

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

POSTUP MINERALIZACE HOŘČÍKEM PRO STANOVENÍ DELORU 103 ČI DALŠÍCH CHLORDERIVÁTŮ V OLEJI ČI V ROZTOCÍCH

JOSEF JENÍK^a, KAREL BOJDA^a,
JANETTE KACÍROVÁ^a a LADISLAV NOVOTNÝ^b

^aÚstav ochrany životního prostředí, Doubravice 41, 533 53 Pardubice 19, ^bUNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí, Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8

Došlo dne 18.X.1999

Klíčová slova: polychlorované bifenylly, organické chlorderiváty, mineralizace, analýza

Úvod

Spolehlivá a relativně levná analýza PCB a dalších chlorderivátů v olejích i v roztocích je dosud nedostatečně vyřešeným problémem. Vedle zavedených nákladnějších chromatografických technik¹ se prosazují i nadějně dostupnější metody voltametrické². Využívají zejména poznatků o elektrokapilární aktivitě uvedených látek, její souvislosti s adsorptivní voltametrií³, speciálních kapilár, elektrod a elektrodoových systémů a počítačem řízených měřících polarografických či voltametrických analyzátorů⁴.

Potenciálně mohou být tyto i jiné techniky využity i pro nepřímé stanovení na základě analýzy chloridů vzniklých degradací PCB a chlorderivátů a jejich následného stanovení pomocí katodické stripping voltametrie⁵, VIS-spektrofotometrie⁶, či jinak. Důležitým krokem je však v takovém případě účinný postup mineralizace kontaminovaného oleje.

Cílem tohoto sdělení byl popis účinného způsobu mineralizace vzorku oleje obsahujícího PCB či další chlorderiváty pomocí hořčíku, navazující na dřívější zkušenosti⁷ s obdobným využitím tohoto kovu. Vznik odpovídajícího množství chloridů byl dokumentován s využitím VIS-spektrofotometrie.

Experimentální podmínky

Spektrofotometrická měření byla prováděna pomocí zařízení Specord UV-VIS Carl Zeiss Jena, s křemennými květami 50 mm. Základní referenční vzorky oleje (analyzované pomocí GC-MS) obsahovaly buď 1,76 mg nebo 1,47 mg Deloru 103 v 1 kg transformátorového oleje. Redestilovaná voda pro přípravu vodných roztoků byla připravována s využitím zařízení Milli Q⁺ (fy Millipore, USA); použité chemikálie Lachema Brno byly čistoty p.a. Měření byla prováděna při laboratorní teplotě 293,15±0,3 K.

Výsledky a diskuse

Postup mineralizace oleje

Do skleněné mikrozkušavky z těžko tavitelného skla o délce 10 cm byla nasypána směs práškového a zrněného hořčíku (1:1) do výšky max. 1 cm, pak byl přidán přesně zvážený čistý nebo kontaminovaný olej, v množstvích 0,15 až 0,2 g a převrstven dalším sloupcem směsi hořčíku do celkové výšky cca 5–6 cm. Zkušavka byla zahřívána po dobu 2 minut v propan-butanovém plameni směrem od horního okraje ke dnu zkušavky až do celkového rozžhavení jejího obsahu. Důležité bylo zahřívát mikrozkušavku od horního okraje směrem dolů, aby se ve vzniklém prstenci taveniny počaly mineralizovat postupně vznikající páry oleje. Rozžhavaná zkušavka byla po mineralizaci ochlazena tenkým proudem tekoucí vody tak, aby sklo stěn popraskalo, načež byla celá i s taveninou vhozena do připravené kádinky s roztokem obsahujícím 5 ml redestilované vody a 1 ml konc. kyseliny dusičné; po rozpadu byla vzniklá směs tyčinkou rozmělněna a po rozpuštění taveniny byla drť skla se zbytky taveniny odfiltrována a propláchnuta 5 ml vody. Roztok vykazoval alkalickou reakci; proto bylo k filtrátu přidáno „činidlo“ tvořené 0,5 ml nasyceného Hg(SCN)₂ v CH₃OH, 0,5 ml 1 mol.l⁻¹ Fe(NO₃)₃ v konc. HNO₃, 1 ml konc. HNO₃ a 8 ml redestilované vody; objem vzniklého roztoku činil tedy 10 ml. Získal oranžovo-hnědé zabarvení, které ve viditelné oblasti vykazovalo maximum absorpance při 458 nm. Fotometrická měření byla vyhodnocována po odečtení výsledků, odpovídajících „čistému oleji“ (tj. stejným způsobem zmineralizovaného oleje neobsahujícího chlor ani PCB). Pro kontrolu byly vůči redestilované vodě (bez mineralizace) proměřeny též absorpance samotného „činidla“, poskytujícího již zmíněnou barevnou reakci⁸. Podobně byly rovněž pro informaci určeny hodnoty absorpance slepého pokusu označeného „Mg + činidlo“, kdy byl proveden celý popsaný proces včetně spálení hořčíku, avšak bez přidávky oleje. Výsledky měření absorpance A (tabulka I) dokumentovaly určitý obsah chloridů již v použitém hořčíku. Ještě nižší pozadí chloridů vykázal postup, při kterém byl výše zmíněný roztok Fe(NO₃)₃ v HNO₃ nahrazen Fe₂(SO₄)₃ v H₂SO₄ (suprapur, obsah Cl⁻ max. 0,5 ppm).

Stručný souhrn výsledků

Tabulka I shrnuje naměřené a průměrné hodnoty absorpance A při 458 nm proti redestilované vodě pro „čistý olej“, „činidlo“ a „Mg + činidlo“. Dokumentuje přítomnost pozadí chloridů nebo chlorderivátů v jednotlivých maticích.

Příklad vyhodnocení obsahu sledovaných organických chlorderivátů v oleji je zřejmý z tabulky II a z následného postupu: Do zkušavky č. 1 bylo naváženo 0,056 g standardu o koncentraci 1,76 mg Deloru 103 v 1 kg oleje, bez aditiv na bázi chlóru. Do zkušavky č. 2 bylo odváženo 0,0773 g neznámého vzorku kontaminovaného oleje. Popsaná mineralizace a spektrofotometrická měření poskytla po odečtení průměrného pozadí $\bar{A} = 0,149$ „čistého oleje“ (viz tab. I) jednot-

Tabulka I

Naměřené hodnoty absorpance A při 458 nm proti redestilované vodě ve skleněných kyvetách o délce 1 cm

Parametr	Čistý olej	Činidlo	Mg + činidlo
A	0,150	0,063	0,124
	0,149	0,063	0,124
	0,148	0,062	0,125
	0,148	0,062	0,125
	0,149	0,064	0,125
\bar{A}	0,149	0,063	0,125

Tabulka II

Naměřené hodnoty absorpance olejů s dominantním obsahem PCB, měřeno proti čistému oleji po mineralizaci Mg

Parametr	Standard	Kontaminovaný olej
A	0,115	0,118
	0,115	0,117
	0,115	0,117
	0,115	0,115
	0,114	0,115
\bar{A}	0,115	0,116

livé hodnoty A , tvořící první sloupec v tab. II. U každého vzorku byl přítom celý postup včetně mineralizace opakovaně pětkrát. Obsah Deloru m v kontaminovaném oleji byl pak vyčíslen po přepočtu průměrné absorpance na jednotkovou navážku (v gramech) $\bar{A}_1 = 0,115/0,056 = 2,056$ a $\bar{A}_2 = 0,116/0,0773 = 1,5006$ $m = 1,76$. Vypočtená hodnota m činila tedy $(\bar{A}_1 / \bar{A}_2) \cong 1,3$ mg Deloru 103 na 1 kg kontaminovaného oleje. Tato hodnota byla cca o 12 % nižší než výsledek 1,45 mg.kg⁻¹ kontrolní analýzy téhož oleje metodou GC/MS. Nalezený rozdíl cca 12 % (potvrzený opakovaním analýzy vzorků) je z hlediska praktického využití popsaného postupu zanedbatelným.

Závěr

Popsaný postup mineralizace PCB či jiných chlorderivátů v olejích se ukázal velmi účinný. Umožňuje sledovat PCB

v olejích na koncentrační úrovni mg.l⁻¹ (tj. ppm). Zjišťování obsahu chlorderivátů ve vodných roztocích vyžaduje, aby popsané mineralizaci předcházela např. extrakce do rodného oleje, resp. vhodné uhlovodíkové frakce. V principu lze pro vyhodnocení obsahu chlorderivátů využít jak metody standardního přídatku, tak metody kalibrační křivky.

Autoři děkují za finanční podporu této publikace z grantu FVRS F4-0333 a grantu IGA MZ 4238-3/09.

LITERATURA

1. Ericson M. D.: *Analytical Chemistry of PCBs*. Butterworth, London 1986.
2. Lam K., Kopanica M.: *Anal. Chim. Acta* 161, 315 (1984).
3. Novotný L., v knize: *Electrochemistry for Environmental Protection* (Štulík K., Kalvoda R., ed.), str. 49. UNESCO ROSTE, Benátky 1996.
4. Novotný L.: *Habilitační práce*. Univerzita Pardubice, Pardubice 1996.
5. Kalvoda R.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 349, 565 (1994).
6. Rodabaugh R. D., Upperman G. T.: *Anal. Chim. Acta* 60, 434 (1972).
7. Jureček M., Jeník J.: *Chem. Listy* 48, 1771 (1954).

J. Jeník^a, K. Bojda^a, J. Kacířová^a, and L. Novotný^b
 (^a*Department of Environment Protection, University of Pardubice, Pardubice*, ^b*UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*):
Magnesium Mineralization Procedure for Determination of Delor 103 or Other Chloro Derivatives in Oil or Solutions

The present paper describes an effective and facile way of mineralization of analyzed samples containing polychlorinated biphenyls (PCB) or other organic chloro derivatives using magnesium. It enables to determine PCB at concentration levels of mg.l⁻¹ (ppm). The visible spectroscopy or voltammetry could successfully be applied as final analytical techniques.