

**Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava**

**Fakulta bezpečnostního inženýrství**

**Katedra požární ochrany**

**Využitelnost GC-MS technik k chemické analýze  
organických zplodin hoření polymerních materiálů**

**Student:** Bc. Marek Vyskočil

**Vedoucí diplomové práce:** Ing. Otto Dvořák Ph.D.

**Studijní obor:** Technika požární ochrany a bezpečnosti průmyslu

**Datum zadání diplomové práce:** 30. listopadu 2009

**Termín odevzdání diplomové práce:** 30. dubna 2010

VŠB - Technická univerzita Ostrava  
Fakulta bezpečnostního inženýrství  
Katedra požární ochrany a ochrany obyvatelstva

## Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Marek Vyskočil**

Studijní program: N3908 Požární ochrana a průmyslová bezpečnost

Studijní obor: 3908T006 Technika požární ochrany a bezpečnost průmyslu

Téma: Využitelnost GC-MS technik k chemické analýze organických zplodin  
hoření polymerních materiálů  
Applicability of GC/MS Techniques for the Chemical Analysis of  
Organic Products of Combustion of Polymeric Materials

Zásady pro vypracování:

Cíl práce:

Experimentálně verifikovat:

1. SPME vlákna a podmínky desorpce PCDDs a PCDFs z matric simulujících požární vzorky,
2. vhodná rozpouštědla a techniky extrakce PCDDs a PCDFs z matric simulujících požární vzorky,
3. vhodnost technik GC-MS k analýzám PCDDs a PCDFs látek z hlediska správnosti generovaných dat.

Charakteristika práce:

Cíl bude realizován na základě:

- vyhodnocení podrobné literární rešerše rekapitulující současný stav poznání v dané oblasti,
- experimentů pomocí standardů referenčních látek o známém složení a GC/MS technik dostupných v TÚPO.

Přínos lze očekávat:

- a) ve vypracování standardních postupů úpravy požárních vzorků k chemické analýze na obsah vybraných polutantů,
- b) ve verifikaci vhodnosti technik GC/MS a GCxGC/TOF-MS k těmto analýzám.

Seznam doporučené odborné literatury:

- MASAŘÍK, I., DVOŘÁK, O., CHARVÁTOVÁ, V. Výzkum toxicity zplodin hoření materiálů. Závěrečná zpráva grantového projektu RN 1998 1999 010. Praha: TÚPO, 1999.
- DVOŘÁK, O., CHARVÁTOVÁ, V. Výzkum nebezpečného působení zplodin hoření materiálů. Závěrečná výzkumná zpráva DÚ č. 3. Praha: TÚPO, 2005.
- DVOŘÁK, O., CHARVÁTOVÁ, V., RŮŽIČKA, M. Nebezpečí toxicity zplodin hoření materiálů. Praha: TÚPO, 2007

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Otto Dvořák, Ph.D.**

Konzultant diplomové práce: Ing. Milan Růžička

Datum zadání: 30.11.2009

Datum odevzdání: 30.04.2010

*Bradáčová*

Ing. Isabela Bradáčová, CSc.  
vedoucí katedry



*Aleš Dudáček*

prof. Dr. Ing. Aleš Dudáček  
děkan fakulty

**Místopřísežné prohlášení:**

„Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval samostatně.“

V Ostravě dne 15.4.2010

.....  
Marek Vyskočil

## **Poděkování:**

Tímto bych chtěl poděkovat Ing. Otto Dvořákovi Ph.D., vedoucímu diplomové práce, za poskytnuté informace a odborné vedení při řešení dané problematiky. Dále za ochotu a vstřícnost Ing. Milanovi Růžičkovi, který byl ochoten obětovat svůj čas a poskytnout osobní konzultace a podklady nezbytné pro vypracování této práce.

## **Anotace**

VYSKOČIL, Marek. *Využitelnost GC-MS technik k chemické analýze organických zplodin hoření polymerních materiálů*. Ostrava: VŠB-TUO, 2010. 64 s.

Tato práce se zabývá možnostmi využití plynové chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií ke stanovení polychlorovaných dibenzo-p-dioxinů a furanů (PCDD/F). Jsou zde popsány dioxiny a furany, vznik, jejich vlastnosti, toxicita atd. Dále porovnává možnosti stanovení PCDD/F na dvou různých přístrojích GC-MS a GC x GC TOFMS. Popisuje nalezení optimálního nastavení pro analýzu. Zjišťuje možnosti využití metody Solid Phase Microextraction (Mikroextrakce na tuhou fázi) ke stanovení PCDD/F a dále možnosti postupu a použití extrakce pomocí rozpouštědel. V závěru je celkové vyhodnocení, které obsahuje zhodnocení jednotlivých metod a porovnání přístrojů.

### **Klíčová slova**

PCDD/F, dioxiny, furany, GC-MS, GC x GC TOFMS

VYSKOČIL, Marek. *Applicability of GC/MS Techniques for the Chemical Analysis of Organic Products of Combustion of Polymeric Materials*. Ostrava: VŠB-TUO, 2010. 64 s.

This work aims for the possibilities of using gas chromatography in connection with mass spectrometry for the determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans (PCDD/F). There are described dioxins and furans, their origination, properties, toxicity, etc. Next this work compares the options of determining PCDD/F at two different apparatuses GC-MS and GC × GC TOFMS. It describes finding the optimal settings for analysis. It detects the possibilities of using Solid Phase Microextraction for the determination of PCDD/F and the options of procedure and using the extraction by solvents. In conclusion is the overall evaluation, which includes an evaluation of different methods and comparison of apparatuses.

### **Key words**

PCDD/F, Dioxins, Furans, GC-MS, GC x GC TOFMS

# Obsah

<b>Seznam symbolů a zkratk</b> .....	<b>9</b>
<b>1. Úvod</b> .....	<b>11</b>
<b>2. Teoretická část</b> .....	<b>12</b>
2.1 Literární přehled .....	12
2.2 Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a dibenzofurany .....	16
2.2.1 Charakteristika .....	16
2.2.2 Fyzikálně - chemické vlastnosti PCDD/F .....	17
2.2.3 Zdroje PCDD/F .....	17
2.2.4 Toxicita PCDD/F.....	18
2.2.5 Hodnocení emisí PCDD/F v důsledku požáru .....	20
2.3 Plynová chromatografie .....	22
2.3.1 Části chromatografu .....	23
2.3.2 Princip analýzy .....	25
2.4 Hmotnostní spektrometrie .....	26
2.4.1 Hmotnostní analyzátory .....	28
2.4.1.1 Průletový analyzátor (time of flight, TOF) .....	28
2.4.1.2 Kvadrupólový analyzátor .....	29
2.5 Informační výstupy .....	30
2.5.1 Chromatogram.....	30
2.5.2 Hmotnostní spektrum .....	31
2.5.2.1 Hmotnostní spektra PCDD/F .....	34
2.6 Obecný přístup k analýze kontaminantů .....	35
2.7 Mikroextrakce na tuhou fázi – SPME.....	37
2.8 Extrakce rozpouštědly .....	38
<b>3. Experimentální část</b> .....	<b>39</b>
3.1 Měřicí systémy .....	39
3.1.1 GC x GC TOFMS Pegasus 4D.....	39
3.1.2 GC – MS (Kvadrupól).....	42
3.2 Standard PCDD/F.....	44

3.3	Optimalizace analýzy .....	45
3.4	Chemická analýza standardu – porovnání přístrojů .....	47
3.4.1	Systém GC – MS (Kvad.) .....	48
3.4.2	Opakovatelnost měření GC – MS (Kvad.) .....	49
3.4.3	Systém GC x GC TOFMS .....	50
3.4.4	Opakovatelnost měření GC x GC TOFMS .....	52
3.4.5	Diskuze výsledků .....	53
3.5	Mikro extrakce na tuhou fázi – SPME .....	55
3.5.1	Popis přípravku .....	55
3.5.2	Příprava vzorku .....	56
3.5.3	Extrakce analytu ze vzorku .....	56
3.5.4	Diskuze výsledků .....	58
3.6	Extrakce rozpouštědly .....	59
3.6.1	Příprava vzorku a následná extrakce analytu ze vzorku .....	59
3.6.2	Diskuze výsledků .....	60
3.6.3	Příprava vzorku – ověření .....	61
3.6.4	Interpretace výsledků .....	61
3.6.4.1	GC –MS (Kvad.) .....	61
3.6.4.2	GC x GC TOFMS .....	61
<b>4.</b>	<b>Závěr.....</b>	<b>64</b>
	<b>Seznam použité literatury.....</b>	<b>66</b>
	<b>Seznam tabulek.....</b>	<b>68</b>
	<b>Seznam obrázků .....</b>	<b>69</b>



## Seznam symbolů a zkratk

GC –MS	Plynový chromatograf ve spojení s hmotnostním detektorem
PCDD/F	Polychlorované dibenzo-p-dioxiny/furany
PCDD	Polychlorované dibenzo-p-dioxiny
PCDF	Polychlorované dibenzofurany
GC x GC TOFMS	Dvou dimenzionální plynový chromatograf s hmotnostním spektrometrem využívající průletový hmotnostní analyzátor
CO	Oxid uhelnatý
CO <sub>2</sub>	Oxid uhličitý
NO <sub>x</sub>	Oxid dusný a oxid dusnatý
SO <sub>2</sub>	Oxid siřičitý
HCl	Chlorovodík
HCN	Kyanovodík
SPME	Mikroextrakce na tuhou fázi
TOFMS	Hmotnostní spektrometr využívající průletový hmotnostní analyzátor
GC x GC	Dvou dimenzionální plynový chromatograf
OCP	Organochlorové pesticidy
PCB	Polychlorované bifenyly
PBDE	Polybromované difenylétery
PCN	Polychlorované naftaleny
PCT	Polychlorované terfenyly
TCDD/F	Tetrachlorované dibenzo-p-dioxiny/furany
PCDD/F	Pentachlorované dibenzo-p-dioxiny/furany
HxCDD/F	Hexachlorované dibenzo-p-dioxiny/furany
HpCDD/F	Heptachlorované dibenzo-p-dioxiny/furany
OCDD/F	Oktachlorované dibenzo-p-dioxiny/furany
HZS	Hasičský záchranný sbor
PVC	Polyvinylchlorid
TEQ	Teoretické ekvivalentní množství
POP	Persistentní organické polutanty
PUR	Polyuretan
PE	Polyethylen
ABS	Akrylonitrilbutadienstyren

RT	Retenční čas
TIC	Celkový iontový proud
DSQ II	Hmotnostní spektrometr využívající kvadrupólový analyzátor
SIM	Mód jednotlivých iontů
GC –MS (Kvad.)	Jedno dimenzionální chromatograf s hmotnostním spektrometrem využívajícím kvadrupólový analyzátor
Solvent delay	Zpoždění rozpouštědla
Splitless	Nedělený
Split	Dělený
SOP	Standardní operační postup

# 1. Úvod

Jednou z priorit týkající se procesu hoření je sledování výskytu toxických látek, které během tohoto procesu vznikají. Tyto látky mají nepříznivý vliv na zdraví obyvatel a životní prostředí. Emisemi látek, jako jsou CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> a SO<sub>2</sub>, HCl, HCN atd., to znamená anorganickými zplodinami, se zabývají mnohé publikace a studie. Na druhou stranu informací o organických zplodinách vznikajících při požárech je omezené množství. Možná je tomu tak proto, že organických zplodin vzniká během požárů stopové množství a vznikají především za podmínek, kdy nedochází k dokonalému spalování. Ovšem o co méně těchto zplodin vzniká, o to více jsou toxické, jedná se o takzvané superjedy, které právě již v těchto malých stopových množstvích mají velice nepříznivé účinky na životní prostředí, respektive na lidský organismus. Jejich stanovení také vyžaduje mnohem složitější a náročnější analytické metody. V této práci jsem se zabýval možnostmi analýzy právě jedné takové skupiny toxikantů, která se celkově nazývá dioxiny a patří do ní dvě rozsáhlé podskupiny a to polychlorované dibenzo-p-dioxiny a polychlorované dibenzofurany (PCDD, PCDF), jež jsou organické sloučeniny vznikající při nedokonalém hoření. Jedinou možností jak stanovit PCDD a PCDF je využití plynové chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií. Tato práce vznikala ve spolupráci s Technickým ústavem požární ochrany, kde jsou momentálně k dispozici tři přístroje, tyto přístroje se konstrukčně odlišují (dva jedno a jeden dvou dimenzionální chromatograf). K porovnání byl vybrán jeden zástupce využívající jedno dimenzionální chromatograf a druhý s dvou dimenzionálním chromatografem. Každý přístroj navíc používá jiný hmotnostní detektor (kvadrupólový a průletový), proto jedním ze základních cílů bylo zjistit, jak se tyto systémy vypořádají s analýzou PCDD a PCDF z hlediska správnosti generovaných dat a následné porovnání přístrojů mezi sebou z hlediska možnosti použití. Ke splnění tohoto cíle byl použit standard o předem známém složení (17 nejvýznamnějších kongenerů PCDD a PCDF). Dalším cílem bylo zjistit, které extrakční metody by byly vhodné pro analýzu PCDD a PCDF. Jednou z možností bylo použití solid phase microextraction (SPME), v zásadě šlo o to ověřit možnosti použitelnosti SPME a v případě pozitivního výsledku stanovit postupy a podmínky použití ke stanovení těchto polutantů z matric simulující požární vzorky. Posledním cílem bylo zjistit možnost použití rozpouštědel k extrakci PCDD a PCDF opět z matric simulujících požární vzorky. Poté určit nejvhodnější rozpouštědlo a popsat postup techniky extrakce. Výsledky řešení jsou uvedeny na následujících stranách.

## 2. Teoretická část

### 2. 1 Literární přehled

Pro vypracování této práce bylo nutné prostudovat mnoho materiálů, především ze zahraničí. Některé pro získání celkového přehledu, jiné pro nalezení konkrétní informace. Následuje výčet nejvýznamnějších z nich, včetně jejich obsahu:

ŠTULÍK, Karel; a kolektiv. *Analytické separační metody*. Vyd. 1. Praha : Karolinum, 2004. 266 s. ISBN 80-246-0852-9.

Tento text je vhodný pro úvod do problematiky analytických separačních metod. Obsahuje základní teoretické znalosti v této problematice a poukazuje na společné principy separací a jejich konkrétní aplikaci.

KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. Vyd. 2., upravené a doplněné. Ostrava : Pavel Klouda, 2003. 132 s. ISBN 80-86369-07-2.

Učebnice přináší ucelený přehled instrumentálních metod chemické analýzy. Je vhodnou příručkou pro získání stručného přehledu a orientace v moderních instrumentálních metodách.

HASHIMOTO, Shunji, et al. *Quantification of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans by direct injection of sample extract into the comprehensive multidimensional gas chromatograph/high-resolution time-of-flight mass spectrometer*. *Journal of chromatography A*. 2008, 1178, s. 187-198.

Text popisuje stanovení polychlorovaných dibenzo-p-dioxinů a dibenzofuranů z popílku a zplodin hoření vznikajících ve spalovnách komunálního odpadu, pomocí plynového chromatografu (GCxGC) ve spojení s hmotnostním spektrometrem (TOFMS).

FISHMAN, Vyacheslav N.; MARTIN, Gregory D.; LAMPARSKI, Lester L. Comparison of Series 5 gas chromatography column performances from a variety of manufacturers for separation of chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans using high-resolution mass spectrometry. *Journal of chromatography A*. 2004, 1057, s. 151-161.

Autoři článku se zabývali porovnáním sedmi kapilárních kolon různých výrobců určených pro plynovou chromatografii při stanovení polychlorovaných dibenzo-p-dioxinů a dibenzofuranů.

KRYKORKOVÁ, Jana; ČAPOUN, Tomáš. Příspěvek využití techniky SPME při analýze těkavých organických látek metodou GC/MS. 2009, s. 1-16.

Studie se zabývá analýzou těkavých organických sloučenin pomocí plynového chromatografu ve spojení s hmotnostním detektorem. Je zaměřena na porovnání schopnosti sorpce organických látek různými SPME vlákny.

DVOŘÁK, Otto; HAJŠLOVÁ, Jana; a kolektiv. Dílčí výzkumný úkol č.4: Instrumentální fyzikální a chemické metody k identifikaci akceleraantů a toxikantů na požářišti.. *Výzkumný projekt č. VD20062010A07 Zjišťování příčin vzniku požárů a hodnocení nebezpečných účinků požárů na osoby, majetek a životní prostředí*. Praha, Technický ústav požární ochrany. 2009, 93 s.

Výzkumná zpráva obsahuje komplexní zhodnocení současných poznatků v řešené problematice, přehled standardních operačních postupů a rozsáhlou přílohu, kde jsou popsány příklady konkrétních aplikací a metody na stanovování persistentních organických polutantů.

SEBRÁNEK, Miloslav. Dioxiny a furany. *Odpadové fórum*. 5/2003, 5, s. 10-11.

Článek popisuje vznik dioxinů a furanů, jejich vlastnosti a popisuje možnosti analýzy kontaminovaných materiálů.

OPEKAR, František, et al. *Základní analytická chemie*. Vyd. 1. Praha : Karolinum, 2005. 202 s. ISBN 80-246-0553-8.

Publikace je určena pro studenty, pro než není analytická chemie hlavním studijním oborem. Opět přináší přehled analytických metod, jejich popis a možnosti využití.

SINGH, Shashi Bala; KULSHRESTHA, Gita. Gas chromatographic analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Journal of chromatography A*. 1997, 774, s. 97-109.

V textu jsou popsány postupy čištění a extrakce při analýze PCDD/F z různých přírodních zdrojů, porovnání rozdílných kolon a hmotnostních detektorů v plynové chromatografii při stanovení těchto polutantů.

BORDAJANDI, L.R., et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography in the screening of persistent organohalogenated pollutants in environmental samples. *Journal of chromatography A*. 2008, 1186, s. 312-324.

Článek se zabývá využitím dvou dimenzionální plynové chromatografie ke stanovení osmi tříd polutantů (OCP, PCB, PBDE, PCDD, PCDF, PCN, PCT, CTT) na základě využití různých primárních a sekundárních kolon.

DVOŘÁK, Otto; CHARVÁTOVÁ, Vlasta; RŮŽIČKA, Milan. *Nebezpečí toxicity zplodin hoření materiálů*. Vyd. 1. Praha : TÚPO, 2007. 87 s. ISBN 978-80-86640-92-1.

Tato publikace se zabývá možnostmi laboratorního posouzení toxické vydatnosti plyných zplodin hoření polymerních materiálů. Je zde uvedena standardizace problematiky a výsledky zkušebního stanovení toxicity plyných zplodin hoření polymerních materiálů.

FIEDLER, H. Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data : Task 2 – Environmental Levels. Report produced for European Commission DG Environment UK Department of the Environment, Transport and the Regions (DETR) [online]. 1999, [cit. 2010-03-20]. Dostupný z WWW: <<http://ec.europa.eu/environment/dioxin/pdf/task2.pdf>>.

Tato zpráva hodnotí rozšíření PCDD/F v Evropě na základě měření jednotlivých států a komplexně se zabývá řešením především monitoringu těchto látek.

KIM, Eun-Jung; OH, Jeong-Eun; CHANG, Yoon-Seok. Effects of forest fire on the level and distribution of PCDDyFs and PAHs in soil. *The Science of the Total Environment*. 2003, 311, s. 177-189.

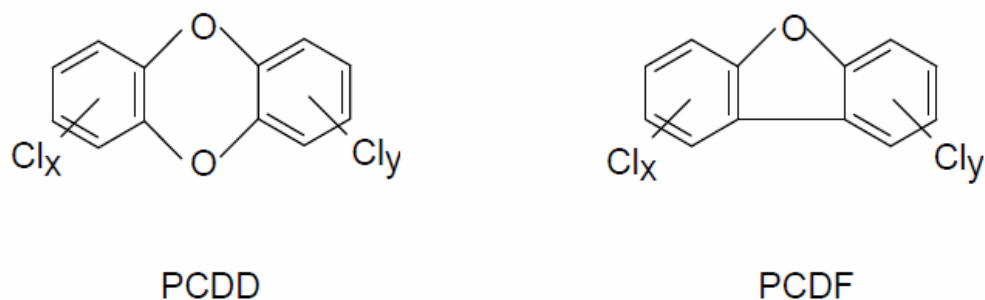
Článek pojednává o souvislosti lesních požárů a následného výskytu polychlorovaných dibenzo-p-dioxinů a dibenzofuranů v půdě.

Dalšími zdroji informací se staly propagační materiály firmy LEKO a katalogy firem zabývajících se plynovou chromatografií. Mnohé další informace, byli získány pouze konzultací s odborníky na základě ústního podání.

## 2. 2 Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a dibenzofurany

### 2. 2. 1 Charakteristika

Polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDD) a polychlorované dibenzofurany (PCDF) reprezentují významnou, široce diskutovanou skupinu environmentálních kontaminantů. Jejich obecný vzorec je uveden na obrázku č. 1. Jde o planární tricyklické aromatické sloučeniny s velmi podobnými vlastnostmi. Počet atomů chloru, kterými mohou být aromatické kruhy substituovány se může pohybovat od 1 do 8. Počet kongenerů (lišících se počtem a polohou atomů chloru), které lze tak odvodit, existuje celkem 75 pro PCDD a 135 pro PCDF. Příklad relativního zastoupení jednotlivých izomerů je uveden v tabulce č. 1. [6,13]



Obrázek č. 1: Strukturní vzorec PCDD a PCDF ( $x + y$  v rozmezí 1 - 8) [6]

Tabulka č. 1: Klasifikace PCDD a PCDF na základě stupně substituce [6]

Počet atomů chloru v molekule	Homolog	Zkratka	Počet izomerů PCDD	Počet izomerů PCDF
1	monochlor...	-	2	4
2	dichlor...	-	10	16
3	trichlor...	-	14	28
4	tetrachlor...	TCDD/F	22	38
5	pentachlor...	PCDD/F	14	28
6	hexachlor...	HxCDD/F	10	16
7	heptachlor...	HpCDD/F	2	4
8	oktachlor...	OCDD/F	1	1
Suma izomerů			<b>75</b>	<b>135</b>



## 2. 2. 2 Fyzikálně - chemické vlastnosti PCDD/F

Čisté izomery PCDD/F jsou bezbarvé, krystalické látky. Přehled základních fyzikálně-chemických vlastností vybraných PCDD/F je uveden v tabulce č. 2. Obecně se jedná o nepolární (resp. vysoce lipofilní) sloučeniny, s hodnotou log  $K_{OW}$  v rozsahu od 4,3 pro mono-CDD do 8,2 pro OCDD (pro 2,3,7,8-TCDD je hodnota log  $K_{OW}$  rovna 6,8). Afinita daných kongenerů k tukové složce bioty je tudíž poměrně vysoká. Rozpustnost PCDD/F ve vodě je značně omezená a klesá se zvyšujícím se počtem atomů chloru vázaných na základním skeletu. Pro OCDD se pohybuje okolo 1 pg/l a pro 2,3,7,8-TCDD je přibližně 20 ng/l. Další velmi významnou vlastností těchto sloučenin je jejich vysoká stabilita vůči silným kyselinám, redukčním a oxidačním činidlům a dále značná stabilita při vysokých teplotách, kdy termodegradace nastává při teplotách 600 – 1000 °C (teplota při které dochází k tepelnému rozkladu 2,3,7,8-TCDD se pohybuje okolo 750 °C). Výskyt PCDD/F v jednotlivých složkách životního prostředí je významně ovlivněn tlakem nasycených par. Za normálního tlaku jsou tyto látky málo těkavé a se zvyšujícím se počtem atomů chloru postupně jejich těkavost klesá. [6,13]

**Tabulka č. 2: Fyzikálně-chemické vlastnosti PCDD a PCDF [6]**

Sloučenina	Bod tání [°C]	Bod varu [°C]	Tenze par při 25 °C [Pa]	Rozpustnost ve vodě [ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	log $K_{OW}$
PCDD (mono-octa)	89 -322	284 - 510	$1,7\cdot 10^{-2}$ - $1,1\cdot 10^{-10}$	417 - $7,4\cdot 10^{-7}$	4,3 - 8,2
PCDF (mono-octa)	184 -258	375 - 537	$3,9\cdot 10^{-4}$ - $5\cdot 10^{-10}$	14,5 - $1,16\cdot 10^{-3}$	5,4 - 8,0
2,3,7,8-TCDD	305		$9,8\cdot 10^{-8}$ - $4,5\cdot 10^{-6}$	$7,9\cdot 10^{-3}$ -0,317	6,8

## 2. 2. 3 Zdroje PCDD/F

Jak polychlorované dibenzo-dioxiny tak dibenzofurany nemají žádné praktické využití a tudíž nejsou úmyslně (komerčně) vyráběny. Jde vesměs o vedlejší produkty antropogenní činnosti. K základním zdrojům atmosférických emisí dioxinů patří spalovací procesy a výroba jiných chemických látek jako jsou PCB, chlorované difenylethery atd. [6,13]

V následujícím seznamu jsou uvedeny hlavní kategorie zdrojů PCDD a PCDF v ČR:

**vznik během spalovacích procesů vedoucí k přímému vstupu do atmosféry:**

- spalování městského a nemocničního odpadu
- spalování odpadních kalů
- spalování uhlí, dřeva konzervovaného pentachlorfenolem (fungicidní přísada, dovážen do ČR do r. 1986)
- spalování chlorem běleného papíru
- automobilové exhalace a kouření
- náhodné hoření PCB a PVC, hoření kabelů a elektromotorů
- spalování při kremacích
- požáry

**vznik v různých průmyslových odvětvích:**

- chemický průmysl
- papírenský průmysl
- metalurgie
- procesy pro reaktivaci granulovaného uhlíku a suché čištění

**uvolňování dioxinů ze sekundárních zdrojů:**

- kontaminované plochy, skládky odpadů

Při spalování jsou do ovzduší uvolňovány dioxiny buď přímo tj. jsou obsaženy ve spalovaném materiálu, nebo vznikají z příslušných prekurzorů jakými jsou PCB, polvinylchlorid (PVC), pentachlorfenoly a některé chlorované pesticidy. Rozmezí teplot při kterém dochází k tvorbě PCDD a PCDF během spalování se pohybuje od 200 do 400°C. V důsledku vysoké tepelné stability PCDD a PCDF však může dojít k jejich rozkladu až při teplotách vyšších než 800°C (spolehlivé „zneškodnění“ všech dioxinů nastává až při teplotě 1050°C). [6,13]

## **2. 2. 4 Toxicita PCDD/F**

Z pohledu hodnocení rizik pro biotu i pro člověka se mezi toxikologicky významné řadí kongenery, jež mají substituované atomy chloru v pozicích 2,3,7,8, přičemž z celkového počtu 210 definovaných izomerů splňuje tuto podmínku 7 dioxinů a 10 furanů. Za nejvíce

toxický je pak považován 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD), označovaný obecně jako „dioxin“. Celková toxicita směsi PCDD a PCDF se vyjadřuje ve formě ekvivalentního množství TCDD označované zkratkou TEQ. V tabulce č. 3 jsou uvedeny faktory ekvivalentní toxicity pro jednotlivé izomery PCDD/F. Ke stanovení součtové hodnoty toxicity se hmotnostní koncentrace uvedených polychlorovaných dioxinů a dibenzofuranů před sečtením násobí uvedenými koeficienty ekvivalentů toxicity. [6,13]

**Tabulka č. 3: Faktory ekvivalentní toxicity [3,13]**

Izomer	Koeficient toxicity TEQ
<b>PCDDs</b>	
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin	1
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo-p-dioxin	0,5
1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxin	0,1
1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxin	0,1
1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzo-p-dioxin	0,1
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzo-p-dioxin	0,01
Octachlorodibenzo-p-dioxin	0,001
<b>PCDFs</b>	
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofuran	0,1
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzofuran	0,05
2,3,4,7,8-Pentachlorodibenzofuran	0,5
1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzofuran	0,1
1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzofuran	0,1
1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzofuran	0,1
2,3,4,6,7,8-Hexachlorodibenzofuran	0,1
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofuran	0,01
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlorodibenzofuran	0,01
Octachlorodibenzofuran	0,001

Obecně tyto látky poškozují vnitřní orgány (játra), snižují imunitu organismu, mají teratogenní, embryotoxické a mutagenní účinky a jsou karcinogenní. Jejich působení na živé organismy a projevy intoxikace jsou stále předmětem toxikologických studií. Z důvodu obecně malé schopnosti degradovat, jsou tyto látky zařazeny do skupiny persistentních organických polutantů (POP). Jejich poměrně značná stabilita a sorpce na pevné částice umožňuje transport na velké vzdálenosti a představuje tak globální hrozbu pro životní prostředí na celé zemi. [13]

## 2. 2. 5 Hodnocení emisí PCDD/F v důsledku požáru

Sledování výskytu toxických látek vznikajících během procesu otevřeného hoření (neúmyslné požáry, úmyslné vypalování trávy z pastvin a polí, provozování ohňostrojů, apod.), je důležité z hlediska ochrany životního prostředí a zdraví obyvatelstva. Odhad množství a kvality emisí vznikajících při otevřených požárech není jednoduchou záležitostí a je zatížen značnou nejistotou vyplývající z rozmanitosti souboru materiálů, které obvykle podléhají nekontrolovanému hoření a obtížím při získávání reprezentativních vzorků k analýze a následnému určení emisních faktorů. Emisní faktor vyjadřuje množství škodlivin uvolněných z jednotky spáleného materiálu. V tabulce č. 4 jsou uvedeny hodnoty emisních faktorů pro některé materiály. Po vynásobení emisního faktoru aktivním faktorem, který vyjadřuje množství materiálu spáleného v jednotce času, lze tento údaj použít pro porovnávání zdrojů napříč různými lokalitami. [8,13]

**Tabulka č. 4: Odhad emisních faktorů PCDD/F při hoření různých materiálů [3,13]**

<b>Materiál</b>	<b>PCDD/F [ng TEQ/g]</b>
PVC	0,012 – 2,2
Dřevo	0,002
Dřevovláknitá deska	0,02
Textil	0,002
Papír	0,002
Polystyrén	0,002 – 0,1
PUR	0,002 – 0,1
PE	0,002 – 0,1
ABS	0,002 – 0,1
Ropné produkty	0,002 – 0,1
Střešní asfaltová krytina	0,002 – 0,1
Linoleum	0,002 – 0,1
Guma	0,002 – 0,1
Organická rozpouštědla	0,002 – 0,1
Obilí	0,002

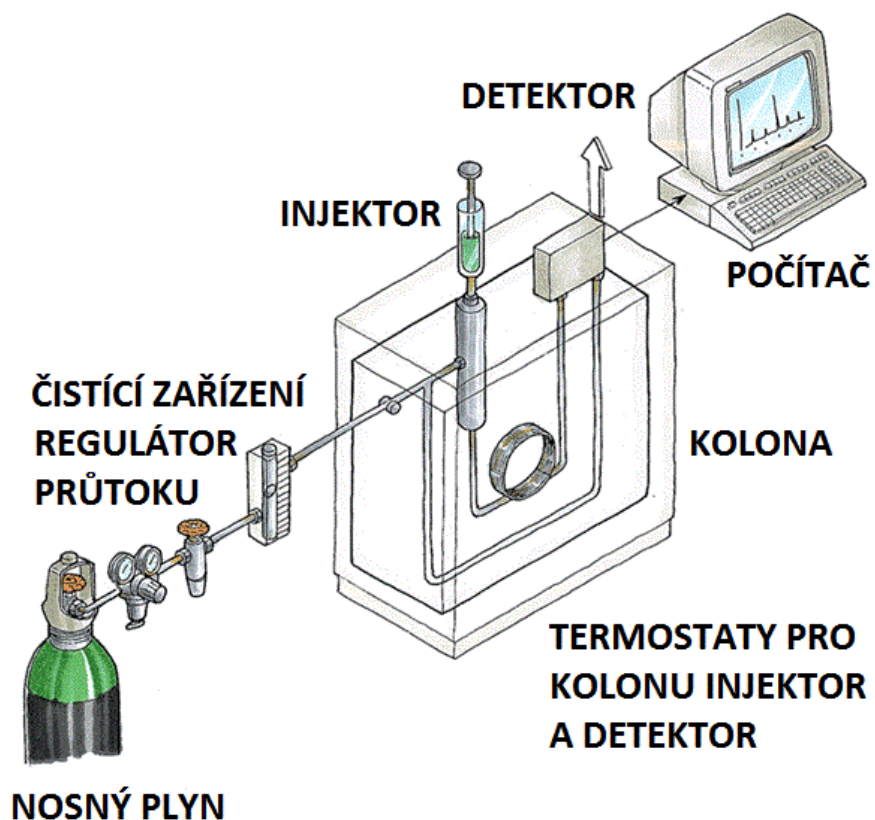
Negativní důsledky požárů na životní prostředí byly v poslední době předmětem mnoha publikací, které se však zabývaly především emisemi látek, jako jsou CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> a SO<sub>2</sub>. Jak bylo zjištěno, největší podíl na emisích těchto látek do ovzduší nemají náhodné požáry, ale řízené procesy spalování, jako např. výroba elektrické energie, doprava a další průmyslové procesy. Oproti tomu požáry, při kterých dochází k nedokonalému spalování, představují

hlavní zdroj látek, jako jsou dioxiny a furany. Bylo zjištěno, že relativní zastoupení produktů hoření je při takovémto procesu závislé především na typu paliva, přístupu kyslíku a teplotě požáru. Při nedostatečném přístupu kyslíku dochází k nedokonalému spalování a tím vzniká větší množství těchto produktů. [2,6,13]

## 2. 3 Plynová chromatografie

Chromatografie je separační a současně analytická fyzikálně chemická metoda pro separaci a analýzu směsí látek, jejímž základním principem je rozdělávání složek směsi mezi mobilní a stacionární fázi. [9,11,15]

Plynová chromatografie je metoda, která má výsadní postavení v analýze těkavých látek. Mezi hlavní výhody této techniky patří jednoduché a rychlé provedení analýzy, účinná separace látek a malé množství vzorku potřebné k analýze. Zjednodušené schéma chromatografického systému je znázorněno na obrázku č. 2. [9,11,15]



Obrázek č. 2: Schéma plynového chromatografu [5]

## **2. 3. 1 Části chromatografu**

### **Nosný plyn – mobilní fáze**

Zdrojem nosného plynu je tlaková láhev naplněná příslušným plynem (H, He, N, Ar). Nosný plyn unáší vzorek kolonou a vůči jeho složkám se chová inertně. Průtok mobilní fáze musí být optimalizován tak, aby se dosáhlo co nejlepšího rozdělení látek na koloně. [9,11,15]

### **Čistící zařízení**

Zachycuje vlhkost a nečistoty v nosném plynu. Zbavuje nosný plyn nežádoucích stop ostatních plynů. Odstraňuje stopy reaktivního kyslíku, který nenávratně poškozuje stacionární fázi v koloně. [9,11,15]

### **Regulátor průtoku**

Jedná se o elektronické regulační zařízení, které slouží k ovládní průtoků a tlaku nosného plynu. Zajišťuje stálý nebo programově se měnící průtok nosného plynu. Elektronickou regulací lze docílit stanoveného průtoku i při změnách teploty během separace. Tlak je potom proměnou veličinou a nastaví se automaticky podle viskozity plynu, vnitřního průměru kolony a délky kolony tak, aby byl průtok kolonou konstantní. [9,11,15]

### **Termostaty**

Zajišťují dostatečně vysokou teplotu injektoru, kolony a detektoru, aby byl vzorek udržen v plynném stavu. Teplota kolony se může programově měnit. [9,11,15]

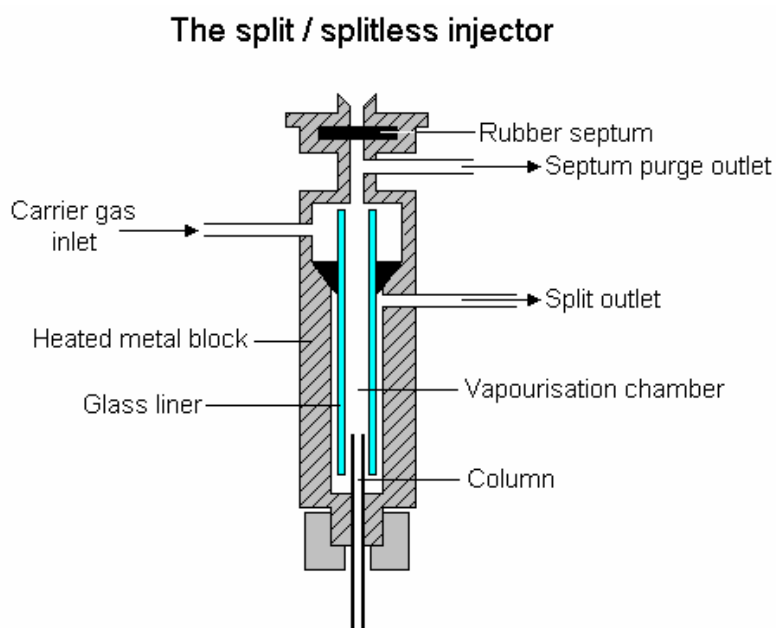
### **Počítač**

Zpracovává signál z detektoru, zakresluje chromatografickou křivku (chromatogram) a s jeho pomocí se později provádí její vyhodnocení. [9,11,15]

### **Injektor**

Injektor (obr. č. 3) je vstupem analyzované látky do plynového chromatografu. Nástřik látky se nejčastěji provádí přes septum, které odděluje vnitřek injektoru od vnějšího prostoru. Součástí injektoru je skleněná vložka (liner), ve které dochází vlivem vysoké teploty k rychlému odpaření vzorku a ke správnému promíchání par vzorku s nosným plynem. Součástí injektoru je dělič toku (splitter), který umožňuje vést jen část odpařeného vzorku na kolonu (splitovací pomer, split ratio). Technika nástřiku bez splitu (splitless injection)

se používá při stopové analýze nebo pro analýzu směsí látek, které se výrazně liší v bodu varu. [9,11,15]



**Obrázek č. 3: Injektor [5]**

### **Kapilární kolona**

Kolona je část chromatografu, ve které je umístěna stacionární fáze. V koloně nastává separace složek. Kolony menšího vnitřního průměru poskytují vyšší účinnost separace, kolony většího průměru naopak vyšší kapacitu (jsou schopny separovat větší množství vzorku). V přístrojích, které byly použity pro zpracování této práce jsou použity kolony kapilární (obr. č.4). Tyto kolony využívají jako nosiče stacionární fáze své vnitřní stěny. Vyrábějí se z tavného křemene. Kapilára je obalena polyamidovou vrstvou, která dává křehkému materiálu kolony pružnost a brání ho před zlomením. [9,11,15]



**Obrázek č. 4: Kapilární kolona [5]**



## **Detektor**

Slouží k detekci látek v nosném plynu eluovaných z kolony. Jako detektor byl použit u obou systémů hmotnostní spektrometr. Tato zařízení a princip činnosti jsou popsány níže.

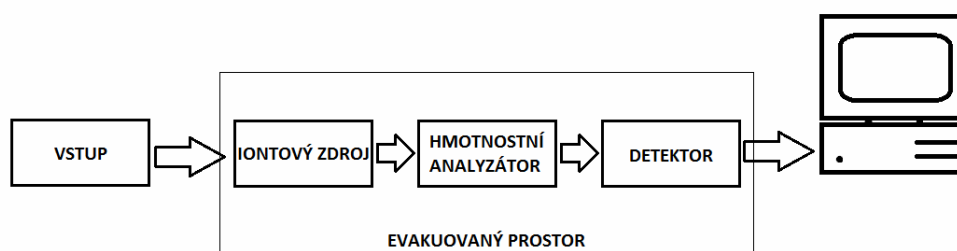
### **2. 3. 2 Princip analýzy**

Separáčn1 kolona je zahřátá na určitou teplotu, vhodnou pro danou analýzu, kterou udržuje nebo programovatelně mění termostat. Do kolony vchází nosný plyn o konstantní průtokové rychlosti. Výstup z kolony je zaveden do příslušného detektoru. Do proudu nosného plynu je přes injektor nastříknut vzorek analyzované směsi. Nosný plyn unáší plynnou směs analyzované látky a nosného plynu skrze kolonu, kde nastává její dělení na jednotlivé složky. Principem dělení směsi na složky je rozdílná sorpční schopnost těchto složek ve stacionární fázi. Čím je daná složka směsi více zachycována ve stacionární fázi, tím více je kolonou její průchod zpomalován. Jednotlivé složky směsi pak vchází do příslušného detektoru jehož signál je zaznamenáván počítačem v podobě chromatogramu. Pomocí počítače se poté výsledný chromatogram vyhodnotí. Hlavními parametry, které ovlivňují kvalitu separace a dobu analýzy jsou teplota kolony, průtoková rychlost nosného plynu, délka kolony, druh nosného plynu a typ stacionární fáze. [9,11,15]

## 2. 4 Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie je fyzikálně chemická metoda určování hmotností atomů, molekul a jejich částí po jejich převedení na kladné nebo záporné ionty. Při vhodné interpretaci výsledků měření má metoda velmi dobrou vypovídající schopnost o struktuře analyzovaných látek. Těžištěm analytického využití hmotnostní spektrometrie je především stopová analýza organických látek s důrazem na zjištění jejich struktury. [9,11,15]

Hmotnostní spektrometr (obr. č. 5) ve spojení s plynovou chromatografií vystupuje jako strukturně selektivní detektor umožňující kromě obvyklé registrace zón látek eluovaných z kolony provést i jejich identifikaci na základě zaznamenaného hmotnostního spektra. [9,11,15]



**Obrázek č. 5: Blokové schéma hmotnostního spektrometru**

Základními stavebními prvky hmotnostního spektrometru jsou:

### **Iontový zdroj**

Slouží k převedení analyzované látky do ionizovaného stavu. V prostoru iontového zdroje dochází i k většině fragmentárních reakcí vedoucích k destrukci chemických vazeb vzniklého iontu. Veškeré informace poskytované hmotnostním spektrometrem se týkají pouze částic nesoucích náboj, ionizace analyzované látky je naprosto nezbytným předpokladem analýzy. Hmotnostní spektrometry použité v měřicích zařízeních využívají tzv. tvrdou ionizaci. Jedná se o ionizaci elektronem. V současnosti se jedná o nejběžnější a nejlépe propracovaný způsob ionizace. Energetickým procesem vedoucím k tvorbě iontů je interakce molekul analyzované látky s proudem urychlených elektronů. Jako zdroj elektronů se nejčastěji používá elektricky žhavené rheniové nebo wolframové vlákno (katoda). Velikost žhavicího proudu určuje množství emitovaných elektronů. Proud je směřován prostorem iontového zdroje směrem k anodě. Potenciálový rozdíl mezi žhavenou katodou a anodou určuje energii elektronů přicházejících do kontaktu s ionizovanou látkou. Za standard se považuje energie 70 eV,

kteřá ve většině případů zajišťuje vznik maximálního počtu iontů a jejich rozsáhlou fragmentizaci. Vzniklé ionty jsou z prostoru ionizace vytlačovány elektrostatickým polem pomocné elektrody (repeleru) udržované na vhodném potenciálu. Proud iontů je urychlen a směřován z iontového zdroje soustavou akceleračních a fokusačních elektrod. [9,11,15]

### **Hmotnostní analyzátor**

Slouží jako disperzní prvek a umožňuje rozdělit v prostoru nebo čase směs iontů o různých poměrech hmotnosti ku náboji ( $m/z$ ), produkovanou v iontovém zdroji. [9,11,15]

### **Detektor**

Na detektor je směřován proud iontů po průchodu hmotnostním analyzátořem, poskytuje analogový signál úměrný počtu dopadajících iontů. Ten je po digitalizaci převeden do počítače a vhodným programovým vybavením zpracován do formy hmotnostních spekter. Kromě sběru dat v reálném čase a jejich zpracování zajišťuje počítač další řídicí a kontrolní funkce související s chodem přístroje a optimalizací jeho provozních parametrů. [9,11,15]

### **Turbomolekulární pumpa**

Hmotnostní spektrometr je zařízení pracující za velmi nízkých tlaků. Důležitou součástí zařízení je i výkonný vakuový čerpací systém, umožňující udržet dostatečně nízký tlak za všech provozních podmínek. [9,11,15]

U použitých zařízení vytvářela dostatečně nízký tlak turbomolekulární pumpa. Jedná se o mechanicky velmi náročné zařízení. Čerpacího efektu je dosaženo rotací turbinky, jejíž lopatky se otáčejí v prostoru proti opačně orientovaným lopatkám statoru. Při dostatečně rychlých otáčkách, obvykle 15000 až 60000  $\text{min}^{-1}$ , je dosaženo výrazného čerpacího efektu, s možností dosažení tlaků až  $1 \cdot 10^{-4}$  mTorr. Vysoké otáčky rotoru zajišťované vysokofrekvenčním elektromotorem, kladou extrémní nároky na přesnost zpracování jednotlivých dílů, jejich vyvážení a kvalitu použitých materiálů. Při konstrukci turbomolekulární pumpy se používají unikátní součástky, jako jsou rychloběžná keramická ložiska, magnetická ložiska aj. Nutnou součástí je i účinné chlazení povrchu pumpy. [9,11,15]

Další nezbytnou součástí hmotnostního spektrometru je vhodný vstup umožňující převedení vzorku analyzované látky z kolony do prostoru iontového zdroje. V kombinaci s plynovým chromatografem je do prostoru iontového zdroje přiváděna mobilní fáze spolu s látkami

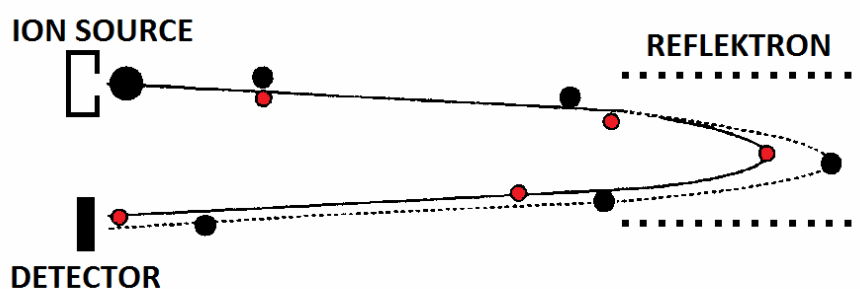
vystupujícími z chromatografické kolony a to buď přímo a nebo přes vhodné rozhraní snižující podíl mobilní fáze. [9,11,15]

## 2. 4. 1 Hmotnostní analyzátory

Jak už bylo řečeno k řešení problému jsem měl k dispozici dva přístroje s rozdílným hmotnostním analyzátorem. V této kapitole je popsáno na jakém principu hmotnostní analyzátory v přístrojích pracují. [9,11,15]

### 2. 4. 1. 1 Průletový analyzátor (time of flight, TOF)

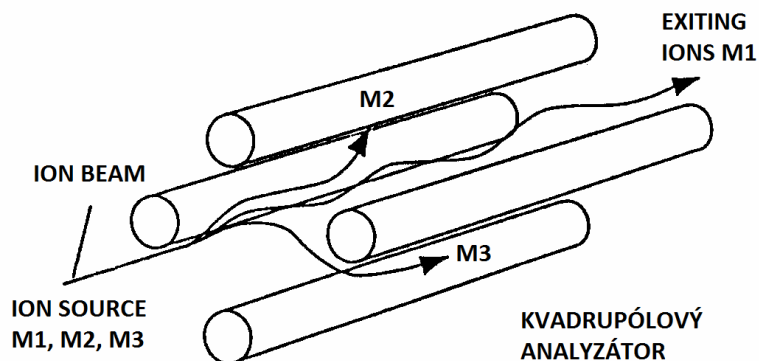
Je v principu nejjednodušším hmotnostním analyzátorem, tvořeným pouhou evakuovanou trubicí. K časovému rozdělení iontů s rozdílným  $m/z$  dochází na základě jejich odlišné doby letu z iontového zdroje do detektoru. Ionty s odlišným  $m/z$ , vystupující z iontového zdroje, mají při stejné kinetické energii rozdílnou rychlost. Hmotnější iont se pohybuje pomaleji a dorazí do detektoru později. Je zřejmé, že časová diference, a tedy i dosažitelné rozlišení budou záviset na délce dráhy, kterou ionty v trubici průletového analyzátoru urazí. Aby zařízení nemuselo být příliš rozměrné, často se konstruuje s tzv. reflektorem, elektrostatickým zrcadlem znásobujícím průletovou dráhu iontů (obr. 6). Průletový analyzátor vyžaduje použití iontového zdroje pracujícího v pulsním módu. Hlavní předností je možnost rychlého skenování. [9,11,15]



Obrázek č. 6: Průletový analyzátor (TOF)

## 2. 4. 1. 2 Kvadrupólový analyzátor

Kvadrupólový analyzátor se využívá běžně u hmotnostních spektrometrů určených pro plynovou chromatografii. Konstrukčně se jedná o čtyři kovové tyče kruhového nebo hyperbolického průřezu (obr. č. 7), které jsou připojeny ke zdrojům stejnosměrného a vysokofrekvenčního střídavého napětí. [9,11,15]

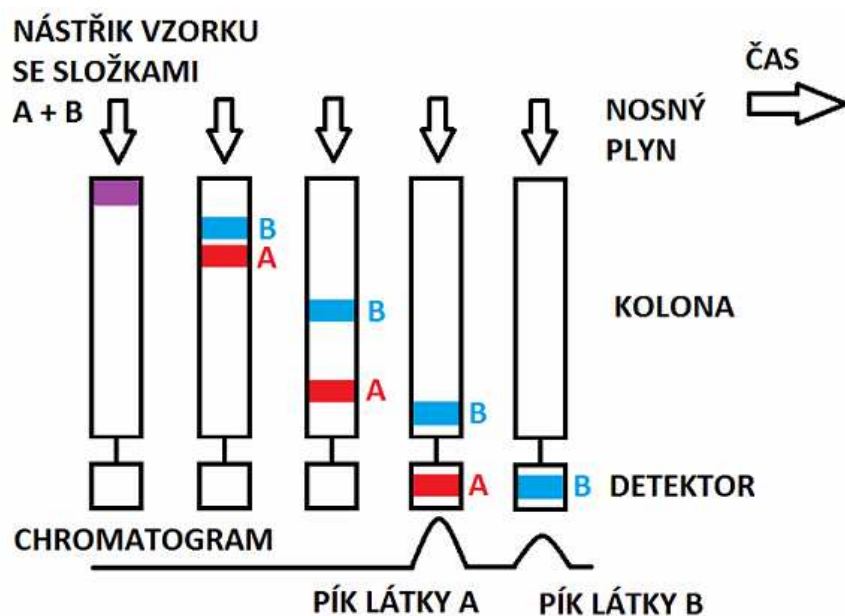


Obrázek č. 7: Kvadrupólový analyzátor [15]

Ionty, které vlétnou do prostoru mezi tyčemi, se dostanou do střídavého elektrického pole a začnou oscilovat. Při vhodně zvolených hodnotách stejnosměrného a střídavého napětí a jejich vhodném poměru projdou kvadrupólem pouze ionty o určitém  $m/z$ , ostatní se dostanou na nestabilní dráhy a zachytí se na tyčích kvadrupólu, nebo na stěnách přístroje. Zařízení se chová jako hmotnostní filtr nastavený na určitou hodnotu  $m/z$ . Postupnou změnou napětí vkládaných na kvadrupól je možno nechat tímto filtrem postupně projít ionty ve zvoleném intervalu hodnot  $m/z$ . Hlavní výhodou kvadrupólového analyzátoru je možnost rychlé změny hodnot napětí vkládaných na tyče, bez nežádoucích hysterezích efektů. Jistými nevýhodami je omezený hmotnostní rozsah, který závisí na kvalitě konstrukce detektoru a je ohraničen hodnotou  $m/z = 1000$ . [9,11,15]

## 2. 5 Informační výstupy

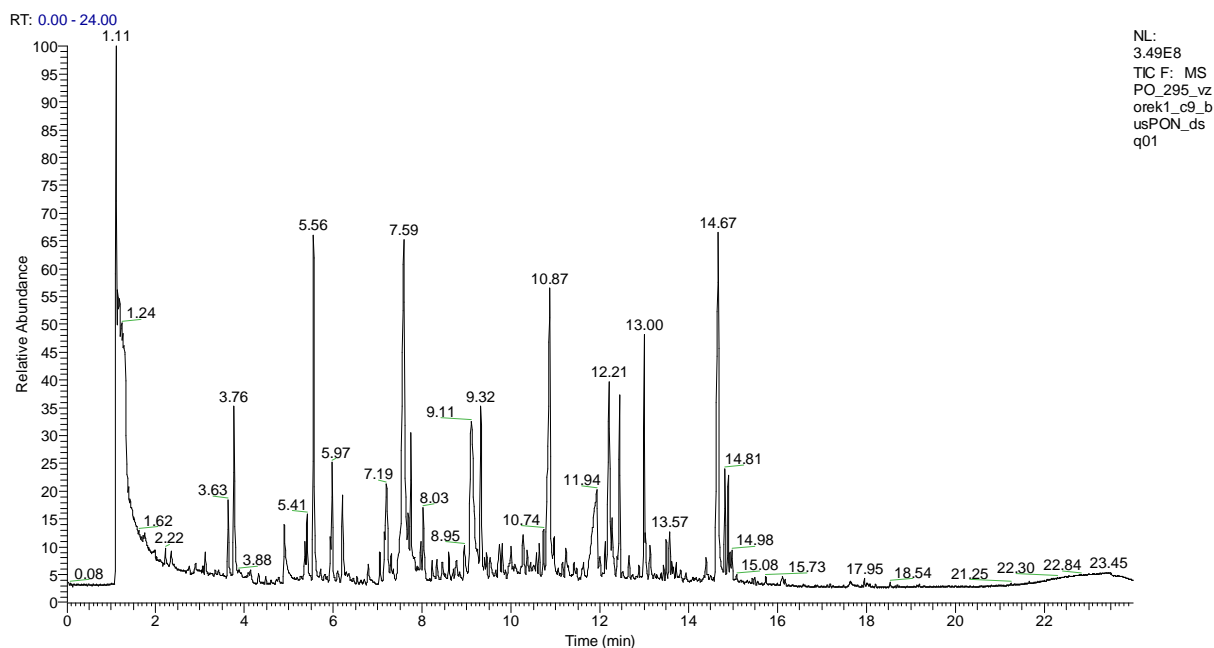
Jak již bylo popsáno výše metoda je založena na vymývání jednorázově dávkovaného vzorku nosným plynem. Vzorek se dávkuje najednou do proudu plynu před vstupem do kolony. Z kolony vychází nejdříve ta složka, která se nejméně zachycuje na stacionární fázi. Čas, za který složka vyjde z kolony, je za daných podmínek pro ni charakteristický, proto se tento časový údaj využívá k identifikaci (RT - retention time). Zaznamenává se signál z hmotnostního spektroskopu v závislosti na čase tzv. chromatogram. Vzniklý chromatogram je tvořen sérií elučních křivek neboli píků. Princip záznamu chromatogramu je znázorněn na obrázku č. 8. [9,11,15]



Obrázek č. 8: Eluční metoda

### 2. 5. 1 Chromatogram

Hmotnostní spektrometr použitý jako strukturně selektivní detektor plynového chromatografu poskytuje informaci o výsledku separace komponent vzorku ve formě chromatogramu. Hustota bodů je dána rychlostí skenování hmotnostního analyzátoru. Z hlediska strukturní charakterizace eluovaných látek jsou evidentně nejzajímavější spektra odpovídající maximům chromatografických píků. Chromatogram je časová závislost celkového iontového proudu (total ion current – TIC) zaznamenaného detektorem. Na obrázku č. 9 je znázorněn chromatogram vzorku odebraného s požářiště. [9,11,15]



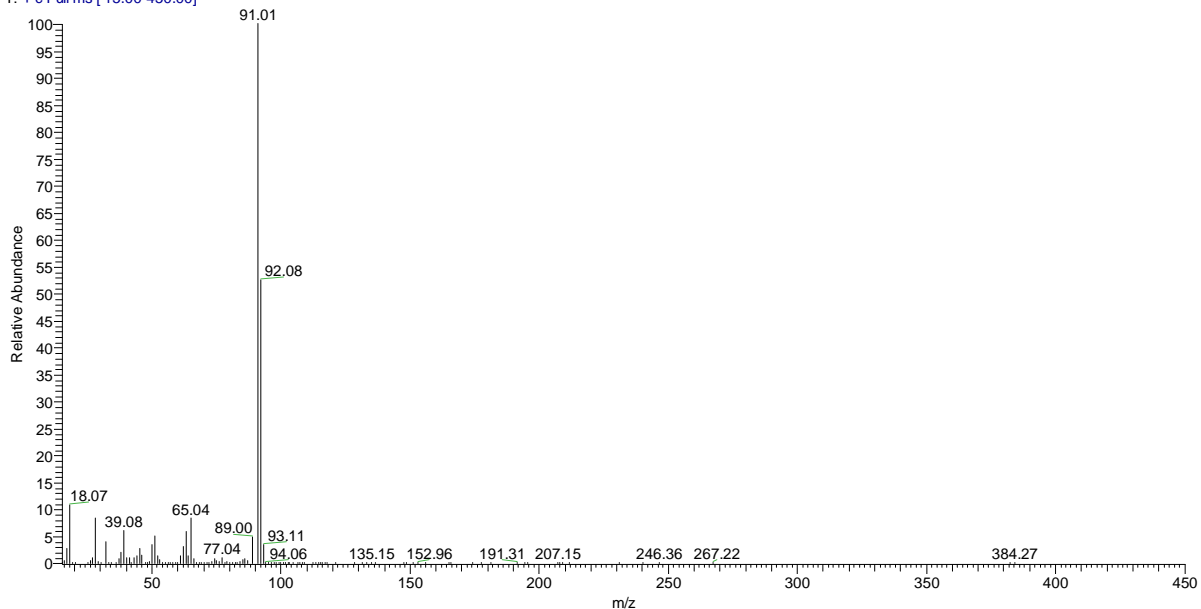
**Obrázek č. 9: Chromatogram vzorku odebraného z požářiště (TIC)**

## 2. 5. 2 Hmotnostní spektrum

Hmotnostní spektrum (obr. č. 10) je základním informačním výstupem hmotnostního spektrometru, v principu umožňujícím určit strukturu analyzované látky. Na vodorovné ose je vynesena hodnota  $m/z$ , osa svislá představuje odezvu detektoru, která je úměrná intenzitě iontového proudu. Hmotnostní spektra se většinou programově převádějí do normalizovaného tvaru, kdy se na svislou osu vynášší relativní intenzita iontového proudu v procentech. Nejintenzivnějšímu píku ve spektru pak přísluší hodnota 100%. Většina programů pro vyhodnocování hmotnostních spekter zobrazuje píky v čárové (centroidové) formě. Nejde ovšem o skutečné tvary zobrazované iontovou optikou a snímané detektorem, ale o programově reduková data, v nichž je reálný pík nahrazen úsečkou, jejíž poloha na ose  $m/z$  odpovídá maximu píku a délka jeho relativní intenzitě. Pro účely interpretace spekter je tato forma zápisu zcela postačující, skutečné tvary píků je potřeba znát jen pro účely diagnostické, například při kalibraci přístroje. Jedním z nejdůležitějších píků v hmotnostním spektru je pík, který náleží tzv. molekulárnímu iontu. Tento pík poskytuje informaci o relativní molekulové hmotnosti analyzované látky. Ostatní pozorované píky příslušejí tzv. fragmentovým iontům, které vznikly roztržením vazeb. V případě chromatografické předseparace jsou v hmotnostních spektrech obvykle přítomny i píky iontů

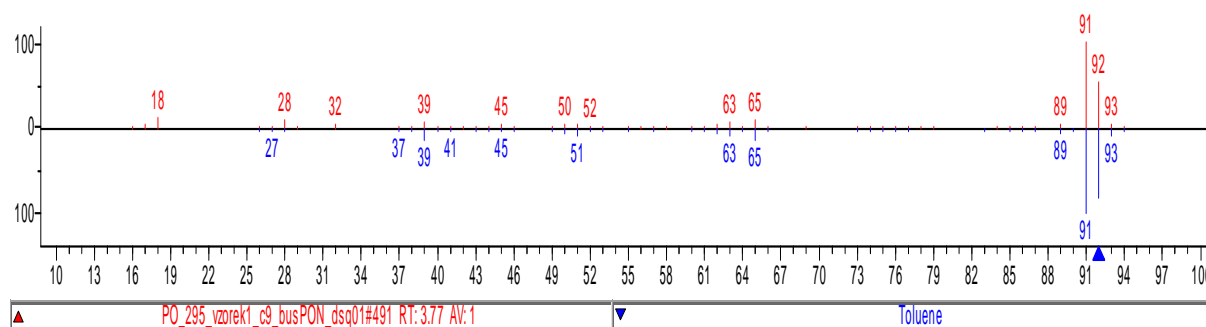
příslušející složkám mobilní fáze, zbytkovým nečistotám z vnitřku hmotnostního spektrometru a degradačním produktům ze stacionární fáze. [9,11,15]

PO\_295\_vzorek1\_c9\_busPON\_dsq01 #491 RT: 3.77 AV: 1 NL: 4.81E7  
T: + c Full ms [ 15.00-450.00]



**Obrázek č. 10: Hmotnostní spektrum toluenu**

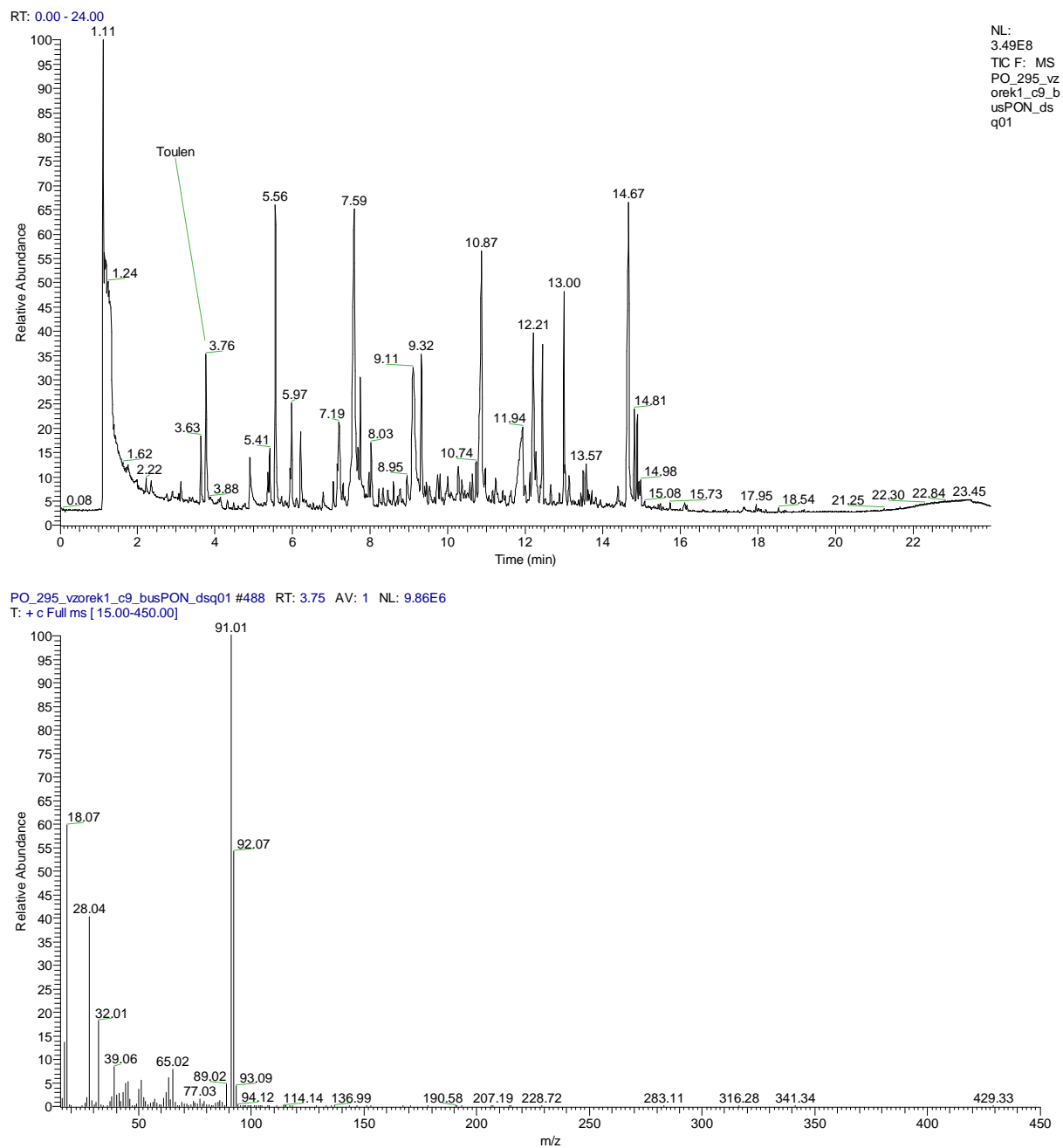
Poté, co známe hmotnostní spektrum určitého píku, následuje jeho porovnání s knihovnou spekter, která obsahuje několik stovek tisíc m/s organických sloučenin. Na základě porovnání hmotnostního spektra naměřeného a uloženého v knihovně, můžeme poté na základě podobnosti určit analyzovanou sloučeninu. Na obrázku č. 11 je znázorněné naměřené spektrum (červené) a spektrum z knihovny (modré), které odpovídá organické sloučenině známé jako toluen. Pík označený modrou šipkou odpovídá molekulárnímu iontu. Toto porovnání naměřeného hmotnostního spektra s knihovnou se provádí za pomoci počítače.



**Obrázek č. 11: Porovnání naměřeného hmotnostního spektra s knihovnou**



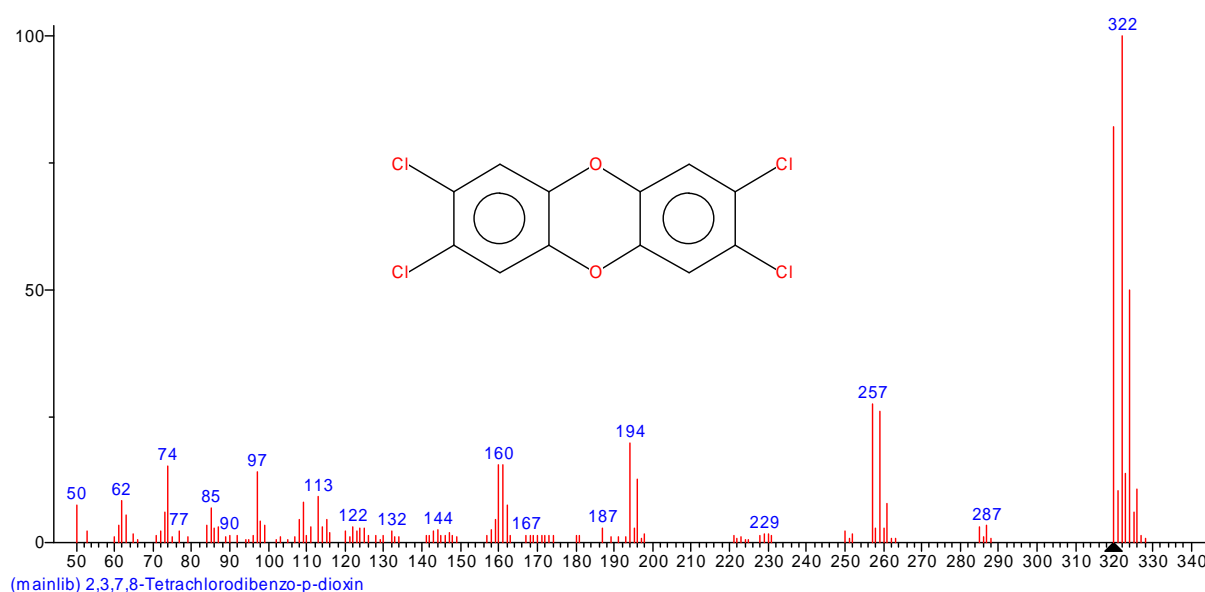
Každému bodu na chromatogramu přísluší hmotnostní spektrum charakterizující složení plynné směsi vstupující v daném čase do iontového zdroje (obr. č. 12). Na základě stanovení nejdůležitějších píků chromatogramu jsme poté schopni analyzovat vzorek.



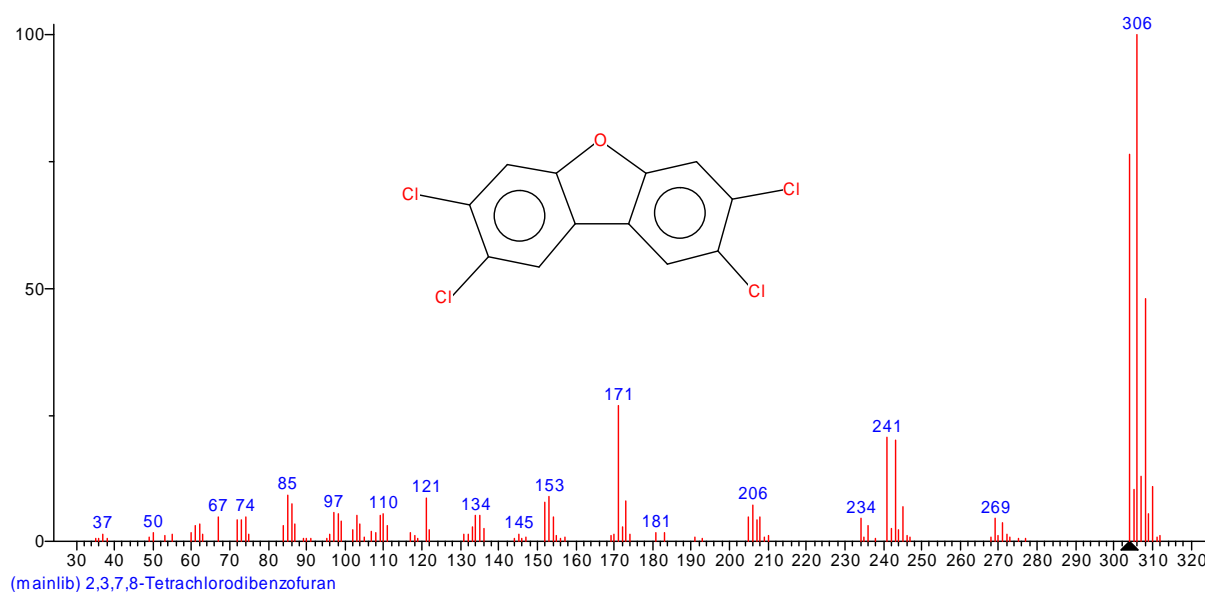
**Obrázek č. 12: Chromatogram s vyznačeným píkem a jeho hmotnostní spektrum**

## 2. 5. 2. 1 Hmotnostní spektra PCDD/F

Abychom byli schopni v rámci analýzy vzorku rozpoznat organické sloučeniny PCDD/F musíme znát jejich hmotnostní spektra. Na obrázcích č. 13 a č. 14 jsou pro názornost znázorněna hmotnostní spektra nejlehčích a nejvíce těkavých PCDD/F a to 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxinu a 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofuranu tak jak jsou zaznamenána v knihovně NIST. Tato knihovna hmotnostních spekter byla používána k vyhodnocování analýzy.



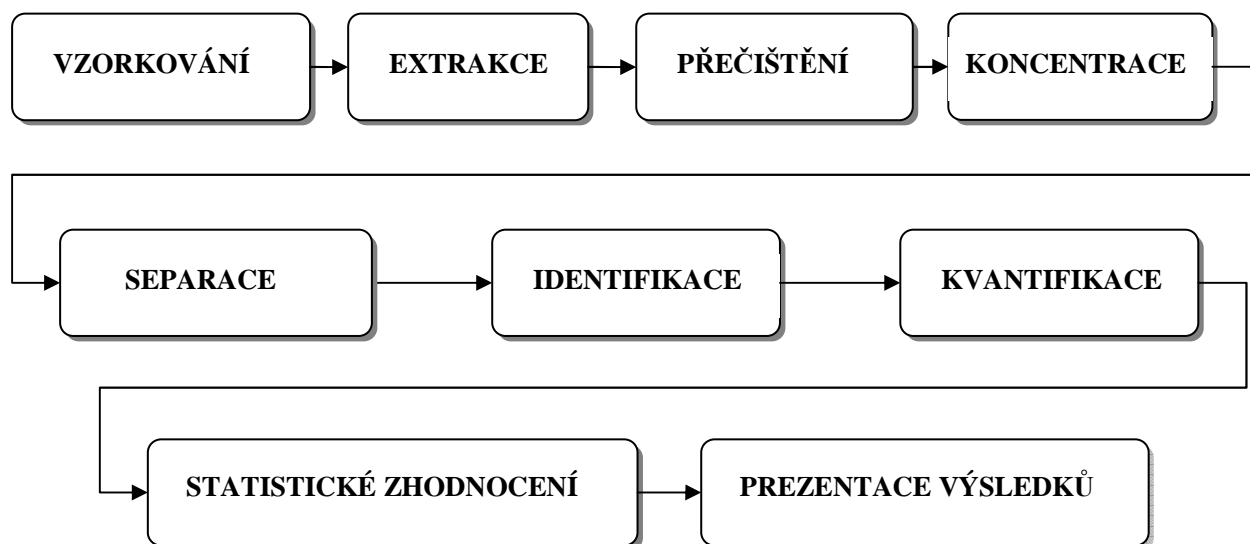
Obrázek č. 13: Hmotnostní spektrum 2,3,7,8 - Tetrachlorodibenzo-p-dioxin



Obrázek č. 14: Hmotnostní spektrum 2,3,7,8 - Tetrachlorodibenzofuran

## 2. 6 Obecný přístup k analýze kontaminantů

Průnik kontaminantů do životního prostředí s sebou nese, vedle případných negativních dopadů na ekosystém, i riziko poškození zdraví člověka v důsledku příjmu škodlivin. Je tedy zřejmé, že pro objektivní posouzení daných rizik, je nutné generovat validní data, která by byla získána s využitím relevantních metod. Posouzení expozice organickými kontaminanty je závislé na spolehlivé a správné analytické metodě. Jejich stanovení v biotických a abiotických materiálech je obvykle prováděno na velmi nízkých (stopových) hladinách, a proto vyžaduje od analytika značné zkušenosti a kompetentnost. Generovaná data, resp. identita nálezů, by měla být vhodně confirmována. Samozřejmou součástí prověření kvality dat by mělo být provádění slepých stanovení, dále ověření, zda nemohlo dojít k náhodné kontaminaci během vzorkování. Obecně by volba analytického postupu měla být podmíněna cíli, kterým má dané vyšetření sloužit. Kompletní analytická procedura pro identifikaci a kvantifikaci sloučenin obvykle začíná plánováním strategie vzorkování a končí získáním výsledku, prezentovaného obvykle společně se statistickým posouzením získaných dat. Tento řetěz analytických procedur, není “silnější” než jeho nejslabší článek. Znázornění posloupnosti analytických procedur na obrázku č. 15. [6,13,14]



Obrázek č. 15: Znázornění posloupnosti analytických procedur

Je nutné zdůraznit, že jakákoliv chyba, která se objeví v některém z článků řetězce analytického postupu, je zákonitě přenášena a přičítána k ostatním chybám, které jsou generovány v jeho dalších člancích.[6,13] Největší chybu může do analytické procedury přinést první z uvedených kroků a to je vzorkování. Pokud je vzorkování provedeno

nevhodným způsobem, nelze již v dalších krocích tuto chybu napravit. Na obrázcích č. 16 a č. 17 jsou fotografie z požáru skládky pneumatik. Z těchto fotografií je patrné, že odběr vzorků není jednoduchou záležitostí. Pro takové případy je třeba mít zpracované metody vzorkování a mít vhodné materiální vybavení. Na druhé fotografii je patrná kouřová vlečka, která může polutanty rozšířit na značné vzdálenosti.



**Obrázek č. 16: Požár skládky pneumatik**



**Obrázek č. 17: Kouřová vlečka požáru**

## 2. 7 Mikroextrakce na tuhou fázi – SPME

Solid Phase Microextraction (SPME) je progresivní “solvent free” metoda přípravy vzorků, která je rychlá, ekonomická a univerzální pro mnoho aplikací. Po svém uvedení se rychle zařadila mezi standardní metody přípravy vzorku pro plynovou chromatografii. Protože při odebrání vzorku není třeba žádný dodatek rozpouštědla, šetří SPME čas a náklady pro preparaci a často zvyšuje citlivost analýz. Vláknem, na které se adsorbují sledované analyty, je potaženo polymerním materiálem, v některých případech ve směsi s pevným adsorbentem. SPME bez rozpouštědla či složité aparatury zachytí sloučeniny z plynných, kapalných a pevných vzorků. SPME metoda je vhodná pro analýzu těkavých a středně těkavých látek. Podle povahy vrstvy jsou složky vzorku na vlákno buď absorbovány (polymerní vrstva) nebo adsorbovány (vrstva pevné fáze). Analyty jsou poté desorbovány přímo do plynového chromatografu. Metoda významně redukuje čas potřebný pro přípravu vzorků, minimalizuje použití rozpouštědel, vlákna jsou ekonomická a opakovatelně použitelná (průměrně 50 extrakcí na jednom vlákně) a univerzální pro jakýkoliv typ plynového či kapalinového chromatografu. Technika SPME je mj. předepsána při analýzách souvisejících se zjišťováním příčin vzniku požárů, které jsou založeny na GC-MS identifikaci potenciálních akceleračních hoření, ale v běžné praxi chemických laboratoří HZS má i řadu dalších aplikačních uplatnění. Pro dosažení reprodukovatelných výsledků je důležitá volba vhodného vlákna, která záleží především na vlastnostech analytů. Mezi faktory, které mají největší vliv na extrakční proces, patří molekulová hmotnost a tvar molekuly, polarita a přítomnost funkčních skupin aj. Volba vlákna potom vychází především z jeho polarit a očekávaného extrakčního mechanismu.

[10]

## 2. 8 Extrakce rozpouštědly

Jedná se o separační (dělicí) proces, při kterém jsou v kontaktu dvě vzájemně nemísitelné fáze. Látky (analyty) se rozdělují mezi tyto fáze na základě různé rozpustnosti (rozdílných rozdělovacích koeficientů) v použitých rozpouštědlech. Čím větší je rozdíl mezi rozdělovacími koeficienty látek, tím dokonalejší je jejich oddělení. Jedná se tedy o čisticí a dělicí operace, při které přechází složka ze směsi látek v kapalně či tuhé fázi do jiné kapalně fáze - rozpouštědla. Na rozdíl od destilace, krystalizace a sublimace je extrakce velmi výhodná pro izolaci tepelně nestálých látek, protože se může provádět i za laboratorní teploty nebo za chladu. Obecně platí, že opakovaná extrakce několika menšími dávkami rozpouštědla je účinnější než jediná extrakce celým množstvím rozpouštědla. [12]

Extrakce z pevné fáze do kapaliny:

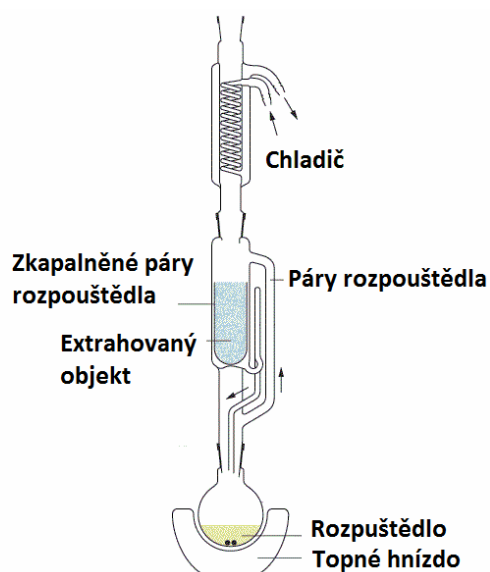
### 1. Macerace

Macerace je nejjednodušší extrakce, při níž se tuhá fáze rozmíchá s rozpouštědlem a zfiltruje. Látka je dokonale vyloučena tehdy, když několik kapek posledního podílu extrakční kapaliny po odpaření na hodinovém skle nezanechává zbytek.

### 2. Digesce

Digesce je macerace horkým rozpouštědlem.

### 3. Kontinuální extrakce v Soxhletově extraktoru (obr. č. 18)



Obrázek č. 18: Soxhletův extraktor

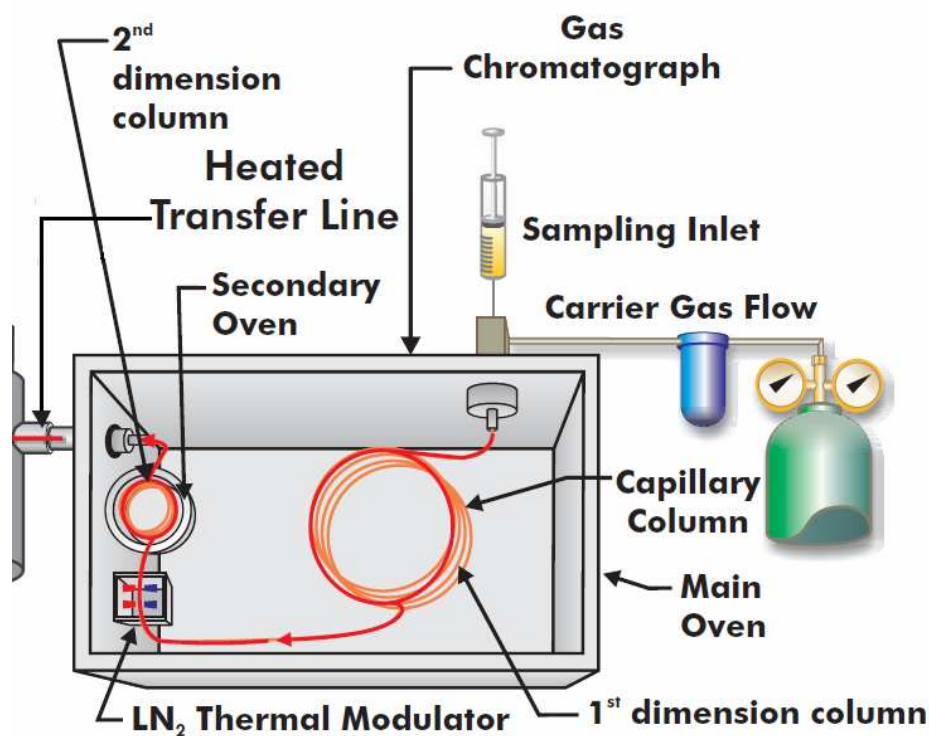
### 3. Experimentální část

#### 3.1 Měřicí systémy

K chemické analýze jsem měl k dispozici dva rozdílné přístroje. Oba systémy se od sebe liší jak využitím rozdílného plynového chromatografu (jedno dimenzionální, dvou dimenzionální), tak v použití hmotnostního spektrometru, u kterých je rozdíl v používaném hmotnostním analyzátoru (Průletový analyzátor, Kvadrupólový analyzátor).

##### 3.1.1 GC x GC TOFMS Pegasus 4D

Pegasus 4D GC x GC TOFMS (obr. č. 22) využívá k analýze vzorku plynový chromatograf Agilent 7890. Tento chromatograf zpracovává vzorek prostřednictvím dvou kolon (použité kolony tabulka č. 5) s odlišnou selektivitou (např. nepolární x polární). Polaritu kolony můžeme vyčíst z jejího názvu. Čím je kolona polárnější tím více se číslo v názvu blíží hodnotě 0 a naopak nepolární kolony mají v názvu číslice, které jsou blízké 100. Kolony jsou spojeny prostřednictvím tzv. modulátoru (obr. č. 19). [1,4,7]

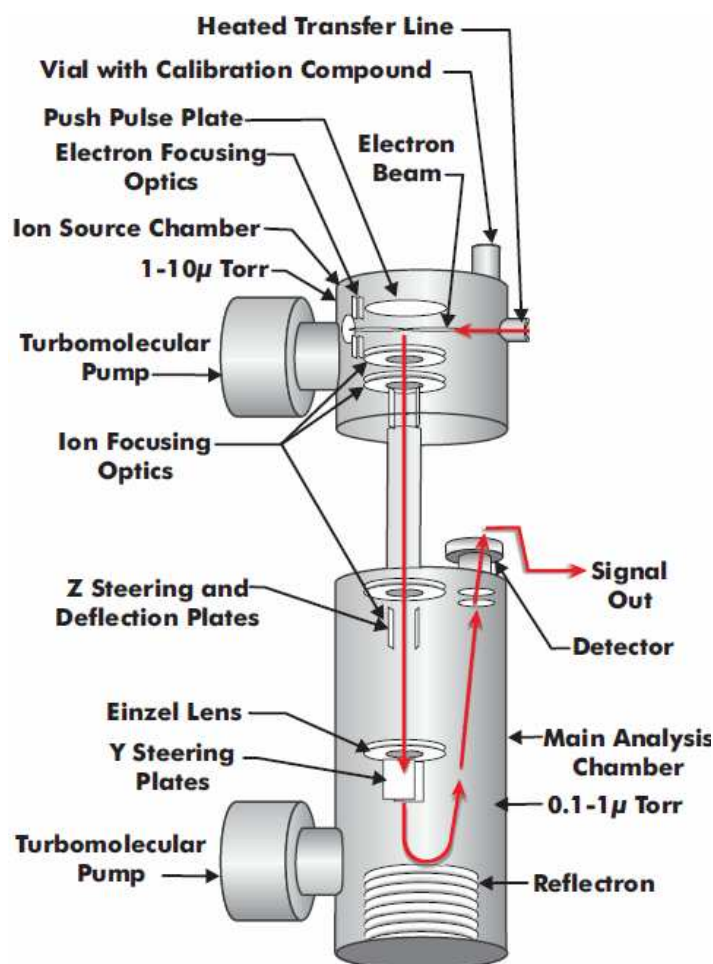


Obrázek č. 19: Systém GCxGC

**Tabulka č. 5: Použité kolony**

Název kolony	Délka [m]	Průměr [mm]	Tloušťka filmu [μm]	Výrobce
BPX5 I.D. (primární)	30	0,25	0,25	SGE
BPX50 I.D. (sekundární)	1,5	0,1	0,1	SGE

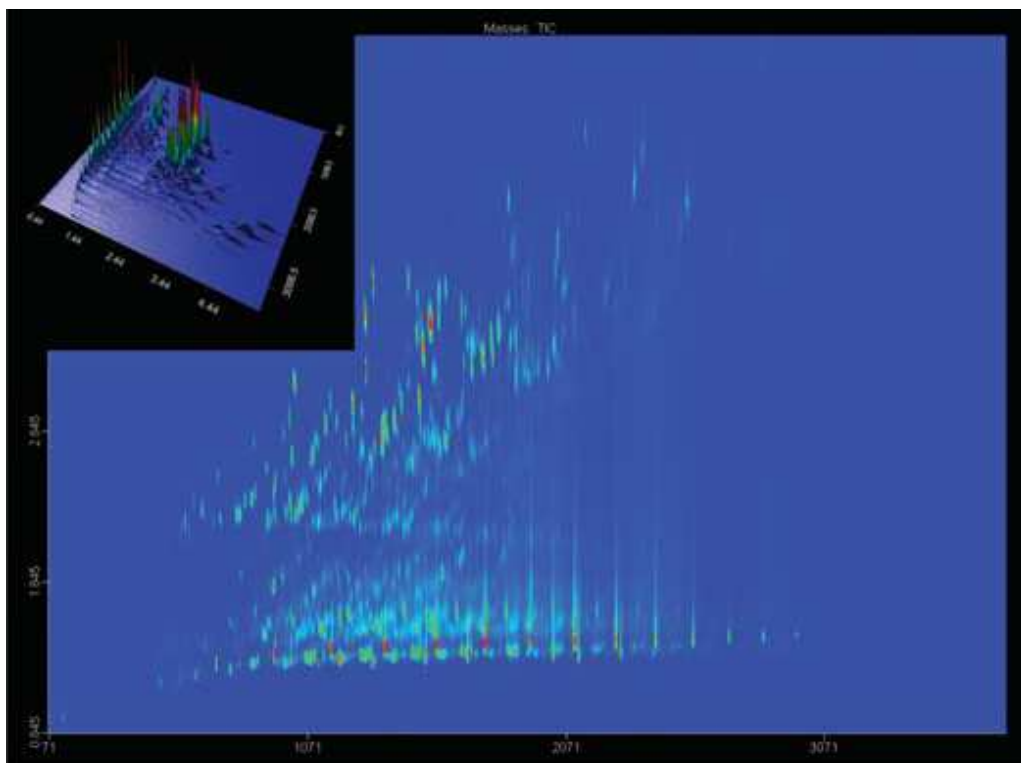
Modulátor zadržuje a znovu "vstříkuje" eluent z primární na sekundární kolonu. Na sekundární, velmi úzké a krátké koloně, probíhá "blesková" separace v řádech několika sekund, která je dokončena dříve než je provedena další modulace. Každý pík eluující se z primární kolony je modulován několikrát, čímž je zachováno chromatografické rozlišení z první dimenze. Jak je patrné z názvu přístroj Pegasus 4D využívá k analýze hmotnostní spektrometr s průletovým hmotnostním analyzátozem TOF (obr. č. 20). [1,4,7]



**Obrázek č. 20: Hmotnostní analyzátoz TOF s reflektroem**



Výsledkem je kompletní separace vzorku dvěma odlišnými mechanismy, kterou je možno znázornit ve dvou dimenzích. Namísto klasického chromatogramu se pracuje s dvourozměrným vrstevnicovým diagramem (tzv. "contour plot"), ve kterém X, Y pozice daného píku odpovídá jeho elučnímu času na první a na druhé koloně (obr. č. 21). Pomocí systému GCxGC jsme schopni detekovat a identifikovat řádově o stovky či tisíce sloučenin více v porovnání s konvenčními GC technikami. [1,4,7]



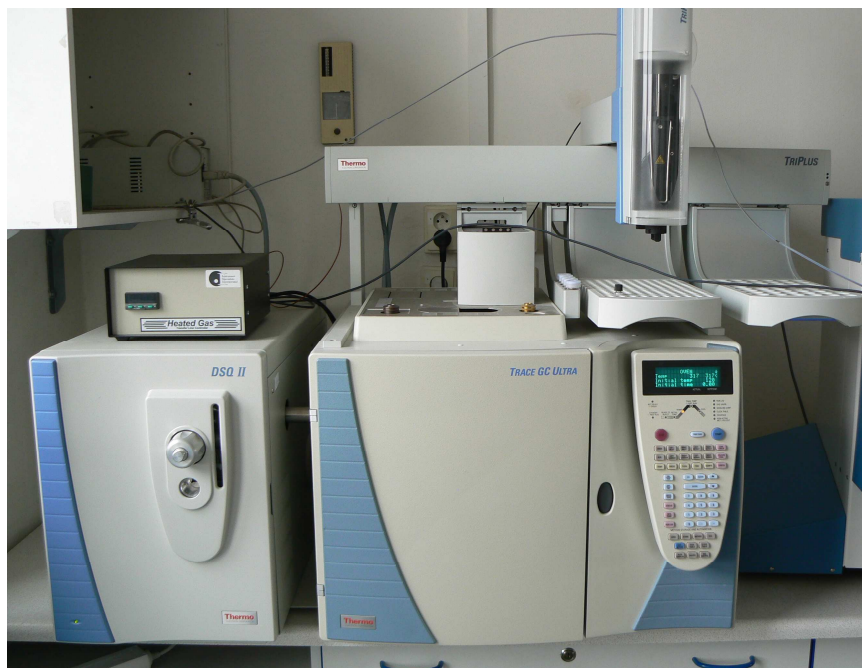
**Obrázek č. 21: Chromatogram GCxGC-TOFMS analýza ropy (1,246 analytů)**



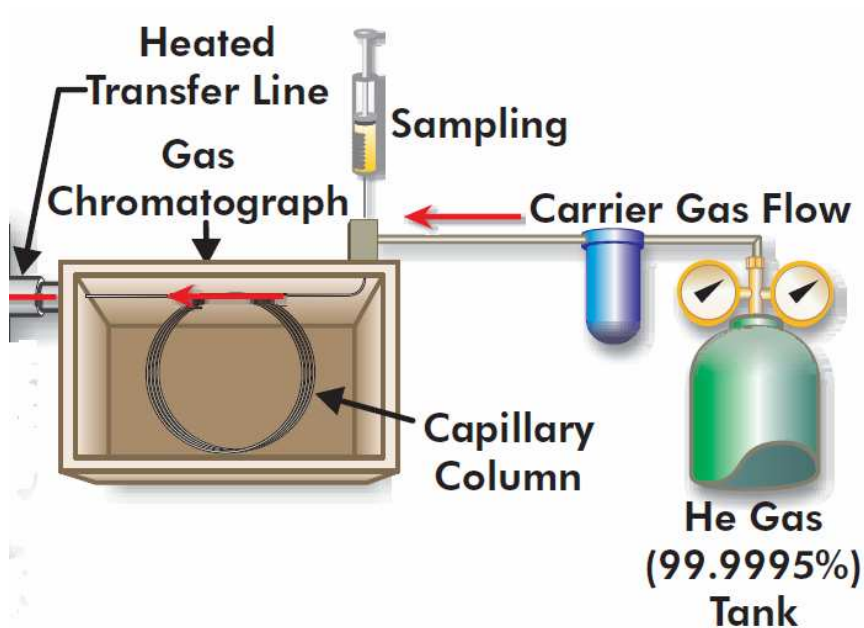
**Obrázek č. 22: Pegasus 4D GCxGC-TOFMS (TÚPO místnost 203)**

### 3. 1. 2 GC – MS (Kvadrupól)

Systém GC – MS (Kvad.) se skládá z plynového chromatografu Trace Ultra a hmotnostního spektrometru DSQ II (obr. č. 23). Plynový chromatograf v tomto případě využívá ke zpracování vzorku pouze jednu kolonu (obr. č. 24). Popis použité kolony je v tabulce č. 6. Princip činnosti plynového chromatografu s jednou kolonou je popsán výše v kapitole plynová chromatografie.



Obrázek č. 23: Systém GC – MS (TÚPO místnost 202)

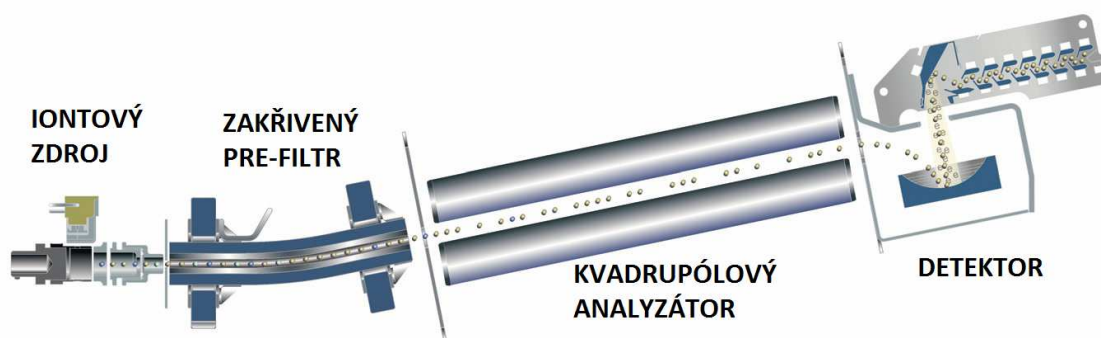


Obrázek č. 24: Schéma plynového chromatografu s jednou kolonou

**Tabulka č. 6: Použitá kolona**

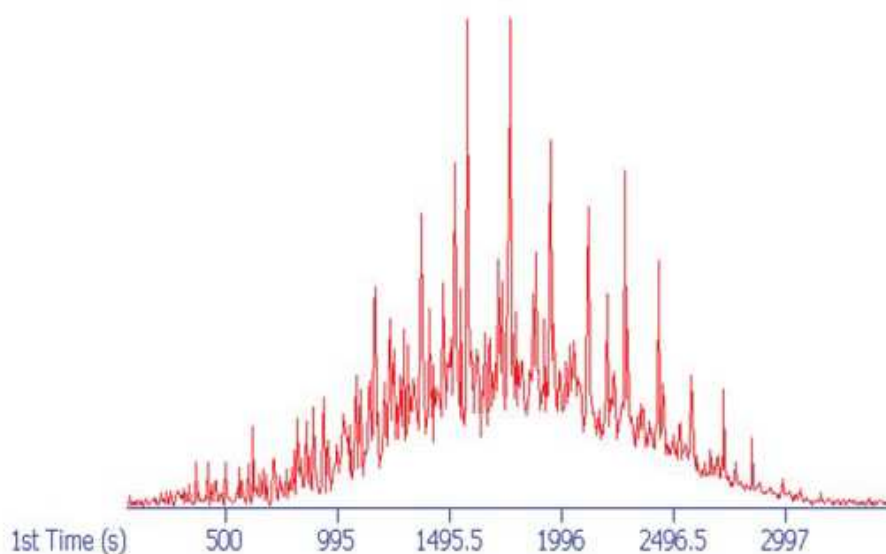
Název kolony	Délka [m]	Průměr [mm]	Tloušťka filmu [ $\mu\text{m}$ ]	Výrobce
Rxi <sup>TM</sup> 5ms	30	0,25	0,25	RESTEK

Hmotnostní spektrometr DSQ II (schéma obr. č. 25) využívá pro zpracování vzorku kvadrupólový analyzátor. Je vybaven analyzátozem typu tyčového dvojitého kvadrupólu se zakřiveným pre-filtrem, který chrání analytický kvadrupól před kontaminací. Analytický kvadrupól není nutno na rozdíl od kvadrupólů dřívějších konstrukcí prakticky čistit, neboť analytem jsou exponovány pouze pre-filtr a ionizační komůrky u externího zdroje. Vakuové prostředí je v systému vytvářeno turbomolekulární vývěvou. [4]



**Obrázek č. 25: Schéma hmotnostního spektrometru DSQ II**

Výsledkem spojení GC – MS je výstup v podobě klasického chromatogramu (obr. č. 26)



**Obrázek č. 26: Chromatogram GCxMS analýza ropy (678 analytů)**

### 3. 2 Standard PCDD/F

Ke správné verifikaci postupu měření jsme používali standard, který byl ovšem již 40 krát zředěný oproti originálu. Tento standard má předem známé složení látek o určité koncentraci. K dispozici jsme měli roztok 17 nejvýznamnějších kongenerů PCDD/F v nonanu. Standard byl označen EPA - 1613stock. Jeho složení a koncentrace jednotlivých složek jsou uvedené v tabulce č. 7. Tím, že jsme měli již velmi zředěný standard jsme se dostali na velmi nízké koncentrace PCDD/F, což se později projevilo jako značný problém.

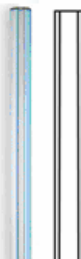

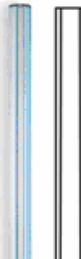

**Tabulka č. 7: Složení standardu**

Component	Concentration (ng/ml)
<b>PCDDs</b>	
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin	10
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo-p-dioxin	50
1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxin	50
1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxin	50
1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzo-p-dioxin	50
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzo-p-dioxin	50
Octachlorodibenzo-p-dioxin	100
<b>PCDFs</b>	
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofuran	10
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzofuran	50
2,3,4,7,8-Pentachlorodibenzofuran	50
1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzofuran	50
1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzofuran	50
1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzofuran	50
2,3,4,6,7,8-Hexachlorodibenzofuran	50
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofuran	50
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlorodibenzofuran	50
Octachlorodibenzofuran	100

### 3. 3 Optimalizace analýzy

Příprava měřicího systému k analýze je velmi náročná operace. Je zde mnoho proměnných, které je potřeba nastavit a je potřeba vědět co v daném vzorku hledáme, nebo čím by měl být specifický. Jedním z úkolů bylo nalezení právě optimálního nastavení přístroje tzv. optimalizovat program měření pro stanovení PCDD/F. Základním úkolem bylo správně optimalizovat program pro naměření čistého standardu. K tomuto optimalizovanému programu jsme se dostali zhruba po provedení 30 měření, při kterých jsme měnili nastavení přístrojů, až jsme se dostali k dostatečně kvalitním výsledkům. Každé trvalo přibližně 30 minut, z toho je patrné, že se jedná o velice časově náročnou proceduru. Většina změn se prováděla pomocí počítače změnou jednotlivých parametrů jako jsou teplota, průtok nosného plynu atd. jedinou částí, kterou jsme měnili „fyzicky“ se stal skleněný liner umístěný v injektoru. V tabulce č. 8 jsou uvedeny konečné hodnoty nastavení pro oba přístroje, pro metody extrakce a obrázky použitých linerů.

**Tabulka č. 8: Hodnoty optimálního nastavení přístrojů**

Přístroj	GC - MS	GC - MS	GCxGC TOFMS	GCxGC TOFMS
Metoda extrakce	SPME	Rozpouštědla	SPME	Rozpouštědla
Teplota injektoru [°C]	260	280	260	280
Teplotní program [°C]	120-320 (10 °C/min)	120-320 (10 °C/min)	120-320 (10 °C/min)	120-320 (10 °C/min)
Solvent delay [min]	7	7	7	7
Průtok helia [ml/min]	1,5	1,5	1,5	1,5
Splitless [min]	2	2	2	2
Split	1:25	1:25	1:25	1:25
Objem nástřiku [μl]	-	1	-	1
Teplota iontového zdroje [°C]	250	250	250	250
Teplota transfer line [°C]	280	280	280	280
Použitý liner				

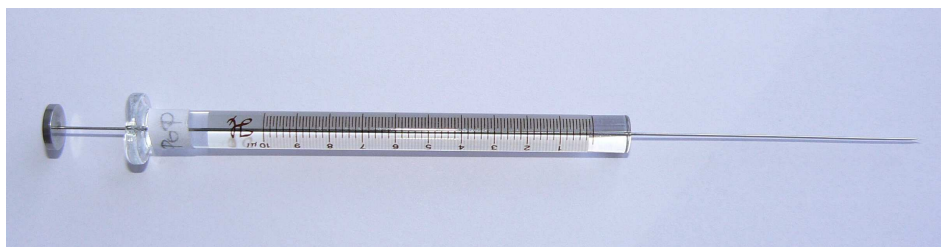
Mezi přístroji je velký rozdíl ve zpracování naměřených dat (chromatogramů). U systému GC – MS (Kvad.) je nutné předem nastavit co vlastně chceme, aby nám přístroj naměřil. V našem případě jsme se zaměřili na vyhledání konkrétních molárních hmotností hledaných polutantů v časových oknech (SIM - single ion mode) a tím jsme zvýšili přehlednost výsledného chromatogramu. To znamená, že na rozdíl od fullscanu, kdy se do chromatogramu zaznamenávají všechny hmotnosti látek ve zvoleném rozsahu (většinou 30 – 550 m/z), se v tomto režimu zaznamenávají pouze hmotnosti charakteristické pro daný analyt.

Na rozdíl tomu přístroj GC x GC TOFMS pracuje pokaždé v režimu fullscan. Poté je ovšem pomocí software možné naměřená data zpracovat a dojít ke stejnému výsledku jako v případě metody SIM u systému GC – MS (Kvad.) s tou výhodou, že se kdykoliv můžeme k danému měření vrátit a zpracovat ho jiným způsobem. To je jedna z velkých předností tohoto přístroje.

Optimalizace, ke které jsme se dopracovali, jistě nemusí být konečná. Existuje plno dalších možností, které by se jistě daly vyzkoušet zda nezlepší výsledný efekt měření. Jedna ze změn by mohla být náhrada 30 metrové kolony v obou přístrojích za 60 metrovou, tím by jsme zcela jistě dosáhli lepšího rozdělení jednotlivých složek směsi, ovšem za cenu zvýšení délky trvání analýzy. Další možnou změnou je změna vlastností detektoru, kde lze nastavit rychlosti skenování, citlivost apod.. Stejně tak je možné, že změny dalších parametrů, včetně těch uvedených v tabulce výše, by přispěli k dalšímu zlepšení. Tyto změny nemusí ovšem nutně vést pokaždé k lepšímu výsledku. Jak už bylo uvedeno výše, jedná se o časově náročný proces, který je ovšem velice důležitý. Na jeho základě se poté standardizují postupy a po provedení standardizace se již nedá s tímto krokem, kterým je optimalizace, manipulovat bez změny celého postupu. Je to základní stavební kámen, na kterém později roste celá metoda měření.

### 3. 4 Chemická analýza standardu – porovnání přístrojů

Při těchto analýzách byla na obou přístrojích již použita optimalizovaná metoda měření. Objem dávkovaného standardu jsme po několika zkušebních měřeních stanovili na 1  $\mu\text{l}$  a do chromatografu bylo toto množství dávkováno pomocí mikrostříkačky (obr. č. 27).



Obrázek č. 27: Mikrostříkačka

Jako porovnávací parametr mezi oběma přístroji jsem zvolil poměr signálu k šumu (signal/noise). Dá se říci, že čím je poměr signálu k šumu vyšší, tím je dosaženo větší citlivosti měření. Pod pojmem šum si můžeme představit nečistoty a tzv. bleeding. Bleeding je uvolňování stacionární fáze navázané na koloně vlivem působení teplot, jedná se o siloxany. V tabulce č. 9 jsou uvedeny hodnoty poměru signálu k šumu (S/N).

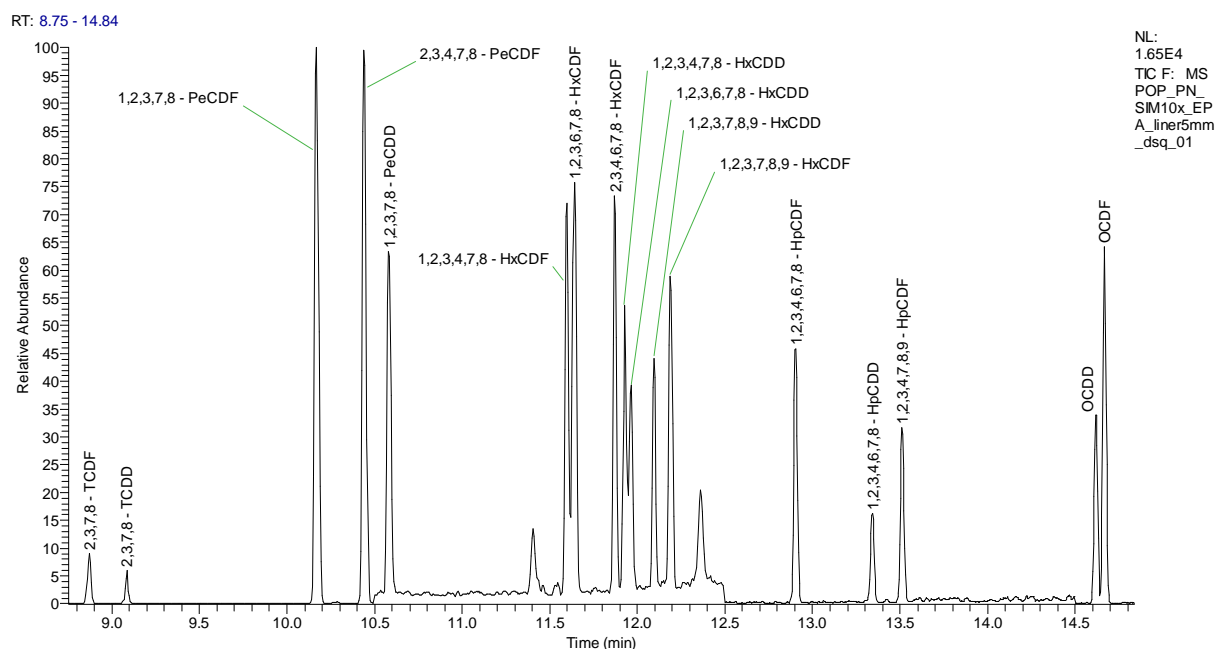
Tabulka č. 9: Porovnání přístrojů (poměr signálu k šumu)

Název kongeneru	Mol.hmotnost [g.mol <sup>-1</sup> ]	GC - MS S/N	GC X GC TOFMS S/N
2,3,7,8 - TCDF	306	86	362
2,3,7,8 - TCDD	322	52	242
1,2,3,7,8 - PeCDF	340	782	950
2,3,4,7,8 - PeCDF	340	768	987
1,2,3,7,8 - PeCDD	356	527	363
1,2,3,4,7,8 - HxCDF	374	599	1270
1,2,3,6,7,8 - HxCDF	374	586	slité píky
2,3,4,6,7,8 - HxCDF	374	599	1004
1,2,3,4,7,8 - HxCDD	390	415	637
1,2,3,6,7,8 - HxCDD	390	329	slité píky
1,2,3,7,8,9 - HxCDD	390	363	468
1,2,3,7,8,9 - HxCDF	374	532	446
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF	408	438	668
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	424	253	300
1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF	408	397	268
OCDD	460	514	292
OCDF	444	701	266

V tabulce můžeme vidět jaký je rozdíl mezi jednotlivými přístroji. U 10 ze 17 kongenerů vykazuje lepší poměr signálu k šumu systém GC x GC TOFMS. Ovšem při analýze, pomocí tohoto měřicího systému, se nepovedlo za daných podmínek rozdělit od sebe čtyři píky, takže ve výsledku byly vyhodnoceny jako dva. Proto nelze říct, že by jeden z přístrojů byl lepší. Na obou lze analyzovat PCDD/F, lze ovšem zapracovat na optimalizaci analýzy. Neřekl bych, že by se přístroje daly přímo srovnávat a při měření tohoto standardu dostatečně nevystupuje výhoda přístroje Pegasus, který k analýze využívá dvou kolon. Každý přístroj má svoje možnosti a řekl bych, že volba je spíše na uživateli jaký způsob práce mu vyhovuje. Rozdíl je především v softwaru jednotlivých přístrojů a tím pádem ve zpracování výsledků analýzy.

### 3. 4. 1 Systém GC – MS (Kvad.)

Starší přístroj GC –MS (Kvad.) využívá jak již bylo výše řečeno, klasický chromatogram (obr. č. 28). Při vyhodnocování hlavních píku, se musí každý pík vzít zvlášť a porovnat s knihovnou. Poté teprve víte, který pík a s jak velkou pravděpodobností odpovídá určené organické sloučenině. Práce se softwarem v případě vyhodnocování plochy píku, poměru signálu k šumu, popisování jednotlivých píků je velice zdoluhavá, náročná a především bez možnosti uložení, což mi nepřijde jako dobré řešení.



Obrázek č. 28: Chromatogram standardu (GC – MS Kvad.)



### 3. 4. 2 Opakovatelnost měření GC – MS (Kvad.)

Pro vyhodnocení opakovatelnosti měření jsme použili srovnání plochy píků (tab. č. 10) ze tří měření. Opakovatelnost je prezentována hodnotou výběrové směrodatné odchylky průměru z rozpětí respektive výběrovým variačním koeficientem. (tab. č. 11). Obecně řečeno směrodatná odchylka vypovídá o tom, jak moc se od sebe navzájem liší typické případy v souboru podmínek opakovatelnosti. Je-li malá, jsou si prvky souboru většinou navzájem podobné, a naopak velká směrodatná odchylka signalizuje velké vzájemné odlišnosti.

**Tabulka č. 10: Plochy píků GC –MS (Kvad.)**

Název kongeneru	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
2,3,7,8 - TCDF	3292	4301	6163
2,3,7,8 - TCDD	1122	2517	3096
1,2,3,7,8 - PeCDF	33436	50696	68040
2,3,4,7,8 - PeCDF	35460	51115	67421
1,2,3,7,8 - PeCDD	18063	29997	43311
1,2,3,4,7,8 - HxCDF	24597	36753	52753
1,2,3,6,7,8 - HxCDF	23480	34978	49516
2,3,4,6,7,8 - HxCDF	22210	34128	51138
1,2,3,4,7,8 - HxCDD	11835	19040	28904
1,2,3,6,7,8 - HxCDD	13141	18023	27463
1,2,3,7,8,9 - HxCDD	11625	19680	28120
1,2,3,7,8,9 - HxCDF	17431	30419	42406
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF	13773	26844	38862
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	5378	9201	17593
1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF	10894	19977	32494
OCDD	12753	24170	41162
OCDF	21026	36068	60878

**Tabulka č. 11: Opakovatelnost měření GC –MS (Kvad.)**

Název kongeneru	R	$\bar{X}$	$\bar{S}$	V [%]
2,3,7,8 - TCDF	2871	4585	979	28
2,3,7,8 - TCDD	1974	2245	673	36
1,2,3,7,8 - PeCDF	34604	50724	11803	30
2,3,4,7,8 - PeCDF	31961	51332	10902	28
1,2,3,7,8 - PeCDD	25248	30457	8612	35
1,2,3,4,7,8 - HxCDF	28156	38034	9604	32
1,2,3,6,7,8 - HxCDF	26036	35991	8881	32
2,3,4,6,7,8 - HxCDF	28927	35825	9867	35
1,2,3,4,7,8 - HxCDD	17069	19926	5822	36
1,2,3,6,7,8 - HxCDD	14322	19542	4885	32
1,2,3,7,8,9 - HxCDD	16494	19808	5626	35
1,2,3,7,8,9 - HxCDF	24975	30085	8519	35
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF	25089	26493	8558	39
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	12214	10724	4166	47
1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF	21600	21121	7368	42
OCDD	28409	26028	9690	44
OCDF	39852	39324	13593	42

Vysvětlivka k tabulce:

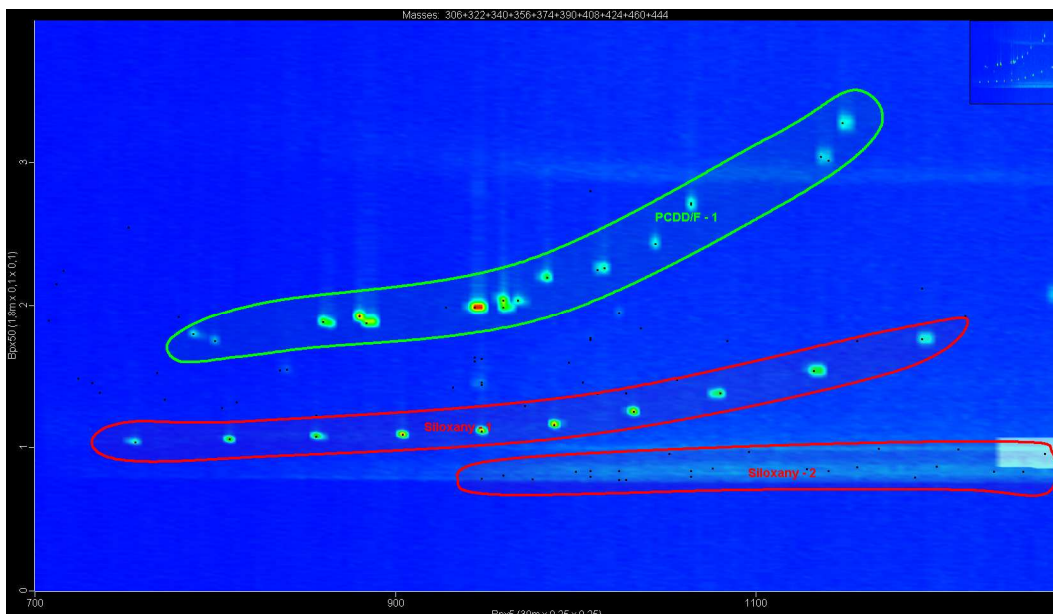
$\bar{X}$  Aritmetický průměr  $\bar{X} = \sum_1^3 \frac{X_i}{3}$

$\bar{S}$  Výběrová směrodatná odchylka průměru z rozpětí  $\bar{S} = \frac{a_n \cdot R}{\sqrt{n}} = \frac{0,5908 \cdot (x_{\max} - x_{\min})}{\sqrt{3}}$

V Výběrový variační koeficient  $V = \frac{\bar{S}}{\bar{X}} \cdot 100$

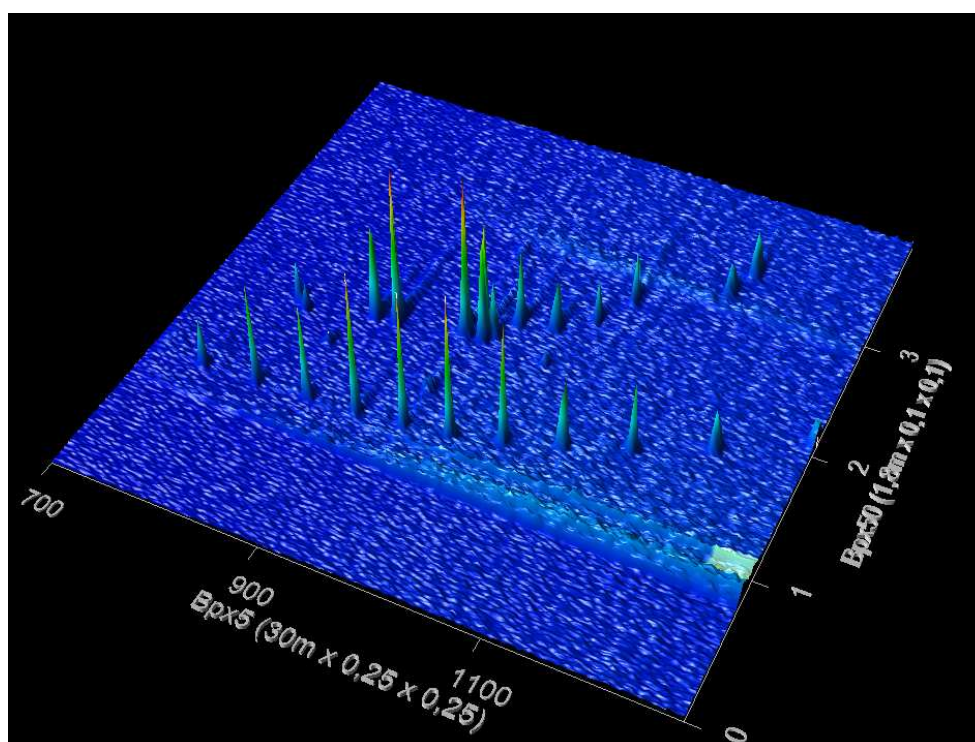
### 3. 4. 3 Systém GC x GC TOFMS

V případě novějšího přístroje (Pegasus) je software uživatelsky mnohem příjemnější. Výše uvedené hledání každého píku v knihovně je prováděno automaticky a stejně tak jako vyhodnocování plochy píků, jejich poměr signálu k šumu a mnohé další údaje, které jsou uloženy do přehledné tabulky. Stejně tak práce s popisem píků je uživatelsky lépe vyřešena a především je tu možnost uložení. Na obrázku č. 29 je zobrazen 2D chromatogram, kde jsou označeny hledané PCDD/F a oblasti siloxanů uvolněných z kolony.

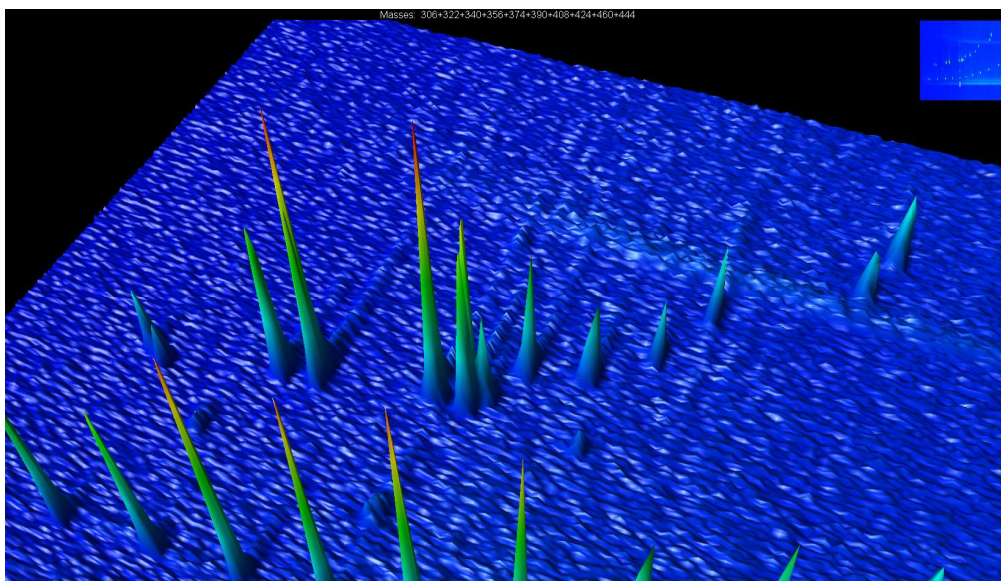


**Obrázek č. 29: 2D chromatogram standardu (GC x GC TOFMS)**

Jeho graficky vyvedená 3D podoba je znázorněna na obrázku č. 30, kde jsou hledané PCDD/F znázorněny ve vzdálenější části grafu. Na dalším obrázku č. 31 jsou ve výřezu zobrazeny píky hledaných polutantů.



**Obrázek č. 30: 3D chromatogram standardu (GC x GC TOFMS)**



Obrázek č. 31: 3D chromatogram standardu detail (GC x GC TOFMS)

### 3. 4. 4 Opakovatelnost měření GC x GC TOFMS

Vyhodnocení opakovatelnosti měření jsme provedli stejným způsobem jako u přístroje GC –MS (Kvad.). Plochy píku a výsledky směrodatných odchylek jsou uvedeny v tabulce č. 12 a č. 13.

Tabulka č. 12: Plochy píků GC –MS (Kvad.)

Název kongeneru	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
2,3,7,8 - TCDF	48473	53489	49504
2,3,7,8 - TCDD	38930	22559	31173
1,2,3,7,8 - PeCDF	141762	106912	104069
2,3,4,7,8 - PeCDF	235287	188849	107965
1,2,3,7,8 - PeCDD	78254	61805	67093
1,2,3,4,7,8 - HxCDF	304686	206139	231090
1,2,3,6,7,8 - HxCDF	-	-	-
2,3,4,6,7,8 - HxCDF	150913	123906	118208
1,2,3,4,7,8 - HxCDD	189867	146189	146066
1,2,3,6,7,8 - HxCDD	-	-	-
1,2,3,7,8,9 - HxCDD	81689	68714	51648
1,2,3,7,8,9 - HxCDF	112890	88529	68920
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF	115507	88449	86900
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	69791	29505	62124
1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF	72890	73340	75126
OCDD	58897	66206	68335
OCDF	31074	33591	28132

**Tabulka č. 13: Opakovatelnost měření GC x GC TOFMS**

Název kongeneru	R	$\bar{X}$	$\bar{S}$	V [%]
2,3,7,8 - TCDF	5016	50489	1711	3
2,3,7,8 - TCDD	16371	30887	5584	18
1,2,3,7,8 - PeCDF	34850	117581	11887	10
2,3,4,7,8 - PeCDF	127322	177367	43429	24
1,2,3,7,8 - PeCDD	16449	69051	5611	8
1,2,3,4,7,8 - HxCDF	98547	247305	33614	14
1,2,3,6,7,8 - HxCDF	-	-	-	-
2,3,4,6,7,8 - HxCDF	32705	131009	11156	9
1,2,3,4,7,8 - HxCDD	43801	160707	14940	9
1,2,3,6,7,8 - HxCDD	-	-	-	-
1,2,3,7,8,9 - HxCDD	30041	67350	10247	15
1,2,3,7,8,9 - HxCDF	43970	90113	14998	17
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF	28607	96952	9758	10
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	40286	53807	13741	26
1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF	2236	73785	763	1
OCDD	9438	64479	3219	5
OCDF	5459	30932	1862	6

Vysvětlivka k tabulce:

$$\bar{X} \quad \text{Aritmetický průměr} \quad \bar{X} = \sum_1^3 \frac{X_i}{3}$$

$$\bar{S} \quad \text{Výběrová směrodatná odchylka průměru z rozpětí} \quad \bar{S} = \frac{a_n \cdot R}{\sqrt{n}} = \frac{0,5908 \cdot (x_{\max} - x_{\min})}{\sqrt{3}}$$

$$V \quad \text{Výběrový variační koeficient} \quad V = \frac{\bar{S}}{\bar{X}} \cdot 100$$

### 3. 4. 5 Diskuze výsledků

Závěrem této kapitoly lze říci, že oba přístroje umožňují analyzovat čistý standard vybraných kongenerů PCDD/F, takže z tohoto hlediska nelze říci, že by jeden z přístrojů byl lepší, nebo horší než druhý. Z hlediska opakovatelnosti výsledku je na tom jednoznačně lépe systém GC x GC TOFMS, u něhož rozdíly mezi jednotlivými měřeními nejsou tak velké. Z hlediska uživatelské vstřícnosti mě více nadchla a oslovila práce s přístrojem GC x GC TOFMS. Výsledky analýzy jsou přehledně uspořádány v tabulce a chromatogramy jsou graficky velmi efektivní, a zároveň přehledné a jasné. Nehledě na možnost opětovně vyhodnotit analýzu s jinými vyhodnocovacími podmínkami. Zároveň je ale obsluha tohoto

přístroje více náročná na znalosti analytika v oblasti softwaru. Jinak jsou oba systémy založeny na plynové chromatografii. Z toho plyne, že hardwarová obsluha přístrojů je podobná.

### 3. 5 Mikro extrakce na tuhou fázi – SPME

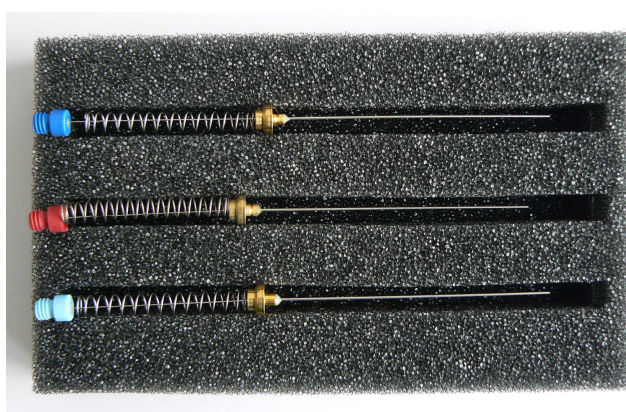
Jedním z úkolů bylo experimentálně verifikovat SPME vlákna a podmínky desorpce PCDD a PCDF z matric simulujících požární vzorky. Při analýzách vzorků z požářiště je tato metoda často využívána, proto bylo součástí mé práce ověření její využitelnosti pro tento typ analýzy. Následujících pár kapitol obsahuje popis metody, včetně jednotlivých vláken a vyhodnocení daného úkolu.

#### 3. 5. 1 Popis přípravku

Celý přípravek se skládá z univerzálního držáku na SPME vlákna (obr. č. 32) a samotného vlákna (obr. č. 33). Každý druh vlákna má své barevné označení. V tabulce č. 14 je přehled zkoušených vláken včetně možnosti jejich použití, barevného označení a doby sorpce.



Obrázek č. 32: Držák na SPME vlákna s vláknem



Obrázek č. 33: SPME vlákna s barevným označením

**Tabulka č. 14: Přehled vláken**

Druh SPME vlákna	Využití	Doba sorpce [min]	Barva
85 µm Carboxen / polydimethylsiloxan	Pro plyny a nízkomolekulární látky	20	Light Blue
100 µm polydimethylsiloxan	Pro nepolární středně těkavé látky	10	Red
65 µm polydimethylsiloxane / divinylbenzene	Pro těkavé látky, aminy, nitroaromáty	10	Blue

### 3. 5. 2 Příprava vzorku

Vzorek jsem si připravil za pomoci standardu a jako matrici jsem použil dřevotřískové piliny (obr. č. 34). Tím jsme se snažil co nejvíce přiblížit matrici vzorku z požářiště. Do 10 ml vialky (Obr. č. 35) jsem odměřil 1g dřevotřísky a mikrostříkačkou přidal 1 µl standardu. Takto připravený vzorek byl poté dán do připravené pece předehřáté na 60 °C na deset minut. Poté už přichází na řadu samotná extrakce pomocí SPME vláken z připraveného vzorku.



**Obrázek č. 34: Dřevotříska**



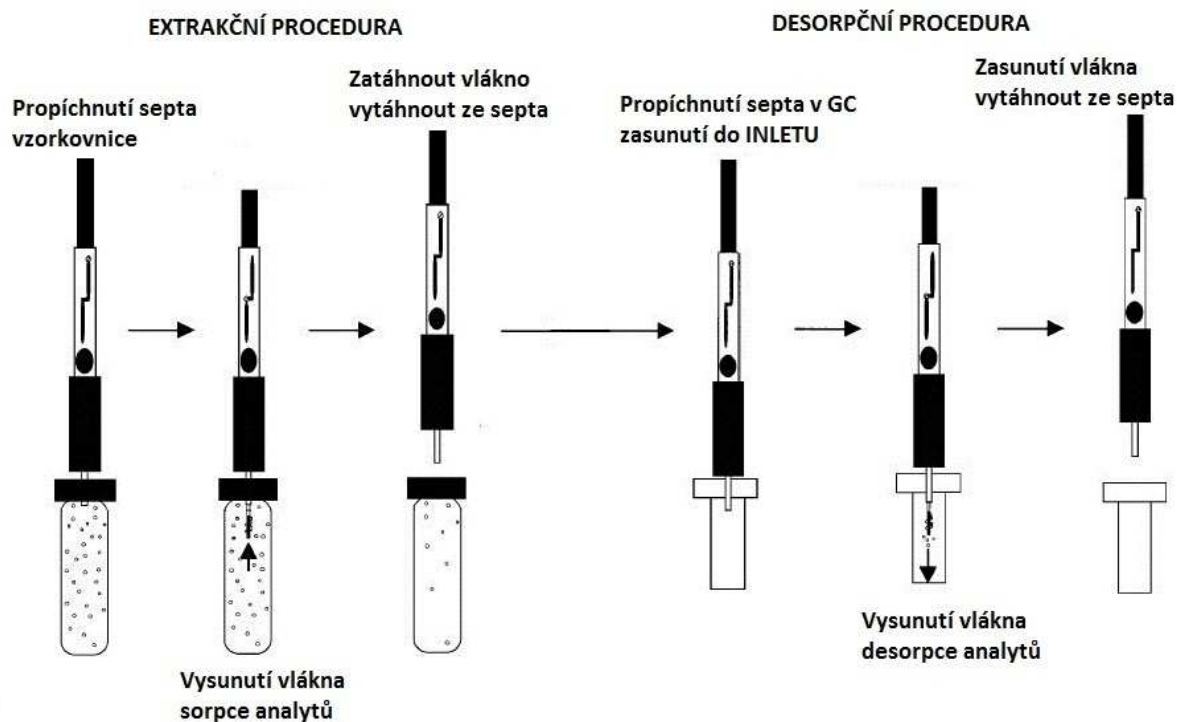
**Obrázek č. 35: Vzorek ve vialce**

### 3. 5. 3 Extrakce analytu ze vzorku

Extrakce analytu ze vzorku probíhá v několika krocích (obr. č. 36). Nejprve je SPME vlákno v držáku zasunuto do vialky, dále je vlákno vystaveno atmosféře nad vzorkem po dobu sorpce (viz. tab. č. 12) , při teplotě 60°C (obr.č. 37 a Obr. č. 38). Po tuto dobu je SPME vlákno vystaveno atmosféře nad vzorkem. Po uplynutí doby vzorkování je vlákno opět zasunuto do držáku vlákna, který je následně vysunut ze vzorkovací nádoby. Vzorek na SPME vlákně je připraven k analýze na plynovém chromatografu s hmotnostním detektorem. SPME vlákno je zde vystaveno teplotě 260 °C po dobu analýzy. Za těchto podmínek dochází k desorpci



analytu ze SPME vlákna. Zároveň dochází k tzv. vypálení SPME vlákna, které je po tomto kroku opět připraveno k další extrakci analytu ze vzorku.



Obrázek č. 36: Extrakce/desorpce vzorku



Obrázek č. 37: Sorbování vlákna Obrázek č. 38: Píčka na sorbování vlákna

### 3. 5. 4 Diskuze výsledků

Jak již bylo uvedeno v popisu, metoda je skutečně jednoduchá a časově nenáročná, což je její značná výhoda. Ovšem mé pokusy použití vláken k analýze PCDD/F prokázaly, že tato metoda je při daných koncentracích nevhodná. V případě PCDD/F se jedná o vysokovroucí sloučeniny a je otázkou zda je metoda SPME pro tyto netěkavé látky vhodná. Při zkouškách všech vláken se podařilo zachytit pouze nejnižší vroucí 2,3,7,8 - TCDD, který byl ještě v pozadí chromatogramu identifikovatelný. Mezi jednotlivými vlákny byly nepatrné rozdíly. Zároveň byla vlákna vyzkoušena na obou přístrojích prakticky se stejným výsledkem. Závěrem lze říci, že za daných podmínek jsou pro analýzu polychlorovaných dibenzo-p-dioxinu a dibenzofuranů zkoušená vlákna nevhodná, ovšem samotná metoda SPME má velký potenciál využitelnosti, pro své nepopiratelné výhody, zejména pro těkavější analyty. Jako opatření pro naprosté vyloučení SPME vláken pro analýzu PCDD/F bych navrhl jednotlivé analýzy zopakovat s koncentrovanějším standardem. Popřípadě vyzkoušet jinou matici než byla použita dřevotříska. Bylo by ovšem vhodné snažit se co nejvíce přiblížit k reálné matici vzorku z požářiště.

### 3. 6 Extrakce rozpouštědly

Další část úkolu byla stanovit postup extrakce vzorků a vybrání vhodného rozpouštědla.

#### 3. 6. 1 Příprava vzorku a následná extrakce analytu ze vzorku

Prvním druhem matrice, který jsem připravil byl vzorek dřevotřísky s přidavkem standardu. Do 2 ml vialky (obr. č. 40) jsem odměřil 0,2 g dřevotřísky a přidal 10  $\mu$ l standardu. K takto připravenému vzorku jsem poté přidal pomocí pipety 1 ml rozpouštědla a takto připravený vzorek vložil na 5 minut do ultrazvukové lázně (obr. č. 39).



Obrázek č. 39: Ultrazvuková lázeň



Obrázek č. 40: Vialka 2 ml

Druhou matricí, kterou jsem připravil byl pouze proužek buničiny o rozměrech 1x1 cm. Buničinu jsem vložil opět do 2 ml vialky a přidal 10  $\mu$ l standardu. Poté jsem opět přidal 1 ml rozpouštědla a dal do ultrazvukové lázně na 5 minut.

Při přípravě vzorků jsme použili dvě rozpouštědla hexan a dichlormethan. Údaje o těchto rozpouštědlech jsou uvedeny v tabulce č. 15.

**Tabulka č. 15: Použitá rozpouštědla**

<b>Rozpouštědlo</b>	Dichlormethan	Hexan
<b>Sumární vzorec</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
<b>Molární hmotnost [g/mol]</b>	84,93	86,18
<b>Teplota tání [°C]</b>	-96,7	-95
<b>Čistota rozpouštědla</b>	Vhodné pro GC-MS (dioxiny, furany a PCB)	
<b>Výrobce / dodavatel</b>	Sigma-Aldrich / Labicom s.r.o.	
<b>Teplota varu [°C]</b>	39	69
<b>Hustota [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1,3255	0,6594

Po vyndání z vialky byl obsah přefiltrován a přefiltrovaný obsah byl poté v množství 1 µl nastříknut do chromatografu. Na filtraci jsme používali několik druhů filtrů s různými velikostmi porů. Výsledek byl pokaždé stejný, proto jsme nemohli ověřit jaký typ filtru je nejvhodnější viz níže.

### 3. 6. 2 Diskuze výsledků

Po analýze vzorků vytvořených z dřevotřísky i z buničiny s použitím jednoho či druhého rozpouštědla jsme dospěli vždy ke stejnému závěru. Bohužel, výše popsanou přípravou vzorků napodobující požární matrice jsme již tak značně naředěný standard (viz. výše), naředili rozpouštědlem ještě více (100 krát) a tím jsme se dostali pod koncentrační hranici měřitelnosti. Ve výsledném chromatogramu, vždy velice vystoupili píky připadající matici v případě dřevotřísky a v případě buničiny už samotné rozpouštědlo zastínilo hledané analyty. Proto se z této části úkolu nedá udělat žádný objektivní závěr, které rozpouštědlo, popřípadě jejich směs je nejvhodnější pro přípravu extraktu. Pro potvrzení toho, že vzorek byl již velice zředěný jsme provedli ještě jednu analýzu na obou přístrojích a to s nově připraveným vzorkem. Tato analýza je popsána v následujících kapitolách.

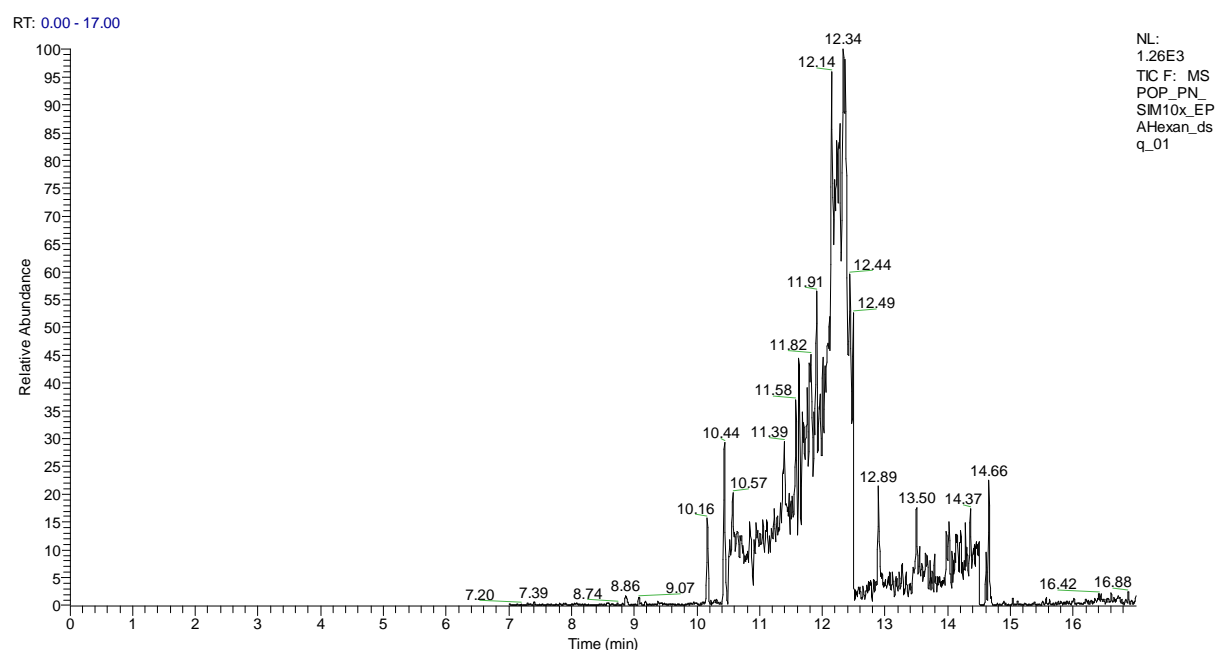
### 3. 6. 3 Příprava vzorku – ověření

Jak již bylo řečeno pokusili jsme se připravit vzorek, kterým by jsme si ověřili, že při výše zmíněných extrakcích jsme se pohybovali pod hranicí měřitelnosti. Vzorek jsme připravili do 2 ml vialky, v které byla vložena speciální vložka pro malé množství v našem případě 300  $\mu$ l. Do této vložky jsem dal 10  $\mu$ l standardu a přidal 90  $\mu$ l rozpouštědla (hexanu). To znamená pouze 9 x rozředěný standard. S takto rozředěným vzorkem jsme potom provedli analýzu na obou přístrojích, kdy jsme se drželi stejného množství nástřiku (1  $\mu$ l).

### 3. 6. 4 Interpretace výsledků

#### 3. 6. 4. 1 GC –MS (Kvad.)

Výsledky analýzy z přístroje GC – MS jsou znázorněny na obrázku č. 41. Na chromatogramu je patrné, že především od 10,5 minuty do 14,5 minuty je z kolony eluováno značné množství nečistot, především z rozpouštědla. Přesto je v chromatogramu možno analyzovat 7 kongenerů PCDD/F. Ostatní jsou velice špatně rozlišené oproti pozadí.

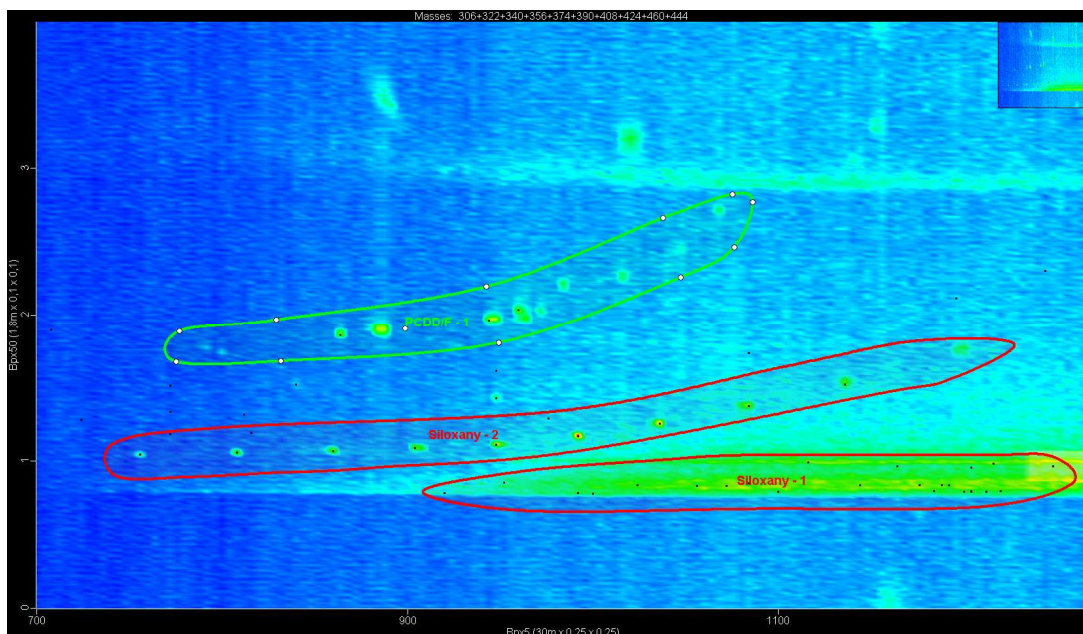


Obrázek č. 41: Chromatogram vzorku (GC – MS Kvad.)

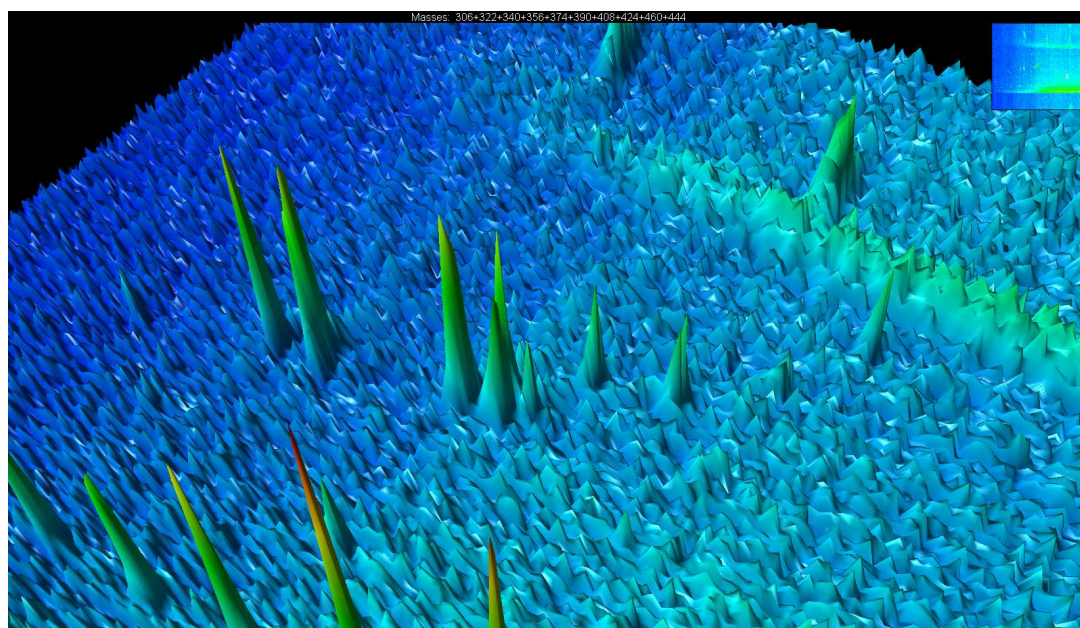
#### 3. 6. 4. 2 GC x GC TOFMS

Výsledky v případě přístroje Pegasus jsou o něco lepší. Podařilo se analyzovat 10 kongenerů (obr. č. 42). Hlavním rozdílem, který je patrný z 3D chromatogramu je výrazně lepší oddělení

signálu od šumu (obr. č. 43). Na chromatogramu je ovšem patrné, jak se zvýšilo znečištění (světlejší pozadí) vlivem rozpouštědla v nastříkovaném vzorku v porovnání s chromatogramem čistého standardu.



**Obrázek č. 42: Chromatogram vzorku (GC x GC TOFMS)**



**Obrázek č. 43: Detail chromatogramu, analyty PCDD/F (GC x GC TOFMS)**

Po analýze vzorku na obou přístrojích, kdy byl standard pouze 9 x naředěný rozpouštědlem je patrné, že při pokusech vytvořit reálnou požární matici jsme se dostali za hranice měřitelnosti. Jediné možné řešení tohoto problému je zajistit pro měření koncentrovanější

standard. Na druhou stranu se povedla najít hranice v jaké koncentraci jsme schopni PCDD/F ještě stanovit. Za tuto hranici bych považoval koncentrace námi používaného standardu. Pro měření cílových analytů (PCDD/F), které se například u environmentálních vzorků vyskytují v koncentracích srovnatelných s koncentracemi námi používaného standardu, je nutné, aby se při dalším řešení této problematiky věnovala pozornost především vyřešení složité přípravy vzorku a to zejména v její předkoncentrační fázi jako je přečištění, odstranění interferujících látek atd. (viz. obr. č. 15)

## 4. Závěr

Závěrem lze říci, že za daných podmínek a v rámci možností jsem se během teoretické i praktické části pokusil odpovědět na všechny otázky a cíle, které byly položeny v úvodu.

K možnostem analýzy PCDD a PCDF na obou přístrojích můžeme říci, že oba přístroje umožňují analyzovat čistý standard vybraných kongenerů PCDD/F, takže z tohoto hlediska nelze konstatovat, že by jeden z přístrojů byl lepší, nebo horší než druhý. Z hlediska opakovatelnosti výsledku je na tom jednoznačně lépe systém GC x GC TOFMS u něhož rozdíly mezi jednotlivými měřeními nejsou tak velké. Z hlediska uživatelské vstřícnosti mě více nadchla a oslovila práce s přístrojem GC x GC TOFMS. Výsledky analýzy jsou přehledně uspořádány v tabulce a chromatogramy jsou graficky velmi efektivní, a zároveň přehledné a jasné. Nehledě na možnost opětovně vyhodnotit analýzu s jinými vyhodnocovacími podmínkami. Zároveň je ale obsluha tohoto přístroje více náročná na znalosti analytika v oblasti softwaru. Jinak jsou oba systémy založeny na plynové chromatografii. Z toho plyne, že hardwarová obsluha přístrojů je podobná.

K otázce možného využití SPME vláken se dá říci, že metoda je skutečně jednoduchá a časově nenáročná, což je její značná výhoda. Ovšem mé pokusy použití vláken k analýze PCDD/F prokázaly, že tato metoda je při daných koncentracích nevhodná. V případě PCDD/F se jedná o vysokovroucí sloučeniny a je otázkou, zda je metoda SPME pro tyto netěkavé látky vhodná. Při zkouškách všech vláken se podařilo zachytit pouze nejnižší vroucí 2,3,7,8 - TCDD, který byl ještě v pozadí chromatogramu identifikovatelný. Mezi jednotlivými vlákny byly nepatrné rozdíly. Zároveň byla vlákna vyzkoušena na obou přístrojích prakticky se stejným výsledkem a lze říci, že za daných podmínek jsou pro analýzu polychlorovaných dibenzo-p-dioxinu a dibenzofuranů zkoušená vlákna nevhodná, ovšem samotná metoda SPME má velký potenciál využitelnosti pro své nepopíratelné výhody, zejména pro těkavější analyty (zjišťování akcelarantů ve vzorcích z požářiště). Jako opatření pro naprosté vyloučení SPME vláken pro analýzu PCDD/F bych navrhl jednotlivé analýzy zopakovat s koncentrovanějším standardem. Popřípadě vyzkoušet jinou matici než byla použitá dřevotříska. Bylo by ovšem vhodné snažit se co nejvíce přiblížit k reálné matici vzorku z požářiště.



K úkolu najít vhodná rozpouštědla a techniky extrakce PCDD a PCDF z matic simulujících požární vzorky jsem vytvořil dvě matrice. K následné extrakci poté použil dva druhy rozpouštědel. Bohužel, výše popsanou přípravou vzorků napodobující požární matrice jsme již tak značně naředěný standard, naředili rozpouštědlem ještě více (100 krát) a tím jsme se dostali pod koncentrační hranici měřitelnosti. Ve výsledném chromatogramu, vždy velice vystoupili píky připadající matici v případě dřevotřísky a v případě buničiny už samotné rozpouštědlo zastínilo hledané analyty. Proto se z této části úkolu nedá udělat žádný objektivní závěr, které rozpouštědlo, popřípadě jejich směs je nejvhodnější pro přípravu extraktu. Pro potvrzení toho, že vzorek byl již velice zředěný jsme provedli ještě jednu analýzu na obou přístrojích a to s nově připraveným vzorkem. Po analýze vzorku na obou přístrojích, kdy byl standard pouze 9 x naředěný rozpouštědlem bylo patrné, že při pokusech vytvořit reálnou požární matici jsme se dostali za hranice měřitelnosti. Jediné možné řešení tohoto problému je zajistit pro měření koncentrovanější standard PCDD/F. Na druhou stranu se povedla najít hranice v jaké koncentraci jsme schopni PCDD/F ještě stanovit. Za tuto hranici bych považoval koncentrace používaného standardu. Pro měření cílových analytů (PCDD/F), které se například u environmentálních vzorků vyskytují v koncentracích srovnatelných s koncentracemi námi používaného standardu je nutné, aby se při dalším řešení této problematiky věnovala pozornost především vyřešení složité přípravy vzorku a to zejména v její předkoncentrační fázi, jako je přečištění, odstranění interferujících látek atd.

Pro další postup v analýze organických zplodin vznikajících v důsledku požáru je třeba stanovit postupy GC – MS analýzy zbývajících organických zplodin, za pomoci vhodných standardů. Rád bych v dalším řešení této problematiky pokračoval formou disertační práce jejíž cíle by byly následující:

- kvalitativně a kvantitativně stanovovat obsah potenciálně nebezpečných složek (anorganické a organické povahy) ve spalinách z hoření polymerních materiálů za definovaných podmínek ve fyzikálním požárním modelu
- verifikovat SOP chemických analýz pomocí technik FTIR a GC-MS
- ověřit vliv zkuš. podmínek (fází požárů) na generaci množství potenciálních toxikantů
- navrhnout nový matematický model pro odhad celkové toxické vydatnosti s příspěvkem od potencionálních toxikantů
- ověření výsledků v laboratorním měřítku na reálných požárech a navrhnout potřebné korekční koeficienty

## Seznam použité literatury

- [1] BORDAJANDI, L.R., et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography in the screening of persistent organohalogenated pollutants in environmental samples. *Journal of chromatography A*. 2008, 1186, s. 312-324.
- [2] DVOŘÁK, Otto; CHARVÁTOVÁ, Vlasta; RŮŽIČKA, Milan. *Nebezpečí toxicity zplodin hoření materiálů*. Vyd. 1. Praha : TÚPO, 2007. 87 s. ISBN 978-80-86640-92-1.
- [3] FIEDLER, H. Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data : Task 2 – Environmental Levels. *Report produced for European Commission DG Environment UK Department of the Environment, Transport and the Regions (DETR)* [online]. 1999, [cit. 2010-03-20]. Dostupný z WWW: <<http://ec.europa.eu/environment/dioxin/pdf/task2.pdf>>.
- [4] FISHMAN, Vyacheslav N.; MARTIN, Gregory D.; LAMPARSKI, Lester L. Comparison of Series 5 gas chromatography column performances from a variety of manufacturers for separation of chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans using high-resolution mass spectrometry. *Journal of chromatography A*. 2004, 1057, s. 151-161.
- [5] *Gas chromatography* [online]. 2002 [cit. 2010-04-11]. Sheffield Hallam University. Dostupné z WWW: <<http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/chrom/gaschrm.htm>>.
- [6] DVOŘÁK, Otto; HAJŠLOVÁ, Jana; a kolektiv. Dílčí výzkumný úkol č.4: Instrumentální fyzikální a chemické metody k identifikaci akcelerantů a toxikantů na požářišti.. *Výzkumný projekt č. VD20062010A07 Zjišťování příčin vzniku požárů a hodnocení nebezpečných účinků požárů na osoby, majetek a životní prostředí*. Praha, Technický ústav požární ochrany. 2009, 40 s.

- [7] HASHIMOTO, Shunji, et al. Quantification of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans by direct injection of sample extract into the comprehensive multidimensional gas chromatograph/high-resolution time-of-flight mass spectrometer. *Journal of chromatography A*. 2008, 1178, s. 187-198.
- [8] KIM, Eun-Jung; OH, Jeong-Eun; CHANG, Yoon-Seok. Effects of forest fire on the level and distribution of PCDDyFs and PAHs in soil. *The Science of the Total Environment*. 2003, 311, s. 177-189.
- [9] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. Vyd. 2., upravené a doplněné. Ostrava : Pavel Klouda, 2003. 132 s. ISBN 80-86369-07-2.
- [10] KRYKORKOVÁ, Jana; ČAPOUN, Tomáš. Příspěvek využití techniky SPME při analýze těkavých organických látek metodou GC/MS. 2009, s. 1-16.
- [11] OPEKAR, František, et al. *Základní analytická chemie*. Vyd. 1. Praha: Karolinum, 2005. 202 s. ISBN 80-246-0553-8.
- [12] *Pedagogická fakulta MU Brno* [online]. 2007 [cit. 2010-04-18]. Pedagogická fakulta Masarykovy univerzity. Dostupné z WWW: <[http://www.ped.muni.cz/wchem/sm/hc/labtech-old/soubory/operace/separacni\\_metody/extrakce.pdf](http://www.ped.muni.cz/wchem/sm/hc/labtech-old/soubory/operace/separacni_metody/extrakce.pdf)>.
- [13] SEBRÁNEK, Miloslav. Dioxiny a furany. *Odpadové fórum*. 5/2003, 5, s. 10-11.
- [14] SINGH, Shashi Bala; KULSHRESTHA, Gita. Gas chromatographic analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Journal of chromatography A*. 1997, 774, s. 97-109.
- [15] ŠTULÍK, Karel; a kolektiv. *Analytické separační metody*. Vyd. 1. Praha : Karolinum, 2004. 266 s. ISBN 80-246-0852-9.

## Seznam tabulek

Tabulka č. 1	Klasifikace PCDD a PCDF na základě stupně substituce
Tabulka č. 2	Fyzikálně-chemické vlastnosti PCDD a PCDF
Tabulka č. 3	Faktory ekvivalentní toxicity
Tabulka č. 4	Odhad emisních faktorů PCDD/F při hoření různých materiálů
Tabulka č. 5	Použité kolony
Tabulka č. 6	Použitá kolona
Tabulka č. 7	Složení standardu
Tabulka č. 8	Hodnoty optimálního nastavení přístrojů
Tabulka č. 9	Porovnání přístrojů (poměr signálu k šumu)
Tabulka č. 10	Plochy píků GC –MS (Kvad.)
Tabulka č. 11	Opakovatelnost měření GC –MS (Kvad.)
Tabulka č. 12	Plochy píků GC –MS (Kvad.)
Tabulka č. 13	Opakovatelnost měření GC x GC TOFMS
Tabulka č. 14	Přehled vláken
Tabulka č. 15	Použitá rozpouštědla

## Seznam obrázků

Obrázek č. 1	Strukturní vzorek PCDD a PCDF
Obrázek č. 2	Schéma plynového chromatografu
Obrázek č. 3	Injektor
Obrázek č. 4	Kapilární kolona
Obrázek č. 5	Blokové schéma hmotnostního spektrometru
Obrázek č.6	Průletový analyzátor (TOF)
Obrázek č. 7	Kvadrupólový analyzátor
Obrázek č. 8	Eluční metoda
Obrázek č. 9	Chromatogram vzorku odebraného z požářiště (TIC)
Obrázek č. 10	Hmotnostní spektrum toluenu
Obrázek č. 11	Porovnání naměřeného hmotnostního spektra s knihovnou
Obrázek č. 12	Chromatogram s vyznačeným píkem a jeho hmotnostní spektrum
Obrázek č. 13	Hmotnostní spektrum 2,3,7,8 - Tetrachlorodibenzo-p-dioxin
Obrázek č. 14	Hmotnostní spektrum 2,3,7,8 - Tetrachlorodibenzofuran
Obrázek č. 15	Znázornění posloupnosti analytických procedur
Obrázek č. 16	Požár skládky pneumatik
Obrázek č. 17	Kouřová vlečka požáru
Obrázek č. 18	Soxhletův extraktor
Obrázek č. 19	System GCxGC
Obrázek č. 20	Hmotnostní analyzátor TOF s reflektorem
Obrázek č. 21	Chromatogram GCxGC-TOFMS analýza ropy (1,246 analytů)
Obrázek č. 22	Pegasus 4D GCxGC-TOFMS (TÚPO místnost 203)
Obrázek č. 23	System GC – MS (TÚPO místnost 202)
Obrázek č. 24	Schéma plynového chromatografu s jednou kolonou
Obrázek č. 25	Schéma hmotnostního spektrometru DSQ II
Obrázek č. 26	Chromatogram GCxMS analýza ropy (678 analytů)
Obrázek č. 27	Mikrostríkačka
Obrázek č. 28	Chromatogram standardu (GC – MS Kvad.)
Obrázek č. 29	2D chromatogram standardu (GC x GC TOFMS)
Obrázek č. 30	3D chromatogram standardu (GC x GC TOFMS)
Obrázek č. 31	3D chromatogram standardu detail (GC x GC TOFMS)
Obrázek č. 32	Držák na SPME vlákna s vláknem

Obrázek č. 33	SPME vlákna s barevným označením
Obrázek č. 34	Dřevotříska
Obrázek č. 35	Vzorek ve vialce
Obrázek č. 36	Extrakce/desorpce vzorku
Obrázek č. 37	Sorbování vlákna
Obrázek č. 38	Pícka na sorbování vlákna
Obrázek č. 39	Ultrazvuková lázeň
Obrázek č. 40	Vialka 2 ml
Obrázek č. 41	Chromatogram vzorku (GC – MS Kvad.)
Obrázek č. 42	Chromatogram vzorku (GC x GC TOFMS)
Obrázek č. 43	Detail chromatogramu, analyty PCDD/F (GC x GC TOFMS)