

IDENTIFIKACE A STANOVENÍ VYSOKÝCH OBSAHŮ PCB V TECHNICKÝCH KAPALINÁCH METODOU IČ SPEKTROMETRIE

OLGA ŽILKOVÁ a ZDENĚK ČÍŽEK

BIJO TC a.s., Pod vrchem 51, 312 80 Plzeň

Došlo dne 18.VIII.1997

Úvod

Polychlorované bifenyle (PCB) představují v posledních dvou dekádách jeden z nejčastěji studovaných kontaminantů životního prostředí na světě¹. Stanovení obsahu PCB v různých složkách životního prostředí (zeminy, vody, sedimenty, tuhé úlety, atd.), v potravním řetězci (rostliny, živočišné tkáně, tuky, mléko, atd.) i v některých technických materiálech (barvy, oleje, elektroizolační kapaliny, teplosměnná média, atd.) proto patří již od konce 80. let i v ČR mezi velmi frekventované a víceméně rutinní úkoly analytické praxe. Pro stanovení celkového obsahu PCB je masově využívána plynová chromatografie s detekcí na principu elektronového zachytu (GC-ECD), stanovení jednotlivých kongenerů PCB se provádí převážně metodou plynové chromatografie s detekcí na bázi hmotnostní spektrometrie (GC-MS). Úspěch aplikace plynové chromatografie je při tom především funkcí použitého způsobu separace PCB od matrice vzorku a odstranění rušivých vlivů dalších složek ve vzorku (extrakce, čištění extraktu, jeho další zpracování).

Kromě plynové chromatografie jsou pro celkové stanovení obsahu PCB v některých případech účelově používány i další techniky, založené obvykle na detekci a stanovení celkového obsahu chloru po vhodné předúpravě vzorku. Jedná se např. o použití aktivační analýzy², rentgenové fluorescenční spektrometrie³ či spalovacích metod. Patří sem i tzv. polní techniky, nabízené řadou výrobců pro rychlý screening přítomnosti PCB přímo v terénních podmínkách - například⁴.

Předností chromatografických metod je dosažení značné selektivity, vysoké citlivosti a možnosti pokrýt poměrně široký koncentrační interval obsahu PCB. Použití dalších zmíněných technik pak má ryze účelový charakter (například třídění vzorků dle obsahu chloru). Výhodné analytické

parametry chromatografických metod ovšem ztrácejí svoji platnost v případě materiálů s vysokým obsahem PCB - dnes většinou materiálů patřících mezi průmyslové odpady. Jedná se zejména o elektroizolační, hydraulické a teplosměnné kapaliny na bázi koncentrovaných technických směsí PCB (Delory, Aroclory a další) nebo směsí PCB s minerálními oleji (např. transformátorovými), ve kterých se obsahy PCB pohybují na hladině od asi 10 do 100 %. Využití chromatografických technik k danému účelu je provázáno nutností mnohonásobného ředění extraktu před nástřikem na kolonu (až 10⁶ krát), logickým poklesem správnosti a reprodukovatelnosti výsledků analýz, často dlouhodobým zablokovaním kolony (zejména při analýzách neznámých vzorků) a značnými časovými ztrátami.

Naznačené problémy se stanovením vysokých obsahů PCB byly v laboratořích BIJO TC a.s. řešeny aplikací FTIR-spektrometrie, jejíž některé parametry (včetně nižší citlivosti) se ukázaly jako výhodné k danému účelu.

Experimentální část

Podstata metody

Elektroizolační, teplosměnné a hydraulické kapaliny s vysokým obsahem PCB jsou v naprosté většině případů tvořeny směsí koncentrátů PCB a minerálních olejů. Technické směsi PCB (v podmínkách ČR nejčastěji dřívější čs. výrobky Delor 103 a Delor 106) se při tom vyznačují typickými IČ-spektry, výrazně odlišnými od spekter minerálních olejů. Z obr. 1, znázorňujícího IČ-spektra čistého Deloru 103, Deloru 106, minerálního ropného oleje (HM 46) a směsi uvedeného oleje s Delorem 103 jsou patrné charaktery jednotlivých spekter, tj. především:

- dominantní absorpční pás valenčních vibrací skupin $-CH_2-$ při vlnočtu 2 922 cm^{-1} v případě ropného oleje a naproti tomu velmi nízká intenzita absorpčních pásů v oblasti vlnočtů 3 100-2 800 cm^{-1} v případě Delorů,
- značný počet absorpčních pásů v oblasti vlnočtů 1 200-700 cm^{-1} , typických pro technické směsi PCB (pásky charakteristické pro aromáty a organicky vázaný chlor).

Uvedené charakteristiky a odlišnosti IČ-spekter byly využity pro identifikaci přítomnosti větších množství PCB v médiích (metodou tzv. finger printu), vybrané vlnočty pak pro kvantitativní stanovení obsahu PCB v minerálních ole-

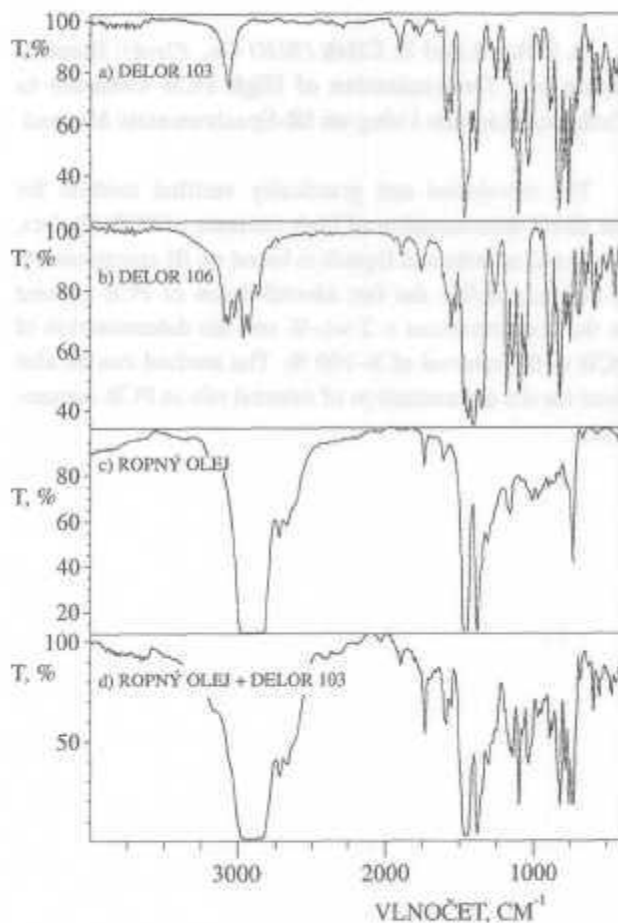
jích a současně i pro stanovení obsahu minerálního oleje v technických směsích PCB.

Přístroje a vybavení, reagentie

Veškerá měření byla prováděna na FTIR-spektrometru IMPACT 400 fy Nicolet za použití přídavné techniky ATR pro kapaliny. Jedinými použitými chemikáliemi byly čisté směsi PCB Delor 103 a Delor 106 (referenční materiály ČSMÚ Bratislava) a čistý ropný olej HM 46 (hydraulický olej, Benzina a.s.).

Kalibrace

Pro kalibraci obsahu PCB v oleji resp. obsahu oleje v koncentrátech PCB byly použity binární směsi v poměru



Obr. 1. Porovnání IČ-spekter jednotlivých látek a jejich směsí (a) IČ-spektrum Deloru 103, b) IČ-spektrum Deloru 106, c) IČ-spektrum ropného oleje, d) IČ-spektrum směsi ropného oleje a Deloru 103)

Delor : olej = 1 :9 až 9 :1, připravené smícháním shora uvedených látek. Pro měření absorbance byly zvoleny absorpční pásy o vlnočtech $1\ 095 \pm 2\ \text{cm}^{-1}$ v případě Deloru 103, $1\ 178 \pm 2\ \text{cm}^{-1}$ v případě Deloru 106 a $2\ 922 \pm 2\ \text{cm}^{-1}$ v případě ropného oleje. Kalibrační křivky pro stanovení obsahu Delorů v oleji a oleje v Delorech byly získány proměřováním absorbancí jednotlivých směsí proti čistému oleji resp. proti čistým Delorům. Bylo možno konstatovat, že ve všech případech mají kalibrační křivky lineární charakter.

Pracovní postup

Potřebné množství analyzovaného vzorku technické kapaliny se nanese v původním stavu na krystal nástavce pro ATR-techniku a proměří se jeho IČ-spektrum v intervalu $4\ 000\text{--}650\ \text{cm}^{-1}$. Z charakteru spektra a jeho porovnání se spektry čistých Delorů a oleje se identifikuje případná přítomnost větších obsahů PCB ve vzorku.

Při kvantitativním stanovení obsahu PCB se proměří IČ-spektrum vzorku v oblasti $1\ 300\text{--}1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ proti referenčnímu vzorku oleje, odečte se hodnota absorbance při odpovídajícím vlnočtu a z kalibračního vztahu se vyhodnotí obsah příslušného Deloru. Obdobně se postupuje v případě stanovení obsahu oleje v koncentrátech PCB.

Výsledky a diskuse

Uvedená metoda pro stanovení vysokých obsahů PCB v technických kapalinách byla ověřována analýzou různých modelových vzorků, připravených z čistých látek, a analýzou několika desítek reálných vzorků technických kapalin a koncentrátů PCB (Delory, Aroclory). Bylo při tom zjištěno, že při daném uspořádání měření se mez detekce přítomnosti PCB v minerálních olejích (hydraulické oleje, transformátorové oleje) pohybuje na hladině 2 až 3 % hmotn., mez stanovitelnosti pak na hladině 5 až 7 % hmotn. Reprodukovatelnost metody při 20 % PCB činí ca $\pm 1,1\ \%$ hmotn. a při 70 % PCB ca $\pm 1,7\ \%$ hmotn.

Porovnání výsledků stanovení obsahu PCB v několika vzorcích technických kapalin uvedenou metodou a metodou GC-ECD uvádí tabulka I. Z tabulky je patrná rostoucí spolehlivost IČ-spektrometrie oproti plynové chromatografii s nárůstem koncentrace PCB ve vzorku.

Vedle zmíněných analytických parametrů popsané me-

tody je její velkou předností jednoduchá praktická realizace, skutečnost, že se analyzuje vzorek přímo bez jakékoliv složité úpravy, a především rychlost provedení – doba analýzy jednoho vzorku činí 4 až 5 minut. Ve spojení s vhodnou extrakcí lze metodu úspěšně použít i pro stanovení obsahu PCB (případně včetně obsahu NEL) v silně kontaminovaných tuhých materiálech (sorbenty, zeminy s vysokým obsahem PCB, stavební suť ze skladů Delorů apod.).

Tabulka I

Porovnání výsledků stanovení obsahu PCB v reálných vzorcích metodami IČ-spektrometrie a GC-ECD

Vzorek	Nalezeno [% hmotn.]	
	IČ-spektrometrie	GC-ECD
Trafoolej 1	24,5 ± 1,1	27 ± 2,1
Trafoolej 2	38,1 ± 1,2	35 ± 2,5
Techn. Delor 103	96,0 ± 1,8	104 ± 9,5
Thermosměs	68,5 ± 1,4	65 ± 5,0

Závěr

Vyvinuta a prakticky ověřena byla metoda pro přímé stanovení vysokých obsahů PCB (Delorů, Aroclorů) v technických kapalinách za použití IČ-spektrometrie. Metoda umož-

ňuje rychlou identifikaci přítomnosti PCB nad 2 % hmotn. a rychlé stanovení obsahu PCB v koncentračním intervalu ca 8 až 100 % hmotn. Současně lze pomocí dané metody stanovit i obsah ropných olejů v koncentrátech PCB.

LITERATURA

1. Hunt G., Wolf P., Fennelly P. F.: *Environm. Sci. Technol.* 18, 171 (1984).
2. Foerster H., Goerner W., Stempel D.: *J. Radioanal. Nucl. Chem., Art.* 192, 299 (1995).
3. Sauvain J.-J., de Alencastro L. F., Tarradellas J., Camenzind R., Karlaganis G., Vuilleumier C: *Fres. J. Anal. Chem.* 350, 555 (1994).
4. Firemní literatura fy Merck, 1997.

O. Žilková and Z. Čížek (BIJO Co., Plzeň): Identification and Determination of High PCB Contents in Technical Liquids Using an IR-Spectrometric Method

The developed and practically verified method for the direct determination of high contents of PCB (Delors, Aroclors) in technical liquids is based on IR spectrometry. It makes possible the fast identification of PCB present in the concentrations > 2 wt.-% and the determination of PCB in the interval of 8-100 %. The method can be also used for the determination of mineral oils in PCB concentrates.

