

KINETIKA SYCENÍ VYBRANÝCH PERFLUOROVANÝCH UHLOVODÍKŮ KYSLÍKEM A OXIDEM UHLIČITÝM

ZBYNĚK VEČEŘA

Ústav analytické chemie, Akademie věd České republiky,
Veveří 97, Brno 611 42

Došlo dne 24.XI. 1997

Úvod

Perfluorované uhlovodíky (PFC) patří mezi organické sloučeniny, které jsou za normálních podmínek velmi stabilní. V současné době jsou však většinou spojovány s ekologicky závažným problémem, vznikem „ozonové díry“¹, a jakákoliv zmínka o nich je přijímána veřejností s obavami. Pouze v užším okruhu lidí se ví, že se takto projevují pouze PFC s molekulovou hmotností několika desítek Daltonů, jejichž negativní projevy ve stratosféře podmiňuje přítomnost jiného halogenu v molekule, převážně atomu chloru, který po fotolytickém odštěpení iniciuje destrukci molekul ozonu.

Perfluorované uhlovodíky s molekulovou hmotností několik stovek Daltonů jsou kapaliny, které původně sloužily k testování elektronických součástek, případně se využívaly jako chladicí media. Tyto sloučeniny jsou nehořlavé, netoxické, mají nízkou viskozitu, malé povrchové napětí a akumulují neobvykle vysoká množství plynů. S ohledem na jejich fyzikálně-chemické vlastnosti a schopnosti absorbovat také kyslík a oxid uhličitý se používají i v klinickém dětském lékařství, kde jsou aplikovány při kapalinové ventilaci plic²⁻⁸. Přestože kapalinová ventilace představuje v mnoha případech jediné řešení plicní insuficience novorozenců, je stále v experimentální poloze, zejména proto, že při výběru ventilačních kapalin nebyla věnována dostatečná pozornost dynamice jejich sycení kyslíkem, a ani způsobům regenerace po jejich aplikaci, tj. odstranění oxidu uhličitého a upravení obsahu kyslíku na maximum. Regenerace PFC je nutná i pro relativně vysokou cenu perfluorovaných uhlovodíků. Jiný než ryze empirický přístup k řešení problému sycení kyslíkem a k jejich regeneraci je spíše výjimkou 2 9.

V předkládané práci byla detailně studována vybraná skupina perfluorovaných uhlovodíků, které jsou dodávány firmou MITENI pod obchodním názvem Flutely RM (tabulka I a II).

Tabulka I

Fyzikálně-chemické vlastnosti Flutelů RM (cit. ¹⁰)

Název	Teplota		Hustota [g.cm ⁻³]	Visko- zita [cSt]	Povrchové napětí [dyn.cm ⁻¹]
	varu [°C]	tuhnutí [°C]			
Flutel RM 82	82	-80	1,74	0,56	18
Flutel RM 101	102	-100	1,76	0,80	16
Flutel RM 170	155	-56	1,86	2,2	16
Flutel RM 175	177	-50	1,87	2,7	16

Tabulka II

Rozpustnost kyslíku a oxidu uhličitého ve 100 ml perfluorovaného uhlovodíku při teplotě 25 °C

Název	Kyslík [ml]	Oxid uhličitý [ml]
Flutel RM 82	60	228
Flutel RM 101	36	138
Flutel RM 170	36	139
Flutel RM 175	36	139

Experimentální část

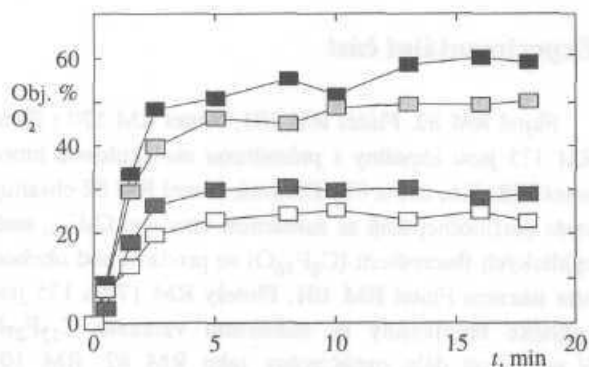
Flutel RM 82, Flutel RM 101, Flutel RM 170 i Flutel RM 175 jsou kapaliny s průměrnou molekulovou hmotností 388, 416, 655 a 670 Daltonů. Flutel RM 82 obsahuje směs perfluorheptanů se sumárním vzorcem C₇F₁₄, směs cyklických fluoretherů (C₈F₁₆O) se prodává pod obchodním názvem Flutel RM 101. Flutely RM 170 a 175 jsou cyklické butylaminy se sumárním vzorcem C₁₂F₂₇N. V textu jsou dále označovány jako RM 82, RM 101, RM 170 a RM 175.

Na základě analýzy složení jednotlivých PFC, která

byla prováděna na chromatografu LP 4600 PU s DB-5 kolonou (25 m, I.D. 0,32 mm, tloušťka filmu 0,25 μm), bylo zjištěno, že jednotlivé perfluorované uhlovodíky obsahují nejméně 3 chemická individua. Jedna frakce je výrazně dominantní, ostatní dvě jsou minoritní a jejich zastoupení je vždy menší než 10 %.

Kinetické experimenty byly prováděny v temperované skleněné nádobce o průměru 30 mm a výšce 80 mm, ve které se roztok PFC nachází nad porézní skleněnou fritou S3, kterou je proud plynu rozptylován přes kapalinu. V nádobce bylo vždy 40 ml kapaliny. Experimentální aparatura byla temperována pomocí vnějšího temperovacího kapalinového okruhu postupně na teploty 6, 16, 26 a 36 °C. Po ustálení teploty byla kapalina sycena plynným kyslíkem nebo oxidem uhličitým. Sledovala se také časová závislost výměny oxidu uhličitého za kyslík. V průběhu kinetických experimentů se udržovaly konstantní objemové průtoky kyslíku nebo oxidu uhličitého.

Analýza perfluorovaných uhlovodíků na obsah kyslíku a oxidu uhličitého byla prováděna plynovou chromatografií, nástřikem 8 μl perfluorovaného uhlovodíku. Při analýze byl použit plynový chromatograf CHROM 5 s náplňovou kolonou o délce 1,2 m plněnou PORAPAKEM QS (120-150 mesh) a s tepelně vodivostním detektorem. Kalibrace se prováděla přímými nástřiky čistého kyslíku nebo čistého oxidu uhličitého do plynového chromatografu, přičemž kalibrační závislost byla korigována na standardní podmínky, t.j. 25 °C a 760 mm Hg. Množství kyslíku a oxidu uhličitého v perfluorovaných uhlovodících bylo v jednotlivých časových intervalech vyhodnocováno interpolací v rámci kalibračního grafu. Vzhledem k tomu, že v průběhu transportu analyzovaného vzorku k chromatografické analýze mohou do kapaliny difundovat z ovzduší okolní plyny, které mohou zkreslovat výsledky na obsah



Obr. 1. Kinetika saturace Flutelů RM kyslíkem při teplotě 26 °C, • RM 82, • RM 101, • RM 170, • RM 175

kyslíku (zejména dusík), byly výsledky ověřovány po separaci plynů na 2,5 m dlouhé koloně plněné molekulárním sítem 4X při teplotě 40 °C s tepelně vodivostní detekcí. Tento způsob separace nebylo možné použít při kinetických měřeních, protože po osmi nástřicích 8 μl PFC se kolona s molekulárním sítem deaktivovala a bylo ji nutné při zvýšené teplotě dlouhodobě regenerovat.

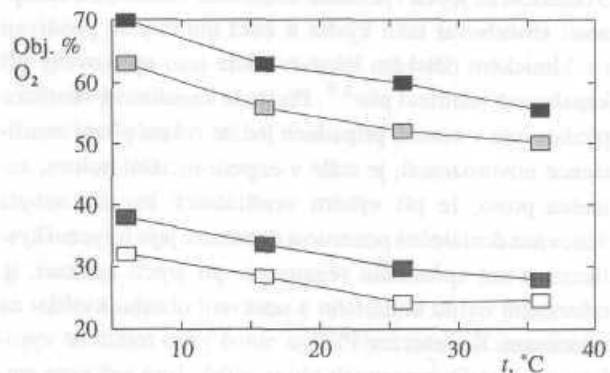
V rámci získání komplexní informace o studovaných perfluorovaných uhlovodících byla z teplotních závislostí vypočítána rozpouštěcí tepla kyslíku a oxidu uhličitého pro jednotlivé PFC.

Výsledky

Absorpce kyslíku

Kinetika sycení kyslíkem a obsah kyslíku v perfluorovaných uhlovodících byly sledovány při teplotách 6, 16, 26 a 36 °C a při průtoku kyslíku 20 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Hodnoty, které jsou graficky prezentovány na obrázcích 1 a 2, jsou hodnoty průměrné, vypočítané z osmi kinetických měření při dané teplotě. Spolehlivost naměřených údajů byla vypočítána po 30 vteřinovém sycení kyslíkem a následně pro 1 minutové intervaly, až po nasycení perfluorovaného uhlovodíku (14 minut). Bylo zjištěno, že po půlminutovém sycení kyslíkem je směrodatná odchylka $\pm 28,4$ % od průměrné hodnoty. Směrodatná odchylka s časem klesá a již pro 1 minutové sycení je $\pm 8,0$ %. V sedmé minutě je směrodatná odchylka ± 7 % a po nasycení perfluorovaného uhlovodíku kyslíkem je směrodatná odchylka výsledků pouze $\pm 4,3$ %.

Z množství údajů, které byly při studiu kinetiky absor-



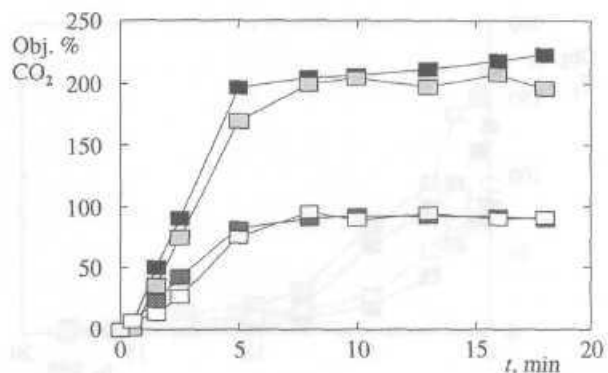
Obr. 2. Teplotní závislost saturace kyslíkem u Flutelů RM, • RM 82, • RM 101, ■ RM 170, • RM 175

pce kyslíku perfluorovanými kapalinami získány, jsou prezentovány pouze ty, naměřené při teplotě 26 °C, které lze přímo porovnat s dostupnou firemní literaturou¹⁰. Z obr. 1 je zřejmé, že v prvních dvou minutách je rychlost syčení kyslíkem, vyjádřená jako změna obsahu kyslíku s časem, přibližně stejná pro cyklické fluoroethery (RM 82, RM 101) a pro cyklické butylaminy (RM 170, RM 175). Obdobné závislosti byly naměřeny i při teplotách 6, 16 a 36 °C. Při všech experimentech bylo dosaženo nejméně 90 % saturace již po 5 minutách probublávání kyslíku přes saturátor a studované perfluorované uhlovodíky byly nasyceny kyslíkem po 14 minutách. Schopnost perfluorovaných uhlovodíků absorbovat kyslík je zřetelně ovlivněna teplotou (obr. 2). Teplotní závislosti rozpustnosti kyslíku byly využity k výpočtu molárního rozpouštěcího tepla v perfluorovaných uhlovodících, které jsou: 3637 J.mol⁻¹, 3746 J.mol⁻¹ a 5159 J.mol⁻¹ pro RM 82, RM 101 a RM 170. Molární rozpouštěcí teplo RM 175 je 4809 J.mol⁻¹. Se snižujícím se bodem varu Flutelů se schopnost pohlcovat kyslík zvyšuje. Obsah kyslíku v RM 175, který má nejvyšší bod varu (177 °C), je vždy nejnižší. RM 82 (b.v. 82 °C) absorboval vždy největší množství kyslíku. Tento PFC je schopen při teplotě 6 °C pohlít 70 ml kyslíku v 100 ml perfluorovaného uhlovodíku. RM 101 a RM 82 mají, v porovnání s perfluorovanými butylaminy (RM 170 a RM 175), téměř dvojnásobně vyšší absorpční kapacitu pro kyslík.

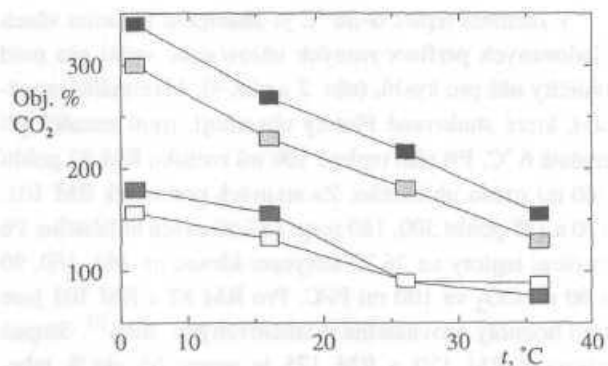
Při experimentech byly nalezeny rozdíly mezi tabelovanými údaji firmou MITENI (tabulka I) a v této práci zjištěnou schopností Flutelů pohlcovat kyslík. V případě RM 82 jsou tabelované hodnoty a naměřené hodnoty velmi blízké. Nižší hodnoty syčení kyslíkem byly naměřeny pro RM 170 a 175. V případě RM 101 je naměřená hodnota v porovnání s firemními údaji 1,45 krát vyšší.

Absorpce oxidu uhličitého

Při sledování kinetiky syčení oxidem uhličitým a stanovení obsahu oxidu uhličitého ve studovaných perfluorovaných uhlovodících byla použita stejná aparatura jako při experimentech s kyslíkem, průtok oxidu uhličitého byl udržován na 20 ml.min⁻¹. Experimenty se prováděly při teplotách 6, 16, 26 a 36 °C a stejně jako v případě kyslíku jsem se omezil na prezentaci výsledků, které byly naměřeny při teplotě 26 °C. Na obr. 3 jsou znázorněny hodnoty absorpce pro oxid uhličitý vypočítané na základě průměru z pěti kinetických měření. Stejný postup byl uplatněn i při ostatních teplotách. Spolehlivost

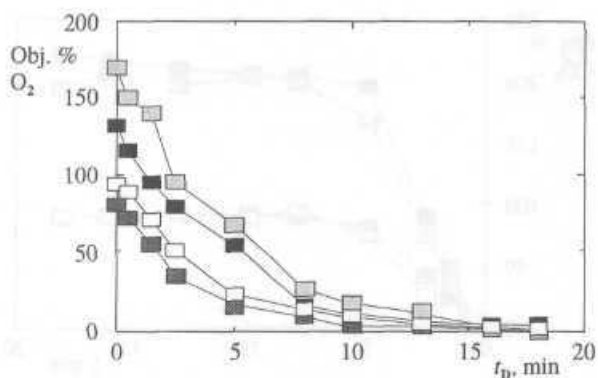


Obr. 3. Kinetika saturace Flutelů RM oxidem uhličitým při 26 °C, • RM 82, • RM 101, • RM 170, • RM 175



Obr. 4. Teplotní závislost saturace oxidem uhličitým u Flutelů RM, • RM 82, • RM 101, • RM 170, • RM 175

naměřených výsledků byla počítána po 30 vteřinové absorpci oxidu uhličitého a následně po 2,5 minutové intervaly až po nasycení perfluorovaných roztoků oxidem uhličitým. Po půlminutovém syčení oxidem uhličitým byla směrodatná odchylka ± 11 % od průměrné hodnoty. Obdobně jako v případě kyslíku i při absorpci oxidu uhličitého směrodatná odchylka s časem klesá a po 5 minutovém syčení jsou výsledky zatíženy chybou ± 6,2 %. V desáté minutě je směrodatná odchylka ± 4 % a po nasycení perfluorovaného uhlovodíku oxidem uhličitým, t.j. po 15. minutě jsou výsledky zatíženy chybou maximálně ± 2,3 %. Spolehlivost výsledků je v porovnání s experimenty s kyslíkem vyšší a chyba měření je srovnatelná s chybou měření na plynovém chromatografu. Rychlost absorpce oxidu uhličitého, vyjádřená jako změna obsahu oxidu uhličitého v perfluorovaném uhlovodíku s časem, je v prvních třech minutách zřetelně větší v porovnání s experimenty s kyslíkem.



Obr. 5. Dekarboxylace Flutelů RM kyslíkem (36 °C),
 • RM 82, ◻ RM 101, ◼ RM 170, • RM 175

V rozmezí teplot 6-36 °C je absorpční kapacita všech sledovaných perfluorovaných uhlovodíků vyšší pro oxid uhličitý než pro kyslík (obr. 2 a obr. 4). Maximální množství, které studované Flutely absorbují, jsem naměřil při teplotě 6 °C. Při této teplotě 100 ml roztoku RM 82 pohltí 340 ml oxidu uhličitého. Za stejných podmínek RM 101, 170 a 175 pohltí 300, 180 resp. 157 ml oxidu uhličitého. Po zvýšení teploty na 26 °C nasycení klesne na 240, 160, 90 a 90 ml CO₂ ve 100 ml PFC. Pro RM 82 a RM 101 jsou tyto hodnoty srovnatelné s tabelovanými údaji¹⁰. Stupeň nasycení RM 170 a RM 175 je pouze 65 obj.% tabelovaných hodnot. Zvýšením teploty na 36 °C se zmenší objem absorbovaného oxidu uhličitého v perfluorovaných uhlovodících na 159, 132, 92 případně na 80 ml (obr. 4). Molární rozpouštěcí tepla pro RM 82, RM 101 a RM 170 jsou: 12679 J.mol⁻¹, 13939 J.mol⁻¹ a 15946 J.mol⁻¹. Při rozpouštění perfluorovaného uhlovodíku s nejvyšším bodem varu se uvolňuje 10502 J.mol⁻¹ absorbovaného oxidu uhličitého.

Desorpce oxidu uhličitého kyslíkem

Kinetika dekarboxylace Flutelů, 20 ml kyslíku za minutu, ukázala, že při teplotách 6, 16, 26 a 36 °C dochází v průběhu prvních 5-9 minut k poklesu koncentrace oxidu uhličitého o cca 80 %. Při teplotě 36 °C (obr. 5) a po 20 minutové expozici kyslíkem byla minimální koncentrace oxidu uhličitého (0,5 obj.%) naměřena u RM 175. V průběhu dalších 20 minut se množství absorbovaného oxidu uhličitého prakticky nemění. Obdobně se chovají i ostatní PFC. Nejsilnější interakci mezi oxidem uhličitým projevovaly RM 82 a RM 101 při teplotě 6 °C. V těchto perfluorovaných uhlovodících 20 minutová desorpce kyslí-

kem způsobí snížení obsahu oxidu uhličitého na 4 %, resp. na 8 % jeho původní hodnoty.

Závěr

Předmětem zájmu studie bylo exaktní stanovení obsahu kyslíku a oxidu uhličitého a kinetika výměny těchto plynů v perfluorovaných kapalinách potenciálně použitelných při kapalinové ventilaci novorozců. V případě RM 82 byla při experimentech dosažena relativně dobrá shoda s údaji získanými od firmy MITENI. Rozpustnost kyslíku naměřená v RM 101 při 26 °C je překvapivě vysoká a je 1,45 násobně vyšší než hodnota rozpustnosti udávaná firmou. RM 82 má největší afinitu ke kyslíku, která byla maximální při teplotě 6 °C, kdy je schopen pohltit 70 ml kyslíku ve 100 ml perfluorovaného uhlovodíku. V porovnání s perfluorovanými butylaminy (RM 170 a RM 175) mají RM 101 a RM 82 téměř dvojnásobně vyšší absorpční kapacitu pro kyslík. K oxidu uhličitému má nejvyšší afinitu RM 82, nejmenší měly RM 170 a RM 175. Afinita oxidu uhličitého k RM 82 a RM 101 je obdobná jako ta, která byla prezentována firmou MITENI. Při 26 °C jsem naměřil pro RM 170 a RM 175 cca 65 % hodnot tabelovaných firmou MITENI.

Je zřejmé, že kinetika sycení Flutelů RM kyslíkem a oxidem uhličitým, ale i kinetika dekarboxylace je téměř totožná pro cyklické fluorethery a pro cyklické butylaminy.

Přestože ve stavu nasycení je obsah kyslíku v jednotlivých PFC rozdílný, i jejich kinetika desorpce oxidu uhličitého kyslíkem je rozdílná, přesto lze všechny studované Flutely použít jako ventilační kapaliny⁹.

Práce byla vypracovaná v rámci grantu Ministerstva zdravotnictví číslo 1227-3 (1992-1994) Aplikace perfluorovaných uhlovodíků při plicní nedostatečnosti novorozců.

LITERATURA

- Molina M. J., Rowland F. S.: *Nature* 249, 810 (1974).
- Wolfson M. R., Tran N., Bhutani V. K., Shafter T. H.: *J. Appl. Physiol.* 65, 1436 (1988).
- Shafter T. H., Wolfson M. R., Greenspan J. S.: *Proceeding front 4th International Symposium on Surfactant in Clinical Practice*. European Respiratory Journal, May 1991.

4. Greenspan J. S., Wolfson M. R., Shaffer T. H.: *J. Pediatr.* 777, 106(1990).
5. Fuhrman B. P.: *J. Pediatr.* 777, 73 (1990).
6. Nekvasil R., Dressler M., Večeřa Z., Penková Z.: *Cesk. Pediatr.* 48, 617 (1993).
7. Greenspan J. S., Wolfson R. M., Rubenstein S. D., Shaffer T.: *J. Pediatr.* 777, 106 (1990).
8. Weiss M. G.: *J. Pediatr.* 118, 323 (1991).
9. Večeřa Z., Dressler M., Nekvasil R.: *Devel. Physio-pathol. Clin.* 4/3, 179 (1993).
10. *Fyzikálně-chemické vlastnosti Flutelů RM*: Firemní literatura, MITENI, s.r.o. Milán, Itálie.

Z. Večeřa (*Institute of Analytical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Brno*): **Kinetics of Saturation of Selected Perfluorinated Hydrocarbons with Oxygen and Carbon Dioxide**

The saturation of four perfluorohydrocarbon liquids - Flutel RM 82, Flutel RM 101, Flutel RM 170 and Flutel RM 175 - with oxygen and carbon dioxide and also the decarboxylation of these RMs with oxygen have been studied. Differences between the data as declared by the producer and the actual values were observed. Still, all Flutels investigated can be applied in liquid ventilation trials.