

# Plynová chromatografie při radiační dechloraci polutantů

A. Podolník \*  
E. Šmídová \*\*

\* Gymnázium Brno, tř. Kpt. Jaroše 14  
\*\* Gymnázium Aloise Jiráska, Litomyšl

a@matfyz.cz

## Abstrakt:

Pro odstranění chloru z molekul polychlorovaných bifenyků se využívá metoda radiační dechlorace, při které vlivem radioaktivního záření dochází v ozářeném vzorku k reakcím, které by jinak nenastaly. Plynová chromatografie je analytická metoda, která nám pomáhá zjistit průběh dechlorace. Její předností je vysoká citlivost a selektivnost. U nás se radiační dechlorace studuje na KJCH FJFI na urychlovači elektronů firmy Mikroel, umístěném v ÚJV Řež, plynová chromatografie a vývoj technologie radiační dechlorace PCB se provádí na Katedře jaderné chemie FJFI ČVUT.

## 1 Úvod

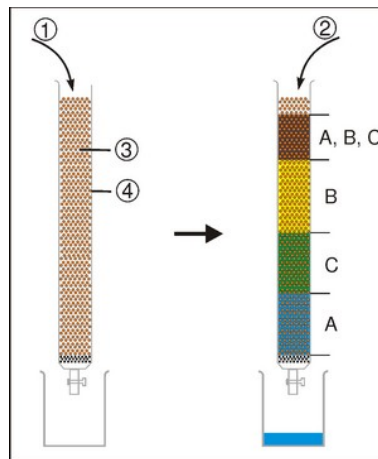
Pro odlišení složek různých směsí se využívají různé metody. Jednou z nich je plynová chromatografie. Má široké uplatnění.

V minulém století se celosvětově rozšířily látky zvané polychlorované bifenyly, ale později se zjistilo, že se v přírodě nerozkládají, ale usazují, a následně se dostávají do potravního řetězce. Proto je potřeba se jich zbavit, a k tomu se využívají poznatky z radiační chemie. Plynová chromatografie je potom využita ke kontrole výstupních produktů.

## 2 Chromatografie

### Obecně

Chromatografie je fyzikálně-chemická analytická metoda pro rozlišení složek vzorku. Vynalezl ji ruský botanik Cvet při oddělování různých rostlinných barviv (odtud název, lat. barva – chroma). Během chromatografického měření se využívá dvou tzv. fází. Jsou to pohyblivá (mobilní) a nepohyblivá (stacionární) fáze. Během průchodu mobilní fáze (obvykle vzorek určený k analýze v nosné médium) stacionární fázi dojde k oddělení složek díky jejich různým fyzikálně-chemickým vlastnostem.



Chromatografie

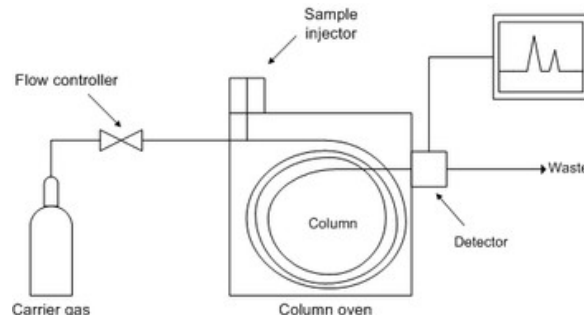
## Plynová chromatografie

Plynová chromatografie je taková metoda, při níž je pohyblivou fází plyn. Umožňuje detekovat nejen plyny, ale i ostatní látky, které lze lehce odpařit. Je nejen jedním z nejvýznamnějších postupů chromatografie, ale i celé chemické, zvláště organické, analýzy. Její hlavní předností je nejen rychlost, ale především vysoká citlivost.

## 3 Měřicí přístroj

Plynový chromatograf se skládá z těchto částí:

- Nádoba s nosným plynem a jeho vedení
- Vstřikovač vzorku – zařízení, kterým se pomocí speciální injekční stříkačky vpraví vzorek do proudu nosného plynu. Protože vzorky bývají nejen plynné, vstřikovač musí být předehřátý na dostatečnou teplotu.
- Chromatografická kolona
- Detektor
- Výstup dat – zpracování dat obstarává počítač přes A/D převodník a obslužné programy.



## Nosný plyn

Pro průchod vzorku skrz kolonu je potřeba, aby byl přítomen tzv. nosný plyn, který zajistí jeho transport. Obvykle se používá takový, od něhož se neočekává, že by reagoval se vzorkem (dusík, vzácné plyny). Vhání se do aparatury pod přesně daným tlakem, který zajišťuje konstantnost měření.

## Chromatografická kolona

Chromatografická kolona je část přístroje, kde dochází k vlastní separaci jednotlivých složek interakcí s náplní kolony. Kolona je tím účinnější, čím je delší a čím je její průřez menší.

Vnitřek trubice kolony slouží jako nepohyblivá fáze. Může to být adsorbent, nebo kapalina nanesená na jejích stěnách (tzv. zakotvená fáze). Interakcí vzorku se stacionární fází dochází k oddělení jednotlivých složek – každá z nich potřebuje na průchod kolonou jiný čas (tzv. retenční doba), a proto je lze na výstupu jasně odlišit.

Kolony pro chromatografy se dělí do dvou skupin. První jsou tzv. náplňové kolony. Jsou většinou 1,5–10 m dlouhé, 2–4 mm široké, naplněné jemným materiálem, který je pokrytý aktivní tzv. zakotvenou fází. Druhou skupinou jsou kapilární kolony. Ty jsou tvořeny dlouhou a tenkou (desetiny milimetru) trubicí. Nepohyblivá fáze je nanesená na jejích stěnách.

## Detektory

K odlišení jednotlivých složek vzorku se používají různé typy detektorů. Nejběžnějším typem je plamenový ionizační detektor (FID). Ten využívá vodíkového plamene k ionizaci jednotlivých složek, které pak už lze jednoduše elektronicky měřit. K detekci prvků s vysokou elektronegativitou (např. chlor) je dobré použít tzv. ECD – detektor, který využívá elektronového záchyty. Základním prvkem tohoto typu detektoru je vrstva slabě radioaktivního prvku (beta záření, např. Ni-63). Emitované elektrony jsou přitahovány k anodě. Při průchodu vzorku dojde k zachycení některých elektronů a tudíž i k poklesu procházejícího proudu. Dalším druhem detektorů je např. vodivostní detektor.

## 4 Radiační dechlorace

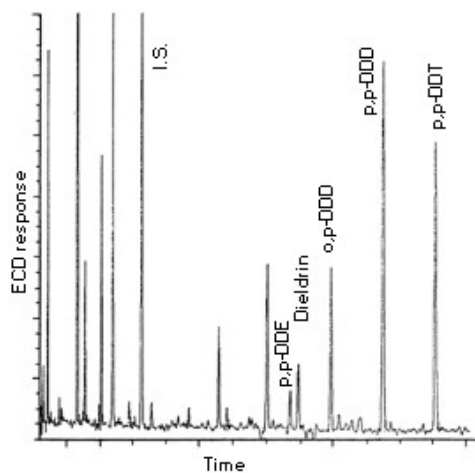
Protože některé chemické sloučeniny jsou vysoce stabilní, nelze je efektivně rozkládat chemickou cestou. Jde zvláště o ty uměle vytvořené jako polychlorované bifenyly (PCB), které jsou považovány za životu nebezpečné a je proto nutné se jich zbavit. Ukázalo se, že radioaktivní záření má určitý vliv na chemické vazby v molekulách. Dochází totiž k excitaci elektronů v elektronovém obalu a ke zvýšení šance na průběh nějaké chemické reakce.

Při dechloraci PCB se využívá opět beta záření, ozařování většinou probíhá v urychlovačích (u nás např. v Ústavu jaderného výzkumu v Řeži). Alkalický roztok PCB a izopropanolu je ozáren elektrony o energii jednotek MeV a dojde k postupnému odštěpování molekul chloru z benzenových jader bifenyly. Produkty této reakce jsou pouze chlorid příslušného alkalického kovu, aceton, voda a bifenyl, které už dokážeme zpracovat beze vzniku nebezpečného odpadu.

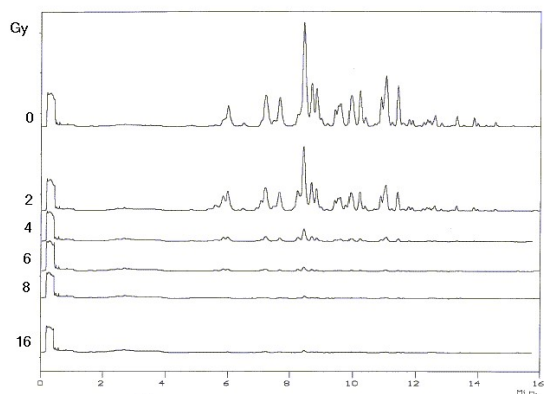
## 5 Měření

Před samotným provedením měření se musí uvést chromatograf do provozu, což hlavně spočívá v zavedení nosného plynu o správném tlaku a předeřádání všech částí aparatury na požadované teploty. Toto je nejdélší část vlastního měření, proto je dobré zpracovávat více vzorků najednou. Potom může dojít ke vstříknutí preparátu. Je ho potřeba jen velmi malé množství (~1 µl). Také se musí dbát na správnou koncentraci, protože pokud je příliš velká, dojde k zahlcení detektoru a měření je neprůkazné.

Výstupem měření je chromatogram (viz obrázek), což je většinou graf závislosti velikosti proudu v detektoru (např. u typů FID a ECD) na čase. Podle polohy jednotlivých píků lze poznat, o jakou látku jde, a podle jejich plochy lze určit její množství.



Plynový chromatogram mořské usazeniny kontaminované DDT ( $29 \mu\text{g}/\text{kg}$ ).



Chromatogram ukazující postupný úbytek chloru během radiační dechlorace PCB.

## 6 Shrnutí

Plynová chromatografie je dnes jednou z nejdůležitějších metod analytické chemie. Je vysoce citlivá a k analýze není potřeba velké množství vzorku. Při radiační dechloraci sloučenin se jí využívá zejména ke stanovení úbytku chloru.

Radiační dechlorace využívá pro odstranění molekul chloru z organických sloučenin ionizující záření (v našem případě urychlených elektronů). Dnes se jí využívá především pro likvidaci nebezpečných látek, které jinak rozložit nejdou.

## Poděkování

Děkujeme Ing. Rostislavu Silberovi, CSc. za vedení projektu a organizátorům a FJFI za Fyzikální týden. Dále také sponzorům za poskytnutí dotací.

## Reference:

- [1] Prof. RNDr. PhMr. JAROSLAV ZÝKA, DrSc. a kolektiv: *Analytická příručka, díl I* SNTL, 1979, 205–251.
- [2] Ing. MICHAL ŠINGLIAR: *Plynová chromatografie v praxi* Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry n.p., 1961
- [3] [http://en.wikipedia.org/wiki/Gas\\_chromatography](http://en.wikipedia.org/wiki/Gas_chromatography)