

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2012-690

(13) Druh dokumentu: **A3**

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **10.10.2012**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.08.2013**
(Věstník č. 33/2013)

(51) Int. Cl.:

G01N 33/24	(2006.01)
G01N 25/00	(2006.01)
G01N 21/62	(2006.01)
G01N 25/14	(2006.01)
G01N 33/18	(2006.01)
G01N 30/84	(2006.01)
G01N 21/17	(2006.01)

(71) Přihlašovatel:

České vysoké učení technické v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, Praha 1, CZ

(72) Původce:

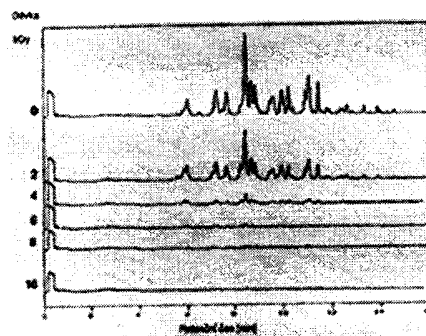
Silber Rostislav Doc. Ing. CSc., Praha 5, CZ
Můčka Viliam Prof. Ing. DrSc., Praha 8, CZ
Pospíšil Milan Prof. Ing. Dr.Sc., Praha 8, CZ
Čamra Mojmir Ing., Praha 10, CZ

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob orientačního stanovení kontaminace
půdy nebo vody polychlorovanými bifenylly a
zařízení**

(57) Anotace:

Způsob stanovení spočívající v a) k odebranému vzorku půdy nebo vody kontaminované polychlorovanými bifenylly (PCB) případně dalšími chlorovanými uhlovodíky se přidá přebytek solubilizačního činidla tvořeného vodným roztokem 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-fenyl polyethylen oxidu ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$), kde $n = 9.5$ ethylenoxidových jednotek, b) pro solubilizaci PCB případně dalších chlorovaných uhlovodíků se vodná fáze oddělí od půdy a pH vodné fáze se upraví na 8,2 až 11,9, roztok se solubilizovanými PCB případně dalšími chlorovanými organickými látkami se umístí do skleněných ampulí o objemu 1 až 10 ml a ozáří se elektronovým zářením z urychlovače elektronů 1 až 100 kGy při dávkové rychlosti 10 až 10^3 kGy.s⁻¹ a stanoví se obsah produktu radiolýzy - chloridů potenciometricky chloridovou iontově selektivní elektrodou. Celkové množství původně organicky vázaného chloru je poté určeno přepočtem. Zařízení k provádění způsobu stanovení kontaminace půdy nebo vody PCB případně jinými chlorovanými uhlovodíky sestává z elektronového urychlovače o maximálním středním výkonu svazku elektronů 1,2 kW a transportéru s ampulími s vyextrahovanými PCB případně dalšími chlorovanými organickými látkami. Dávka je pak určována rychlostí průchodu do pravníku pod oknem urychlovače a výkonem urychlovače elektronů.



Způsob orientačního stanovení kontaminace půdy nebo vody polychlorovanými bifenylly a zařízení.

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu stanovení kontaminace půdy nebo vody kontaminované polychlorovanými bifenylly (PCB) případně dalšími chlorovanými uhlovodíky a zařízení k jeho provádění.

Dosavadní stav techniky

Dosavadní způsoby stanovení kontaminace půdy nebo vody PCB případně dalšími chlorovanými uhlovodíky závisí na matrici vzorků a obecně sestává z následujících kroků: a) odebrání vzorku a jejich vysušení (kromě kapalných a olejových vzorků), b) úprava, granulace a homogenizace vzorku, c) extrakce vhodným organickým rozpouštědlem (jako extrakční činidlo se obvykle používá hexan případně směs hexanu a diethyletheru), d) oddělení extraktu od půdy nebo vody d) odstranění interferujících látek z extraktu, e) chromatografická analýza, f) vyhodnocení chromatogramů.

Technické směsi PCB obsahují několik desítek kongenerů o různém počtu chlorových atomů v molekule a v jejich různém vzájemném poměru, proto je stanovení PCB poměrně obtížným analytickým problémem. Pro analýzu těchto látek se téměř výhradně používá plynová chromatografie (GC) s detektorem elektronového záchytu (ECD).

Výsledky se v souladu s metodickým pokynem Ministerstva životního prostředí (MŽP) udávají jako suma obsahů tzv. indikátorových kongenerů (PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180). Kvantitativní vyhodnocení výsledků analýzy se provádí srovnáním ploch píků indikátorových kongenerů vzorku a externího standardu o známé koncentraci. Výpočet obsahu PCB se provádí pro každý indikátorový kongener a jako výsledek se udává součet hodnot získaných pro všechny indikátorové kongenery.

Takový způsob stanovení obsahu PCB je závazný. Pro orientační stanovení obsahu PCB případně jiných chlorovaných uhlovodíků má však výše uvedená metoda pro zajištění testovacího postupu, který by měl být rychlý a snadno použitelný, následující nedostatky.

Za prvé je nutno provádět extrakci chlorovaných uhlovodíků, zvláště PCB, z vysušených vzorků půdy či z kontaminované vody hexanem, případně ve směsi s diethyletherem, což jsou dle Nařízení ES 1907/2006 těkavé, zdraví škodlivé (Xn), vysoce až extrémně hořlavé (F, F+) a pro životní prostředí nebezpečné (hexan) organické látky.

Za druhé je nutné kontaminované vzorky půdy sušit, což je operace prodlužující analytický postup. Při testování vzorků kontaminované půdy může přesto zbytková voda snižovat účinnost extrakce, což vede ke stanovení nižších hodnot kontaminace

Za třetí je nutná nákladná a časově náročná analýza plynovou chromatografií s ECD s poměrně složitým vyhodnocením naměřených chromatogramů.

Uvedené nedostatky dosavadního stavu techniky při stanovení celkového obsahu organicky vázaného chloru jsou z převážné části odstraněny u způsobu stanovení kontaminace půdy nebo vody PCB případně dalšími chlorovanými uhlovodíky postupem podle tohoto vynálezu a použitím zařízení k tomu určeného.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je způsob stanovení kontaminace půdy nebo vody PCB případně dalšími chlorovanými uhlovodíky, jehož podstata je v tom, že

a) se k odebranému vzorku půdy nebo vody kontaminovaného PCB případně dalšími chlorovanými uhlovodíky přidá přebytek solubilizačního prostředku tvořeného vodným roztokem etoxylovaných alkylfenolů (alkyl = oktyl-, případně nonyl-) s počtem ethylenoxidových jednotek v rozsahu 7 až 20, s výhodou vodným roztokem 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-fenyl polyethylen oxidu $(C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n)$, kde $n = 9.5$

- ethylenoxidových jednotek, o koncentraci 0,5 až 5 hmotn. % (netěkavá ve vodě rozpustná látka) k převedení chlorovaných uhlovodíků do micelárního systému,
- b) vzniklá vodná fáze se oddělí od půdy,
- c) u oddělené fáze obsahující PCB případně další chlorované uhlovodíky se upraví pH na 8,2 až 11,9 karbonátovými a hydrogenkarbonátovými ionty.
- d) takto upravená vodná fáze se umístí do skleněných ampulí, ve kterých se ozáří pod svazkem urychlených elektronů dávkou elektronového záření v intervalu 1 až 100 kGy při dávkové rychlosti 10 až 10^3 kGy.s⁻¹ za vzniku reakčního produktu - anorganických chloridových iontů, vytvořených reakcí organicky vázaných atomů chloru s radiolyticky indukovanými reaktivními částicemi pocházejícími z vody a tenzidu, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-fenyl polyethylen oxidu, $(C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n)$, kde $n = 9.5$ ethylenoxidových jednotek, rozpuštěného v extrahované fázi,
- e) potenciometricky pomocí chloridové elektrody nebo metodou kapalinové chromatografie se spektrofotometrickou nebo s potenciometrickou detekcí se stanoví obsah radiolyticky vzniklých chloridových iontů.

Při způsobu stanovení podle vynálezu se s výhodou využívá proudu elektronů 1 až 250 μ A urychlených na energii 4 MeV.

Při způsobu stanovení podle tohoto vynálezu se obsah produktů radiolýzy - anorganických chloridů - stanoví potenciometricky pomocí chloridové elektrody, která v klasickém uspořádání umožňuje ve vodné fázi stanovit koncentraci chloridů až 10^{-5} mol.l⁻¹.

Předmětem tohoto vynálezu je též zařízení k provádění tohoto způsobu stanovení kontaminace půdy nebo vody PCB případně dalšími chlorovanými uhlovodíky, jehož podstata spočívá v tom, že sestává z transportéru, který se s ampulí obsahujícími oddělenou vodnou fázi s PCB případně dalšími chlorovanými organickými látkami pohybuje ve vzdálenosti až 20 cm pod výstupním oknem urychlovače elektronů o středním výkonu svazku elektronů 0,2 až 1,2 kW, generujícím pulzy o šířce 3 μ s s opakovací frekvencí 500 Hz, rychlostí 0,1 až 10 cm.s⁻¹. Zařízení umožňuje regulovat dávku elektronového záření v rozmezí 10 až 10^3 kGy.s⁻¹, nutnou k úplné dechloraci PCB případně dalších chlorovaných látek obsažených ve vzorcích.

Výše uvedený postup podle předloženého vynálezu spočívá v přidání vodného roztoku 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-fenyl polyethylen oxidu ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$), kde $n = 9.5$ ethylenoxidových jednotek, jako solubilizačního a redukčního činidla. 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-fenyl polyethylen oxid působí tak, že po separačním, solubilizačním kroku a po přidavku karbonátového pufru, který tlumí inhibiční účinek iontů H^+ vzniklých redukcí organicky vázaného chloru, a po ozáření tohoto systému dávkou elektronového záření o vhodné velikosti, vzniknou ve vodné fázi chloridové ionty. Analytické kvantitativní stanovení chloridových iontů vzniklých ozářením kontaminantů je rychlejší, snadnější, levnější a bezpečnější než stanovení chlorovaných látek GC.

Metoda solubilizace chlorovaných organických látek přítomných v půdě přidavkem vodného roztoku 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-fenyl polyethylen oxidu ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$), kde $n = 9.5$ ethylenoxidových jednotek, je ve srovnání s extrakční metodou využívající hexan dále výhodná i proto, že odpadá nutnost přidavku vysoušedla do vzorku, případně jeho sušení před vlastní extrakcí, což může ovlivnit účinnost extrakce.

Předložený vynález může být použit pro testování zamořené zeminy, jakéhokoli typu odpadní, podzemní a povrchové vody, technologických roztoků znečištěných PCB případně dalšími chlorovanými uhlovodíky.

Limit detekce při postupu dle předloženého vynálezu je dán citlivostí stanovení chloridových iontů v ozářeném roztoku. Jsou-li v půdě obsaženy chloridy, je nutné je před extrakcí odstranit promytím vzorků půdy destilovanou vodou.

S ohledem na vyšší úroveň kontaminace vzorků může být extrahovaná vodná fáze před ozářením zředěna příslušným solubilizačním roztokem tak, aby bylo dosaženo úplné dechlorace kontaminantů. Podle zředění je pak nutné výsledky přepočítat.

Předností metody podle vynálezu je, že se obsah organicky vázaného chloru v chlorovaných kontaminantech převede radiolyticky na anorganické chloridy, jejichž

obsah ve vodné fázi lze snadno stanovit například potenciometricky. Tato analytická metoda je levná rychlá a běžně dostupná.

Přehled obrázků na výkresech

Obr. 1 znázorňuje průběh radiační dechlorace PCB o počáteční koncentraci 0,2 mmol/l v roztoku 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-fenyl polyethylen oxidu ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$), kde $n = 9.5$ ethylenoxidových jednotek, o koncentraci 2 hmotn.%, ozářených urychlenými elektrony dávkami 2, 4, 6, 8 a 16 kGy

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1: Provedení stanovení kontaminace půd

Pro rychlé orientační stanovení hladiny kontaminace chlorovanými uhlovodíky byl použit následovný postup:

1. Bylo odváženo 5 g testované zeminy do 50 ml skleněné nádoby se šroubovým uzávěrem, jenž může být utěsněn víčkem.
2. K zemině bylo přidáno 10 ml vodného roztoku 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-fenyl polyethylen oxidu ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$), kde $n = 9.5$ ethylenoxidových jednotek, o koncentraci 2 hm. %.
3. Se vzorkem bylo třepáno po dobu asi 3 minuty.
4. Ke vzorku bylo přidáno 10 ml pufru tvořeného karbonátovými a hydrogenkarbonátovými ionty, tak, aby pH roztoku bylo 10,2.
5. Po dalším třiminutovém třepání byla zemina ponechána k usazení 1 minutu, odebráno bylo 5 ml extraktu do 10 ml skleněné ampule
6. Vzorek byl ozářen dávkou 30 kGy v zařízení, které sestávalo z transportéru s ampulemi obsahujícími roztoky PCB a elektronového urychlovače. Transportér se pohyboval rychlostí 1 cm/s a výkon elektronového urychlovače byl 1 kW.
7. Do ozářeného roztoku byla vložena kombinovaná chloridová elektroda a odečten elektrochemický potenciál

8. Elektrochemický potenciál byl přepočten na koncentraci chloridů v extraktu za použití příslušné standardní křivky, která byla přepočtena na koncentraci organicky vázaného chloru v původním vzorku zeminy.

Postup byl prověřen na vzorcích a) písčité půdy, b) jílovité půdy, c) směsi jílovité a písčité půdy. Půdy byly laboratorně kontaminovány následujícím způsobem: Na povrch 100 g vzorku půdy byl rozprášen roztok PCB obsahující průměrně 3 atomy chloru v 1 molekule v petroletheru, obsahující takové množství PCB, aby hodnota kontaminace půdy činila 50 mg/kg. Vzorek půdy byl homogenizován a vysušen při teplotě 100°C. Takto připravené vzorky byly podrobeny postupu stanovení kontaminace PCB uvedenému výše. Po ozáření vzorků dávkou 30 kGy byly naměřeny následující koncentrace chloridových iontů: a) 0,130 mmol/l, b) 0,145 mmol/l a c) 0,140 mmol/l. Po přepočtu na koncentraci PCB dostáváme pro extrahované vzorky koncentraci a) 43 mg/kg, b) 48 mg/kg a c) 46 mg/kg, což je v dobré shodě s výchozí hodnotou kontaminace 50 mg/kg.

Příklad 2: Provedení stanovení obsahu PCB v kapalném prostředí

1. Bylo odměřeno 0,2 ml roztoku obsahujícího PCB (s obsahem průměrně 3 atomů chloru v 1 molekule) v 2-propanolu o koncentraci 5 hm. % a smícháno se 100 ml vodného roztoku 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-fenyl polyethylen oxidu ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$), kde $n = 9.5$ ethylenoxidových jednotek, o koncentraci 2 hm. % a obsahujícího karbonátový pufr připravený z roztoků hydrogenuhličitanu sodného o koncentraci 5 mmol/l a uhličitanu sodného o koncentraci 5 mmol/l v poměru 73 ml/27 ml.
3. Připravený roztok byl míchán po dobu asi 5 minut.
4. Výsledné pH připraveného roztoku činilo 10,4.
5. Bylo odebráno 10 ml roztoku do skleněné ampule, která byla následně uzavřena.
6. Připravený vzorek byl ozářen elektrony o energii 4 MeV při rychlosti transportéru 1 cm/s a výkonu urychlovače 1 kW dávkou 40 kGy.
7. Do ozářeného roztoku byla vložena kombinovaná chloridová elektroda a odečten elektrochemický potenciál. Ten byl přepočten na koncentraci chloridů v ozářeném roztoku a na koncentraci organicky vázaného chloru v původním roztoku PCB v 2-

propanolu. Naměřená hodnota činila 4,8 hm. %, což je v dobré relaci s původní koncentrací PCB.

Průmyslová využitelnost

Vynález je využitelný při kontrole a stanovení znečištění půd a vod PCB.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob stanovení kontaminace půdy nebo vody polychlorovanými bifenyly, případně jinými chlorovanými uhlovodíky, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se k odebranému vzorku půdy nebo vody kontaminované chlorovanými uhlovodíky přidá přebytek extrakčního prostředku tvořeného vodným roztokem etoxylovaných alkylfenolů (alkyl = oktyl-, případně nonyl-) s počtem ethylenoxidových jednotek v rozsahu 7 až o koncentraci 0,5 až 5 objemových % k vyextrahování chlorovaných uhlovodíků, vzniklá extrahovaná fáze obsahující chlorované uhlovodíky se oddělí od půdy nebo vody, její pH se upraví na 8,2 až 11,9 a takto upravená vodná fáze se ozáří pod svazkem urychlených elektronů dávkou 1 až 100 kGy při dávkové rychlosti 10 až 10^3 kGy.s⁻¹ v ozářeném roztoku se potenciometricky či argentometricky nebo metodou kapalinové chromatografie se spektrofotometrickou nebo s potenciometrickou detekcí stanoví obsah radiolyticky vzniklých chloridových iontů.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že extrakčním prostředkem je vodný roztok 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-fenyl polyethylen oxidu ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$), kde $n = 9.5$ ethylenoxidových jednotek.
3. Způsob stanovení kontaminace půdy nebo vody polychlorovanými bifenyly, případně jinými chlorovanými uhlovodíky, ^{podle nároku 1} v y z n a č u j í c í s e t í m, že se z alkalizovaného vodného roztoku extrakčního činidla a chlorovaných bifenyly odstraní kyslík probubláváním dusíku.
4. Zařízení k provádění způsobu stanovení kontaminace půdy nebo vody chlorovanými uhlovodíky podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že sestává z transportéru s ampulemi obsahujícími oddělenou vodnou fázi s chlorovanými organickými látkami, pohybujícího se rychlostí 0,1 až 10 cm/s a umístěného ve vzdálenosti až 20 cm pod výstupním oknem urychlovače elektronů urychlovače o maximálním středním výkonu svazku elektronů 1,2 kW.

5. Zařízení k provádění způsobu stanovení kontaminace půdy nebo vody chlorovanými uhlovodíky podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dále sestává z kombinované chloridové elektrody a potenciometru, umožňujících stanovení chloridů ve vodné fázi o koncentraci až $10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$.

1/1 10

PV 2012-690
10:10:12

Obrázek 1

Dávka

kGy

