

# Sledování radiační dechlorace PCB pomocí plynové chromatografie

K. Nešporová  
Gymnázium Boskovice  
merlin.kiki@seznam.cz

J. Dundálek  
Jiráskovo gymnázium Náchod  
dundalek.jan@seznam.cz

J. Vrána  
Gymnázium Rumburk  
jirkavrana@gmail.com

Supervisor: Ing. Rostislav Silber, CSc.

## **Abstrakt:**

V životním prostředí se nachází nežádoucí a zdraví škodlivé látky známé jako PCB (polychlorované bifenyly). Zabývali jsme se možnostmi bezpečného odstranění těchto látek pomocí radiační chemie s využitím plynové chromatografie k detekci úbytku koncentrace PCB.

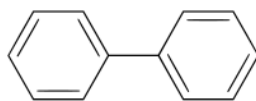
## **1 Problematika PCB**

PCB jsou člověkem vytvořené látky, které se v minulosti vyráběly a používaly pro své výhodné vlastnosti, zejména pro nehořlavost a stabilitu. Kvůli širokému použití pronikly do životního prostředí a dostaly se do potravinového řetězce. Později se však ukázalo, že se jedná o látky karcinogenní. Proto se jejich výroba ukončila a přikročilo se k jejich náhradě a následné likvidaci, která díky jejich stabilitě není jednoduchá. PCB lze likvidovat řízeným spalováním při vysokých teplotách nebo radiačně chemickými metodami. Pro monitorování úbytku PCB se používá plynová chromatografie.

## **2 Vlastnosti a využití PCB**

Polychlorované bifenyly (PCB) jsou skupinou látek vzniklých chlorací bifenyly. Zahrnují teoreticky 209 sloučenin (tzv. kongenerů), které se liší polohou a počtem atomů chlóru. Jednotlivé deriváty mají různé fyzikální a chemické vlastnosti, souhrnně se však jedná o

vysoce tepelně stabilní a nehořlavé látky (cca do 300 °C), málo rozpustné ve vodě (7 mg l<sup>-1</sup>). Směsi kongenerů jsou olejovité kapaliny s vyšší hustotou než má voda (přibližně 1,44 g cm<sup>-3</sup>). V minulosti se kvůli svým vlastnostem vyráběly a používaly například jako aditiva v antikoročních barvách, chladicí kapalina v transformátorech, dielektrika v kondenzátorech.



Obr. 1: Bifenyl

### 3 Radiační chemie při likvidaci PCB

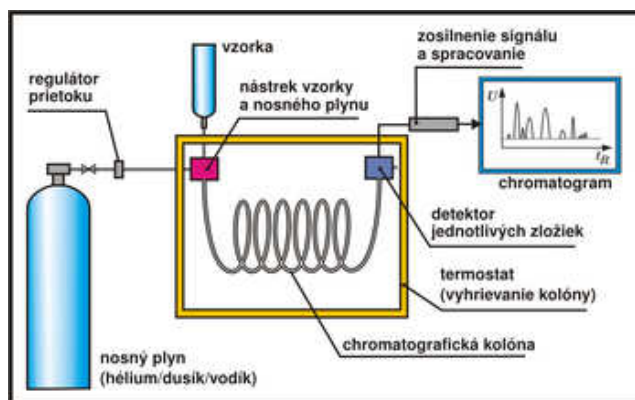
Radiační chemie je věda, která se zabývá studiem chemických změn v důsledku interakce hmoty s ionizujícím zářením. K chemickým změnám může docházet po ozáření přímo, na základě interakce se zářením, nebo nepřímo, na základě reakce s produkty vzniklými radiolýzou rozpouštědla nebo jiných látek. První z možných metod je radikálová redukce PCB, kdy se jako redukční činidlo využívá propan-2-ol. Po iniciaci zářením se štěpí molekuly vody, vznikají nestabilní reaktivní meziproducty – vodíkový a hydroxylový radikál. Jedním z propagačních kroků je dechlorace samotná. Vazba C-Cl se štěpí homolyticky, vzniká bifenylový radikál a chlorový radikál. Když jsou všechny reaktanty vyčerpány, propagace ustává, dochází k terminaci a vzniká bifenyl a propan-2-on. Ve směsi je navíc přítomen silný hydroxid (např. draselný), který neutralizuje vznikající chlorovodík. PCB nejsou při podmínkách této reakce stejně reaktivní. Více substituované deriváty jsou reaktivnější (právě kvůli vysokému obsahu chloru, vyšší pravděpodobnost srážky s radikálem).



## 4 Plynová chromatografie

### 4.1 Princip

Plynová chromatografie (GC – gas chromatography) je fyzikálně-chemická analytická metoda sloužící k separaci složek ze směsi. Mobilní (pohyblivou) fází je v případě plynové chromatografie nejčastěji netečný plyn jako dusík, argon, helium. Plyn za stálého tlaku unáší vzorek analyzované plynné směsi stacionární (nepohyblivou) fází. Látky ve vzorku se stacionární fází různě interagují a to má za důsledek, že se pohybují různou rychlostí, a tak mají různý čas (retenční doba) průchodu stacionární fází. Retenční doba je závislá na typu stacionární fáze (různé povrchy), teplotě, tlaku, délce a šířce kolony. Na konci kolony se nachází detektor, který zaznamenává průchod jednotlivých složek v závislosti na čase a zároveň měří jejich koncentraci.



Obr. 2: Schéma

## 4.2 Kolony

Kolona je stočená trubice plnená pevnou látkou (stacionárni fáze), se kterou interaguje vzorek (mobilní fáze). Kolony se vyrábí s různým průřezem, různou délkou a různými plnivými. Je umístěna v peci, kde se udržuje stálá teplota. Existují dva základní typy kolon:

- Náplňové kolony – mají průměr v řádech milimetrů a plní se adsorbentem. Jejich délka je v řádech centimetrů až několik metrů. Jsou vyrobené buď ze skla, ty jsou křehčí, ale je vidět, jak dobře jsou naplněné, nebo kovové, které jsou pevnější.
- Kapilární kolony – mají průměr v řádech desetin milimetrů a jsou dlouhé až několik metrů. Absorbent je nanesen na stěny kolony.

## 4.3 Detektory v GC

### • Tepelný vodivostní detektor

TCD – Thermal conductivity detector – Těleso zahřáté na určitou teplotu se ochlazuje v závislosti na složení prostředí, které odvádí teplo. Detektor se skládá z odporového vlákna, kterým prochází elektrický proud. Toto vlákno je chlazeno plynem z kolony. Se změnou teploty vlákna se mění i jeho odpor, měří se změny napětí na vláknech. Když prochází detektorem pouze nosný plyn, chlazení je rovnoměrné a odpor i teplota jsou konstantní. Jakmile však začne vlákno chladit jiný plyn (ze vzorku), dochází ke změně teploty vlákna a ke změně odporu. Jako nosný plyn se v těchto případech používá nejčastěji vodík nebo helium.

### • Plamenový ionizační detektor

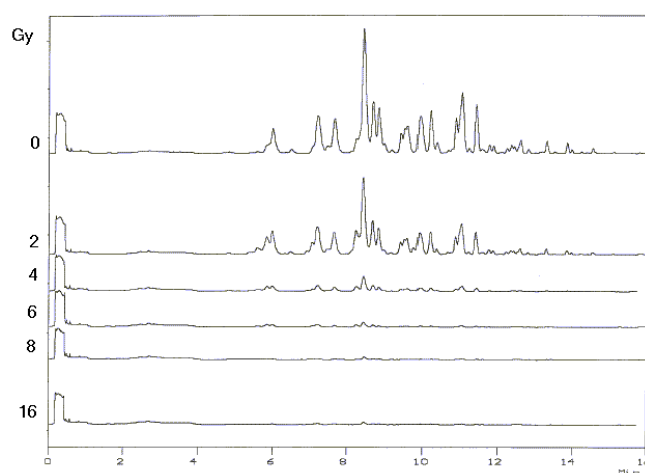
FID – Flame ionization detector – Plyn z kolony se zavádí směšovací komůrkou do kyslíko-vodíkového plamene. V plameni dojde k ionizaci, vzniklé ionty se zachycují na elektrody, mezi kterými je napětí (řádově  $10^2$  V). Výhodou tohoto detektoru je, že s ním lze detekovat prakticky všechny organické látky.

### • Detektor elektronového zachytu

ECD – Elektron capture detector – Detektor obsahuje zdroj  $\beta$ -záření, který ionizuje nosný plyn (dusík), mezi elektrodami vzniká konstantní proud pomalých elektronů. Zářičem je nejčastěji  $^{63}\text{Ni}$ , který má dlouhý poločas rozpadu (100 let) a zaručuje rovnoměrnou ionizaci nosného plynu v průběhu měření. Pomalé elektrony zachytávají jen elektronegativní atomy ve vzorku (např. F, Cl, O). Když jsou elektrony zachyceny, klesá proud mezi elektrodami. Tuto metodu lze použít i pro velmi malá množství látek (o několik řádů méně než u FID), při zkoumání polychlorovaných bifenylových plynovou chromatografií je nezbytný.

## 5 Měření

Z chromatografií lze vyčíst nerovnoměrné změny koncentrací různých PCB. Na počátku reakce klesá více koncentrace nejvíce substituovaných derivátů, které jsou ve vzorku, a roste koncentrace derivátů, které obsahují o jeden atom chloru méně. Monitorování průběhu této reakce plynovou chromatografií potvrzuje různou reaktivitu různě chlorovaných PCB i část reakčního mechanismu – tedy radikálový mechanismus odstraňování Cl z bifenyly (odtrhává se vždy jen jeden atom chloru, proto rostla koncentrace substituovaného bifenyly, který měl právě o jeden atom chloru méně). Další možností radiační dechlorace je tvorba micel (např. s použitím činidla Triton X-100), které se následně ozáří. Touto metodou je odstraňování všech PCB rovnoměrné (rovnoměrný pokles koncentrace jednotlivých PCB).



Obr. 3: Rovnoměrný pokles koncentrace PCB, detektor: ECD

## 6 Shrnutí

PCB lze radiačně degradovat velmi účinně. Výhodou této metody je vysoká spolehlivost; na rozdíl od spalování PCB je použití této metody ekologické (je vyloučen vznik silných karcinogenů jako jsou například dioxiny). Metoda je v porovnání se spalováním neekonomická.

## Poděkování

Děkujeme našemu supervizorovi Ing. Rostislavovi Silberovi, CSc. za seznámení s problematikou a poskytnutí materiálu a Ing. Václavovi Čubovi, Ph.D. za čas, který nám věnoval. Dále děkujeme organizátorům Fyzikálního týdne 2009 a FJFI ČVUT za podporu této akce.

## Reference:

- [1] STARÝ, J.: *Cvičení z jaderné chemie* ČVUT Praha, 1987.
- [2] HARVEY, D.: *Modern analytical chemistry* McGraw-Hill Companies, 2000, 563–575.
- [3] [http://www.irz.cz/repository/latky/polychlorovane\\_bifenyly.pdf](http://www.irz.cz/repository/latky/polychlorovane_bifenyly.pdf)