

# Využití plynové chromatografie pro vyhodnocování výsledků radiační degradace PCB

M. Zábranský\*, J. Tkadlec\*\*, V. Duchoslav\*\*\*

\*gymn. Litoměřická, Litoměřická 726, Praha 9-Prosek \*\*gymn. Jana Keplera, Parlérova 2, Praha 6-Střešovice \*\*\*Gymnázium Česká Lípa, Žitavská 2969, Česká Lípa  
m.zabransk@seznam.cz

Supervisor: ing. Rostislav Silber, CSc., FJFI ČVUT

## Abstrakt:

Plynová chromatografie je metoda oddělování složek směsí a jejich následné analýzy. Její využití spočívá především v analýze směsí organických látek. V naší práci jsme se zaměřili konkrétně na detekci polychlorovaných bifenyly ve vzorcích podrobených radiační degradaci pomocí plynové chromatografie. Radiační degradace úspěšně odstraňuje PCB postupem ‚step by step‘ od výše po níže chlorované. Po ekonomické stránce je ale tento proces zatím příliš náročný.

## 1 Problematika PCB v životním prostředí

V uplynulých desetiletích se polychlorované bifenyly produkovaly ve velkém množství. PCB byly používány do kondenzátorů a barviv. Tyto látky nejsou biodegradabilní a představují tudíž pro životní prostředí velkou zátěž. Postupně se kumulovaly v tukových tkáních živočichů a v biotopu vůbec. Jelikož nejsou rozpustné ve vodě a mají větší hustotu než tato, došlo během posledních padesáti let ke kumulaci enormních množství PCB na dně velkých jezer. Jelikož spalováním PCB může vznikat například toxický dibenzofuran, je nasnadě otázka ekologické likvidace těchto sloučenin. Jednou z odpovědí na tuto otázku je radiační degradace PCB. Výsledky této metody je možno monitorovat právě pomocí plynové chromatografie. Cílem naší práce je ověřit účinnost odbourávání PCB radiační degradací.

## 2 Radiační dechlorace PCB

Radiační dechlorace je proces, při kterém ozářováním chlorované látky docílíme odštěpení atomu chloru. Používá se záření o energii řádově v jednotkách MeV, které je v našem případě aplikováno na směs polychlorovaných bifenyly s isopropylátem draselným a iniciuje vznik radikálu isopropylalkoholového aniontu. Tento radikál reaguje s molekulou PCB a proběhne reakce, která vyústí ve vznik chloridového aniontu a chlorovaného bifenyly, jehož stupeň chlorace je o jednotku nižší než u výchozí látky. Sekvencí několika ozáření tak

můžeme dospět až k úplné eliminaci chlorderivátů bifenyly ze směsi za vzniku bifenyly. Reakční schéma je uvedeno na obr. č.1.

Pro radiační dechloraci je využíváno především záření  $\beta$  a  $\gamma$  o energiích dostatečně vysokých pro změnu chemismu, ale zároveň dostatečně nízkých na to, aby nedošlo k průniku částic k jádru a vzniku umělé radioaktivity.

### 3 Plynová chromatografie

Plynová chromatografie je fyzikálně-chemická metoda dělení složek směsí. Využívá se především při analýze organických vzorků a v této oblasti je také velice rozšířena. Analyzovaná směs je v injektoru zachycena mobilní fází, jíž je zpravidla inertní plyn jako dusík, argon, vodík nebo helium, a kontinuálně putuje přes chromatografickou kolonu. V této koloně se nachází stacionární fáze, jíž může být tuhá látka (adsorbent) nebo kapalina. Mezi stacionární fází a látkami vzorku existují interakce a ustavuje se dynamická adsorpčně-desorpční rovnováha. Na základě odlišné míry adsorpce jednotlivých složek na stacionární fází a odlišné míry desorpce jednotlivých složek ze stacionární fáze každá komponenta postupuje kolonou jinou rychlostí. Látky vzorku podobné chemické podstaty jako stacionární fáze interagují s touto silněji, a tudíž postupují kolonou pomaleji než látky, které se sorbentem kolony neinteragují. Takto je možné celou složku nahromadit a izolovat ze směsi. Dokonalost oddělení směsi roste s počtem adsorpcí a desorpcí a tudíž je výsledná frakce čistší v případě užší a delší kolony.

#### Retence v chromatografické koloně

Analyzované vzorky se do chromatografu vnašejí injektorem skrze septum speciální injekční stříkačkou o objemu 1  $\mu$ l až 0,1  $\mu$ l. Zde je vzorek uveden do plynného skupenství a postupuje dále do kolony s mobilní fází. V chromatografické koloně se směs separuje na jednotlivé komponenty, která dále prostupují navzájem rozdílnou rychlostí, která je úměrná počátečnímu tlaku nosného plynu. Základními typy chromatografických kolon jsou kapilární a náplňová. Kolona je neustále zahřívána, především v případech, kdy má vzorek vysoký bod varu. Její náplň je zvolena podle potřebné polarit v závislosti na odhadovaném složení vzorku.

#### Sběr dat v detektoru

Po průchodu kolonou putuje každá frakce do detektoru, kde je analyzována. Existuje velké množství druhů plynově-chromatografických detektorů. Nejzákladnějšími typy jsou ECD (electron capture detector) a FID (flame ionization detector).

- ECD je používán především při analýze směsí derivátů organických látek obsahujících elektronegativní prvek (chlor, kyslík). Je tvořen katodou, kterou je nízkoenergetický  $\beta$  zářič  $^{63}\text{Ni}$ . Emitované elektrony jsou zachycovány anodou a mezi elektrodami tak protéká konstantní proud. Elektronegativní prvky reagují s elektrony  $\beta$  záření, snižují jejich tok, čímž dochází k poklesu měřeného proudu.
- FID na rozdíl od detektoru ECD registruje všechny složky směsi bez ohledu na elektronegativitu. Frakce vzorku je zde ionizována kyslíko-vodíkovým plamenem, vzniklé ionty jsou přitahovány elektrodami a mění se tak proud protékající mezi nimi.

Detektory FID a ECD je také výhodné používat paralelně. Je tak totiž možné zaregistrovat všechny látky směsi a zároveň stanovit, které obsahují chlor, popřípadě jiný silně elektronegativní prvek.

Data z detektoru se dále zpracovávají a zapisují do chromatogramu. Schéma plynového chromatografu a získaných chromatogramů jsou znázorněny na obrázcích č.2 a č.3.

## Použité přístroje

V naší práci jsme použili kapilární kolonu CP-Sil 5 CB, detektor ECD, chromatograf Chrompack CP 9002 a program Apex pro vyhodnocení dat chromatografie vzorku s radiačně dechlorovaným PCB. Měření jsme provedli při standardním teplotním režimu. Analyzovali jsme vzorek PCB v isopropanolu degradovaný ionizujícím zářením.

## 4 Výsledky měření koncentrace PCB

Citlivost ECD na silně elektronegativní prvky jako je právě chlor obsažený v PCB nám umožnila určit s relativně velkou přesností účinnost radiační dechlorace dané látky. Na obrázku (obr.3) je možno vidět postupné snižování koncentrace polychlorovaných bifenyly ve prospěch bifenyly. PCB jsou podle výsledků plynové chromatografie postupně degradovány na nižší chlorderiváty bifenyly a až na samotný bifenyl bez chloru.

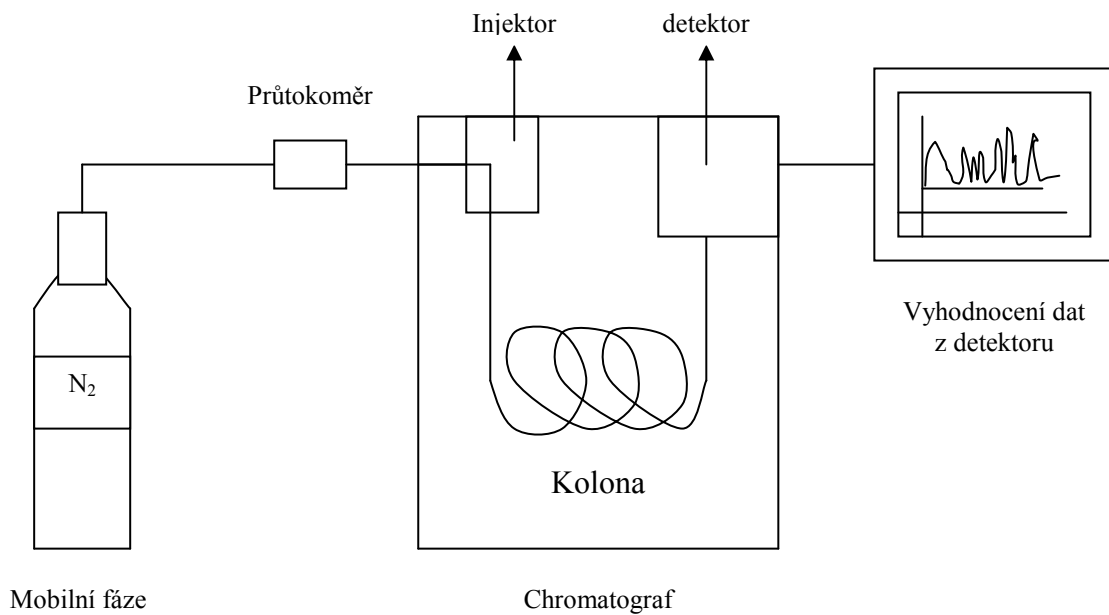
Pro úplnou degradaci PCB na bifenyl je třeba relativně vysokých dávek ( $[D]=Gy$ ; poměr přijaté energie a hmotnosti), které jsou zatím spolu s pořizovacími náklady celých zařízení ekonomicky nepřijatelné. Situaci komplikuje i dnešní stav v legislativě.

## 5 Shrnutí

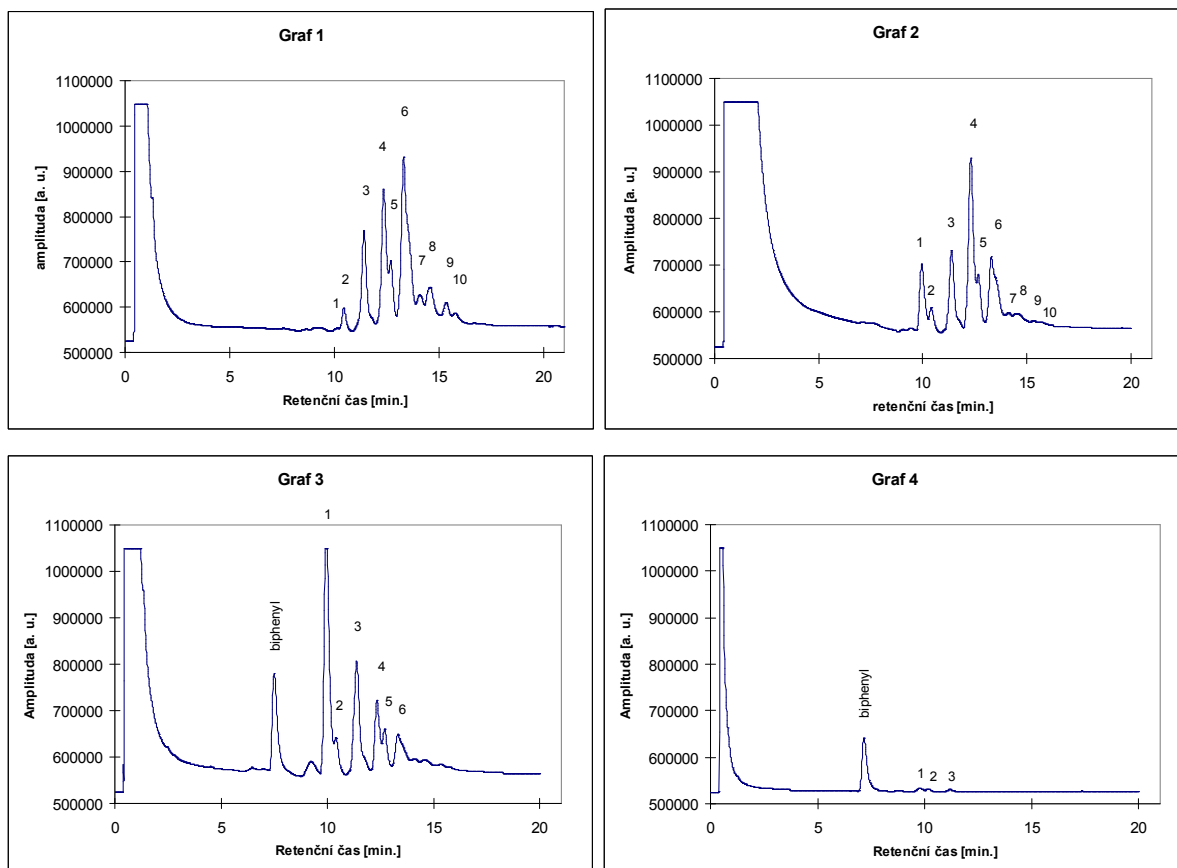
Sledovali jsme výsledky radiační dechlorace PCB plynovou chromatografií. Z chromatogramů je patrné, že radiační dechlorace je účinná metoda odstraňování PCB a obecně chlorovaných organických látek ze životního prostředí. S přihlédnutím na potřebnou energii a zázemí pro samotnou degradaci je nutno konstatovat, že tato metoda je ekonomicky mnohem náročnější než stávající likvidace ve spalovnách. Zde je nutno provádět spalování za takových teplot, aby bylo zabráněno vzniku nebezpečných sloučenin jako jsou dibenzofurany.

Cílem dalšího výzkumu by mohlo být hledání výhodnějšího uplatnění radiační dechlorace v praxi, jelikož je to, jak ukazují výsledky našich měření, bezesporu perspektivní metoda degradace chlorovaných organických látek. Dalšími překážkami, jež je nutno překonat, je legislativní blok upřednostňující metodiku bez využití radioaktivních zářičů a negativní postoj laické veřejnosti k zářičům.

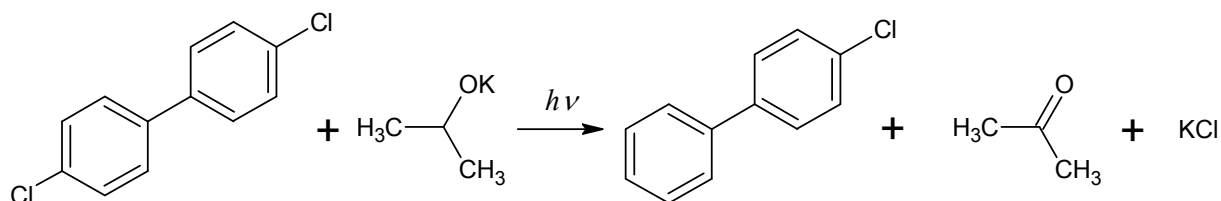
## Obrázky:



Obr.2: Na obrázku je znázorněno schéma aparatury na plynovou chromatografii (za použití ECD).



Obr.3: Na grafech je znázorněno postupné snižování koncentrace PCB; pozn.: data grafů 1, 2 a 3 byly naměřeny na ECD a data grafu 4 na FID.



Obr.4: Schéma znázorňuje proces radiální dechlorace PCB isopropanolátem sodným.

## Poděkování

Tímto děkujeme pořadatelům Fyzikálního týdne 2007 za výbornou organizaci a FJFI ČVUT za poskytnutí prostoru. A především děkujeme našemu supervizoru ing. Rostislavu Silberovi, CSc. za poskytnutí výkladu problematiky a odborné konzultace.

## Reference:

- [1] Múčka V., Silber R., Kropáček M., Pospíšil M., Kliský V.: *Electron Beam Degradation of Polychlorinated Biphenyls*, Radiat. Phys. Chem. 50, 1997, 503-510.
- [2] Silber R., Múčka V., Pospíšil M., Bartoníček B., Kliský V.: *Electron Beam Dechlorination of PCE and PCBs in Liquid Phase under Static and Flow-through Conditions*, Abstract No 187, Fourth International Symp. and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe, Warsaw'98, September 15-17, 1998.
- [3] Neumann, B.-Grudzien, M.-Beneš, D.-Zgažar, M.-Sobek, L.: *Využití plynové chromatografie pro sledování radiální degradace chlorovaných organických látek ve vodě*, FyzTyd, 2002, 1-5
- [4] Zýka, J.-Beran, B.-Číhalík, J.-Doležal, J.-Fetl, L.-Hejtmánek, M.-Kučera, Z.-Smolková, E.-Sýkora, V.-Štulík, K.-Šůcha, L.-Vláčil, F.-Vrbský, J.-Zýka, J.: *Analytická příručka Díl I.*, SNTL ALFA, 1979, 219-228.
- [5] Šingliar, M.: *Plynova chromatografia v praxi*, 1961, SVTL, 13-14, 31-32
- [6] Internetové zdroje, nalezeny 19. VI. 07 z připojení na FJFI ČVUT:  
<http://cs.wikipedia.org/wiki/PCB>  
<http://www.chromatography-online.org/GC/modern-GC/rs2.html>  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Gas\\_chromatography](http://en.wikipedia.org/wiki/Gas_chromatography)