip chromatografu

Kolonou necháme proudit nosný plyn a do něj v jeden okamžik přidáme analyzovanou směs. Jednotlivé složky směsi se zachycují na stacionární fázi s různou pravděpodobností,

kteřá závisí hlavně na jejich polárnosti. Složka, která se zachytává s menší pravděpodobností kolonou projde rychleji a na detektor přijde dříve. Takto je možné přítomnost jednotlivých složek detegovat zvláště a po provedení kalibrace určit jejich množství ve směsi i absolutně. Při velké šikovnosti je možné i jednotlivé složky separovat, pokud rozdělenou směs postupně pouštíme do různých sběrných nádob podle toho, která složka právě prochází.

Na výsledek měření má klíčový vliv několik faktorů:

**Tlak plynu.** Při vyšším tlaku je větší rychlost proudění a tím se zkracuje doba průchodu složek kolonou;

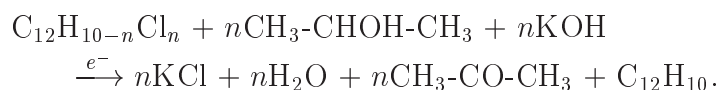
**Délka kolony.** V delší koloně se látky drží déle a mohou se lépe oddělit.

**Teplota v peci** — teplota v peci určuje rychlost odparu jednotlivých složek. Je například možné nechat nejprve za nízké teploty odpařit rozpouštědla a až poté nechat odpařit látky, které chceme zkoumat.

## 3 Degradace PCB ozařováním

### Princip degradace

Ozařujeme-li PCB, dochází na nich ke štěpení vazeb C-Cl. Jsou-li PCB umístěny v isopropanolu  $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$ , dochází vlivem ionizujícího záření také k odštěpení vodíku v hydroxyly a z radikálů chloru a vodíku vzniká HCl. Na isopropanolu dojde k vytvoření dvojné vazby na kyslíku a přebytečný vodík se naváže na radikál původního PCB. Přidáme-li navíc do roztoku hydroxid draselný KOH, dojde k neutralizaci za vzniku neškodné soli a vody. Celá reakce by se dala zapsat asi následovně:



### Ozařování

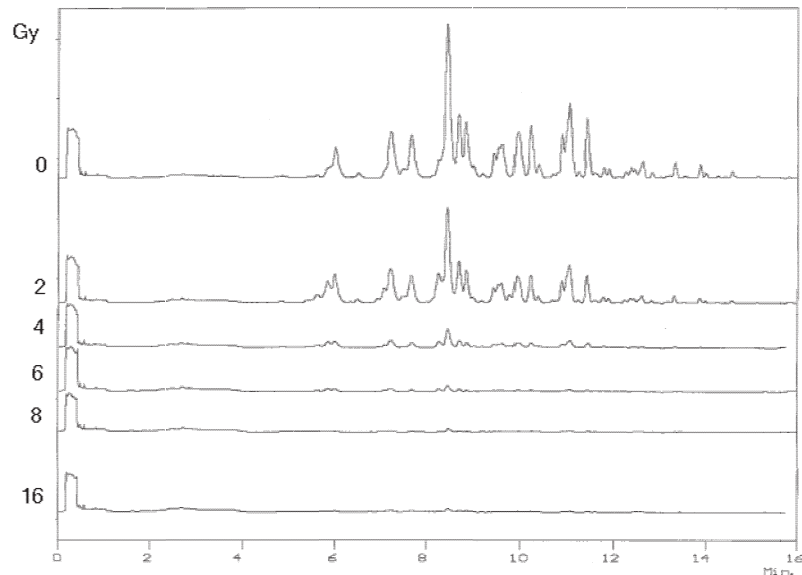
Možnosti ozařování jsou dvě:

- na urychlovači;
- pomocí prvku produkujícího ionizující záření.

První varianta má tu nevýhodu, že urychlovače nejsou příliš dostupné, druhá varianta, že vzbuzuje v očích veřejnosti obavy z radiace.

### Detekce dechlorace

K detekci stupně degradace PCB jsme použili plynový chromatograf. Jako nosný plyn jsme použili dobře dostupný dusík a jako nejvhodnější detektor se jevil ECD pro svou velkou citlivost na chlor. Na obrázku 2 je vidět, jak se množství PCB měnilo po ozařování. Již při dávce 4 Gy je pokles podílu PCB značný a při dávce 6 Gy je stopa po PCB ve vzorku mizivá.



Obrázek 2: Graf na výstupu z chromatografu po ozařování vzorku PCB různými dávkami radiace. (Peak úplně vlevo je pro lepší možnost porovnání a při všech měřeních je stejný.)

## 4 Shrnutí

Chlorované bifenyly jsou jedním z velkých ekologických problémů této planety a ionizační degradace je dnes nejlépe dostupnou cestou k jejich odstraňování. Tato metoda je vysoce účinná, v současnosti však zůstává problém, jak aplikovat tuto metodu ve velkém, např. při výrobě pitné vody, zpracování potravin, ...

Zavedla-li by se degradace PCB při běžných výrobních procesech, bylo by možné využívat plynovou chromatografii k detekci zbytkových množství PCB v látkách.

## Poděkování

Především bychom chtěli poděkovat našemu supervizorovi Ing. Rostislavu Siberovi, CSc. za vysoce kvalitní uvedení do problematiky a za umožnění „osahat si“ plynovou chromatografií. Naše díky patří také Fakultě jaderné a fyzikálně inženýrské ČVUT Praha za možnost pracovat na jejím odborném pracovišti.

## Reference

- [1] Zýka, J. et. al. *Analytická příručka I*. SNTL, ALFA. 1979.
- [2] Pokorná, T. *Polychlorované bifenyly*. [www.waste.cz](http://www.waste.cz). 2004.
- [3] Ústav konzervace potravin a technologie masa VŠCHT Praha. *Plynová chromatografie*. [www.vscht.cz/ktk/www\\_324/laboratory/OborI/GC.pdf](http://www.vscht.cz/ktk/www_324/laboratory/OborI/GC.pdf). 2003.
- [4] Allaby, M. et. al. *A Dictionary of Ecology*. Oxford University Press. 1998. *Oxford Reference Online*. Oxford University Press. Academy of Sciences. 2005. <http://www.oxfordreference.com/views/ENTRY.html?subview=Main&entry=t14.e4402>