

D. t. Vladimír Kusý, VÚHU
Jaroslav Kusý, VÚHU

Plynová chromatografie a její využití v SHD

Úvod

Plynová chromatografie se stala v průběhu posledních dvou desetiletí jednou z nejrozšířenějších analytických metod. Důvodem pro její rychlé pronikání do praxe nejrůznějších průmyslových odvětví i řady vědních oborů, je dáno jejím rozsahem použití i pracovními možnostmi. Plynovou chromatografií lze analyzovat nejen plyny, ale i všechny látky, které lze definovaným způsobem převést v páry, ať již jde o kapaliny nebo tuhé látky. Je velmi citlivou a rychlou metodou s vysokou separační účinností, která dovoluje pracovat s nanogramovým i pikogramovým množstvím vzorku. Vedle hlavního použití jako analytické metody při kontrole surovin, produktů a výrobních procesů v chemických, potravinářských, farmaceutických a v řadě dalších průmyslových odvětví, uplatňuje se stále více nejen v různých chemických disciplínách, ale i v biologii, lékařství a podobně. V poslední době se stává důležitým pomocníkem při řešení otázek souvisejících s ochranou životního prostředí a lidského zdraví.

Plynová chromatografie je fyzikálně-chemická metoda separace látek ze směsí, kterou se izolují a částečně popisují oddělené látky. K dělení složek, založenému na jejich distribuci mezi dvě heterogenní fáze, dochází v chromatografické koloně. Látky z kolony postupně eluují podle rozdělovacích konstant a vstupují do detektoru. Tam se registrují jako série signálů odpovídajících koncentraci látky a rychlosti eluce. Signály detektoru jsou využívány pro kvantitativní i kvalitativní analytické údaje.

Nejmodernější chromatografické přístroje jsou vybavovány počítačem, který ovládá jednotlivé funkční prvky přístro-

je a hodnotí kvantitativní i kvalitativní údaje s vysokou přesností a reprodukovatelností. Pro náročnější rozborů jsou plynové chromatografy doplňovány řadou separačních kolon, dosahujících až 500 tisíc pater a selektivními detektory s extrémně vysokou citlivostí pro dané komponenty. Komerčně dodávané přístrojové kombinace, jako jsou plynová chromatografie a hmotová spektroskopie /GC/MS/, nebo plynová chromatografie a infračervená či ultrafialová spektrofotometrie /GC/IR-GC/UV/, dovolují vysoce náročné identifikace i stopových sloučenin.

Možnost aplikace plynové chromatografie v SHD

V hornictví oproti jiným odvětvím je dosud plynová chromatografie relativně málo využívána. Je to dáno samozřejmě nejen specifíčkou technologie, ale též skladbou surovin a produktů. Přesto se lze domnívat, že plynová chromatografie najde i v tomto oboru vysokého uplatnění, jak tomu nasvědčuje již řada realizovaných prací. S dosavadním omezením využitelnosti chromatografie v SHD souvisí zřejmě i nedostatečné aparaturní vybavení ve Výzkumném ústavu pro hnědé uhlí.

Oblasti, ve kterých může plynová chromatografie poskytnout cenné údaje, lze zhruba rozdělit na tři zájmové sféry :

- 1/ těžba hnědého uhlí
- 2/ pracovní prostředí a bezpečnost práce v hlubinných dolech a lomech
- 3/ rekultivace a životní prostředí

V dalším bude stručně hovořeno o některých provedených, rozpracovaných i předpokládaných úkolech v oboru plynové chromatografie pro uvedené zájmové oblasti báňského průmyslu.

Težba hnědého uhlí

V této oblasti, podobně jako i v dalších, bylo a je využíváno plynové chromatografie různými způsoby. Tak např. v souvislosti se stanovením kritérií pro zařazování hlubinných dolů z hlediska výskytu plynů byl plynovou chromatografií rozlišen v důlních větrech primární metan od sekundárního. Chromatografickou metodou bylo prokázáno, že sekundární metan /vznikající při zápaře či hoření uhlí/ oproti primárním je doprovázen vedle stopových koncentrací etanu, propanu či butanů také etylenem, propylenem a buteny. Aplikací této metody na základě laboratorních zkoušek samovznícení uhlí a řady ověřovacích rozborů v provozních podmínkách, byla naznačena reálnost vyhledávání skrytých ohnisek zápar /1/. S tím souvisí i využití plynové chromatografie při stanovení sklonu uhlí k samovznícení /2, 3/, přičemž z měnicích se poměrů koncentrací řady permanentních a uhlovodíkových plynů lze určit budoucí zápary či ohně. Uvedená metoda nebo její aplikace je využívána i v zahraničí /SSSR, Japonsko, USA/.

Poznatků lze použít jak v hlubinných tak i v povrchových dolech. Na základě výzkumu složení produktů samovolné oxidace uhlí a vzniku uhlovodíkových plynů, hromadících se v podzemních dutinách, byla navržena metoda vyhledávání podpovrchových dutin v uhelné sloji /4/. Principem metody je stanovení stopových koncentrací uhlovodíkových plynů, difundujících z dutin nadložní substancí /5/. Na povrchu v požadovaných místech jsou sondami zapuštěnými asi 40 cm do země a rozmístěnými ve vhodných vzdálenostech od sebe, nasávány plyny z nadložní substance. Uhlovodíkové plyny difundující k povrchu, jsou koncentrovány a dále analyzovány plynovou chromatografií. Ze složení směsí uhlovodíků, stanovených na jednotlivých odběrových místech, lze pak sestavit graf, znázorňující změny ve složení difundujících plynů v závislosti na vzdálenosti od dutiny a tím určit její polohu. Metoda je použitelná i při určování závalových polí, což bylo aplikováno i v provozním měřítku /viz obrázky č. 1 a 2/. Je zřejmé, že

získaných poznatků /za předpokladu vhodného přístrojového vybavení/ lze použít nejen při vyhledávání starých důlních chodeb, ale i při zjišťování jejich stavu ještě před otevřením s ohledem na samovznícení. Další výzkum v této problematice je zaměřen na stanovení závislosti koncentrace difundujících plynů na výšce nadložní vrstvy. Podle dosavadních výsledků lze předpokládat možnost určení dutiny s výškou nadloží až 50 m. Uvedené rozборы mohou zajišťovat plynulost těžby a umožnit včasná opatření k omezení exhalací v hlubokých lomech a snížit riziko práce v hlubinných dolech.

Na samovznícení uhlí může mít vliv i důlní voda používaná při hašení důlních požárů. Bylo zjištěno /6/, že důlní vody obsahují vedle stopové koncentrace etanolu /z biologických pochodů/ též aldehydy, vznikající oxidací nenasycených uhlovodíků. Chromatografickým rozбором plynů při modelových zkouškách samovznícení uhlí bylo ověřeno, že stopový obsah snadno oxidovatelných organických sloučenin /aldehydů/, obsažených ve vodách povrchových dolů, může tvořit budoucí ohniska zápar a tím nepříznivě ovlivnit hasicí účinky vody.

V zimních měsících při teplotách ovzduší pod -5°C dochází k namrzání uhlí na gumové dopravní pásy, stěny vagonů a k jiným nežádoucím jevům, které ztěžují těžbu uhlí. Chromatografickým rozбором zahraničních přípravků proti namrzání uhlí bylo stanoveno složení aktivních komponent a tím i vlastností daných medií /7, 8/. Na základě získaných poznatků byl navržen a laboratorně odzkoušen přípravek vhodných vlastností z tuzemských surovin /9/.

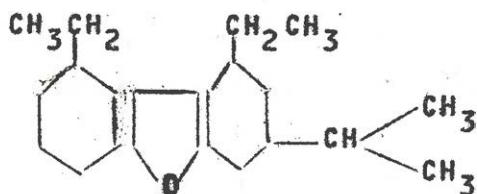
Náročné pracovní podmínky při těžbě uhlí, kterým jsou vystaveny různé stroje a zařízení, mohou nepříznivě ovlivnit i stopové obsahy složek s určitou předpokládanou agresivitou vůči řadě materiálů. Chromatografickým rozбором ovzduší v jednotlivých provozech lze tyto látky identifikovat a volit vhodná opatření ke snížení koroze a poruchovosti důlních zařízení.

2/ Pracovní prostředí a bezpečnost práce v hlubinných a povrchových dolech

O možnosti určování ohnisek zápar a ohňů v hlubinných dolech ze složení plynů v exponovaných místech a tím snížení rizikovosti těžby a zvýšení bezpečnosti práce bylo již hovořeno.

S výstavbou velkolomů, které v blízké budoucnosti dosáhnou až 300 m hloubky, vyvstává problém hromadění emisí a jejich ovětrávání. V ovzduší povrchových lomů byly nalezeny vedle prachu a SO_2 i nenasycené uhlovodíky. Vlivem rozdílných fyzikálních i chemických vlastností se tyto látky /proti původnímu předpokladu/ nestejněměrně hromadí nejen podle výšky, ale i podle tvarů lomových řezů. Na základě dlouhodobého analytického sledování byl vysloven předpoklad jejich rozvrstvování a přirozeného ovětrávání v závislosti na povětrnostních podmínkách /10/. Výsledků bude použito při vypracování technologie ovětrávání lomů.

S ohledem na předpokládanou přítomnost polyjaderných aromatických uhlovodíků v produktech samovolného hoření hnědého uhlí byly při modelových pokusech analyticky sledovány vzniklé spaliny. V dehtovitých podílech, vznikajících při hoření hnědého uhlí /zápary/ byla identifikována jedna z hlavních komponent jako di-etyl-isopropyl-oktahydrodibenzofuran pravděpodobného strukturního vzorce :



Mimo tuto sloučeninu je složení dehtovitých podílů blízké nízkotepelným dehtům, prakticky bez polyjaderných aromatických uhlovodíků /11/.

V řadě prací se v současné době stanovují pomocí plynové chromatografie či kombinace plynové chromatografie s hmotovou spektroskopií stopové těkavé složky v lidském výdechu, moči a dalších biologických materiálech s diagnostickým zaměřením /12, 13/. Samozřejmě, že není v úmyslu provádět diagnostiku různých onemocnění v podmínkách SHD. Předpokládáme ale, že složení těkavých sloučenin v některých exkretech může poskytnout představu o případné indispozici či alergii daného pracovníka na podmínky pracovního prostředí. Těkavé složky ve výdechu jsou vlastně produktem ustálení rovnováhy mezi látkami rozpuštěnými v krvi a vzduchem v plicích. V takovémto případě je složení výdechu u různých lidí dosti blízké, pokud nedošlo k patologickým změnám organismů /14/. Naproti tomu u zdravého člověka je profil těkavých látek obsažených ve výparech těla /potu/ závislý i na fyzickém a psychickém stavu. Z uvedených důvodů jsme provedli řadu experimentů a sledovali složení těkavých sloučenin ve výdechu a potu. Z dosažených výsledků je reálný předpoklad indikace indispozičních stavů, až alergie a posouzení schopnosti regenerace organismu u pracovníků na exponovaných místech /15/. Pro představu je na obrázcích č.3 až 5 chromatografický záznam těkavých sloučenin v potu kuřáka v době astmatických potíží v závislosti na kouření.

V závěru kapitoly lze konstatovat, že včasným vyhledáváním podpovrchových dutin a ohnisek zápar lze snížit exhalace zejména v hlubokých povrchových dolech. S ohledem na povětrnostní podmínky pak předpokládat rozvrstvení jednotlivých exhalovaných látek a určit alergující složky u daných pracovníků a tím zvýšit plynulost těžby. V době zvýšeného výskytu mlh a inverzních stavů rozlišit zdroje exhalací/emisí/ a preventivním opatřením předcházet zhoršení pracovního prostředí.

3/ Rekultivace a životní prostředí

Při sledování ekologických problémů v závislosti na spalování hnědého uhlí bylo zjištěno, že vedle oxidu siřičitého se významně podílí na poškozování lesních porostů i elektrárenský popílek /16/. Je schopen sorbovat řadu škodlivých složek, jako jsou SO_2 a vícejaderné aromatické uhlovodíky. Oxidace SO_2 na SO_3 , ke které dochází v kouřové vlečce vlivem vlhkosti a katalytických vlastností popílku, zvyšuje toxicitu pevného úletu elektráren pro rostliny. Na rozdíl od plynného SO_2 je v technických možnostech zachycení až 92 % popílku pomocí elektrofiltrů.

Stav lesních porostů v Krušných horách je vzhledem k exhalacím asi nejhorší v celé ČSSR. Přes snahu lesních závodů i rekultivačního oddělení při SHD, nová výsadba nestačí nahradit ztráty. Řada výzkumných prací sleduje chování jednotlivých druhů stromů na škodliviny v ovzduší podle změn složení terpenů, obsažených v silicích stromů /17, 18/. Dosazené výsledky naznačují prospěšnost této cesty, jako např. práce Renwicka /19/, zaměřená konkrétně na sledování závislosti skladby terpenů na množství exhalovaného oxidu siřičitého. Vedle uvedených směrů výzkumů se zdá nadějně sledovat složení těkavých organických látek v metabolitech stromů. V závislosti na znečištění atmosféry a na odolnosti jednotlivých druhů stromů dochází ke změnám složení stromem vydechovaných plynů i ve složení odpařované tj. deficitní vody /20/. V tabulce I jsou některé z komponent plyných metabolitů smrku ztepilého /*Picea excelsa*/ a břízy bělokoré /*Betula verrucosa*/ z oblasti postižené exhalacemi /Litvínov/ a ze zdravého prostředí /Jesenice/. V daném případě je chování břízy nezávislé na prostředí. Podobně i rozbor deficitní vody smrku ztepilého z Litvínova a Jesenice, znázorněného na obrázcích 6 a 7, ukazuje na nežádoucí metabolismus v postižené oblasti. Touto metodou byl též dokázán isopren /základní terpen/ vedle dalších vydechovaných uhlovodíků v plyných

metabolitech topolu černého /*Populus nigra*/ při podzimním žloutnutí listů /obrázek č. 8/. Sledování složení terpenů a metabolitů stromů v závislosti na znečištění ovzduší v jednotlivých oblastech, eventuálně modelování těchto stavů, by mohlo významně pomoci při správném výběru stromových druhů pro zalešňování severočeského kraje.

T a b u l k a I

Srovnání metabolitů z oblasti postižené exhalacemi /Litvínov/ se zdravým prostředím /Jesenice/ u smrku /*Picea excelsa*/ a břízy /*Betula verrucosa*/ - květen 1980.

Hodnoty v objemových ppm

S l o ž k a	Postižený s m r k /Litvínov/	Zdravý s m r k /Jesenice/	B ř í z a	
			/Litvínov/	/Jesenice/
Isobutyraldehyd	0,86	0,01	0,11	0,01
Isopropyl-formiat	0,81	2,28	2,27	2,47
3-Metyl-2-butanon	0,60	0,84	0,75	0,99
2-Pentanon	0,19	0,20	0,32	0,63
1-Propanol	2,00	0,62	0,23	0,34
2-Etyl-1-butanol	1,94	0,09	0,12	0,14

Zvýšený obsah aldehydů a alkoholů v látkách vylučovaných stromem je důkazem nepříznivého průběhu metabolismu a naopak zvýšený obsah esterů svědčí o příznivém prostředí pro látkovou výměnu u stromů.

Z_á_v_ě_r

Na základě uvedeného výčtu lze říci, že plynová chromatografie má velký rozsah využití i v SHD. V mnoha případech může napomáhat nejen při zvyšování bezpečnosti práce a ochraně zdraví zaměstnanců, ale i v ochraně strojního zařízení a plynulosti těžby energeticky důležité suroviny.

Literatura_:

1. V. Hrubý, V. Kusý, J. Charamza; Stanovení kritérií pro zařazování dolů z hlediska požárních plynů.
Zpráva VÚHU, 1973
2. V. Včelák : Sledování stupně oxidace hnědých uhlí.
Dílčí zpráva ÚVP Běchovice, 1974
3. J. Tashiro, M. Kono: Poměr alkanů jako indikátor postupu samovolného hoření uhlí.
J. Min. Metallurg. Inst. Japan 95,
1979, č. 1100, str. 727 - 731
4. Přihláška čsl. patentu č. 8859-80
5. J. Kusý : Možnost určování polohy dutin z rozdílné koncentrace plynů difundujících uhelnou slojí.
Dílčí zpráva VÚHU, leden 1981
6. V. Kusý : Vliv znečištění vod povrchových dolů na životní a pracovní prostředí.
Dílčí zpráva VÚHU, 1977
7. V. Kusý : Rozbor protinámrazové kapaliny z NDR - Biokanu.
Dílčí zpráva VÚHU, 1979
8. V. Kusý : Rozbor protinámrazového prostředku firmy Nalco.
Dílčí zpráva VÚHU, 1979

9. Přihláška čsl. patentu č. 6840-79
10. Zd. Weber : Výzkum metod použitelných k zjišťování šíření plyných a pevných exhalátů.
Dílčí zpráva VÚHU, 1977
11. V. Kusý, V. Hrubý: Rozbor vysokovroucích podílů emisí zápar a ohňů hnědého uhlí.
Staub-Reinhaltung der Luft 39 / 1979/
str. 363 - 367
12. E. Zlatkis, M.A. Lichtenstein, A. Tishbee :
Chromatographia 6 /1973/ 67 - 70
13. E. Jellum : J. Chromatog. 143 /1977/ 427-462
14. E. Zlatkis : Pokroky a využití chromatografie
4. Mezinárodní symposium, Bratislava
1973
15. V. Kusý : Plynově chromatografické stanovení těkavých organických sloučenin v lidských metabolitech v závislosti na zdravotním stavu a vlivu pracovního prostředí.
Dílčí zpráva VÚHU, 1980
16. V. Kusý, V. Hrubý: Ekologické problémy při spalování uhlí.
Chem. průmysl 26 /1976/, str. 303-304
17. O. Mauer, E. Pilátová, K. Tesařík :
K problematice volatilních inhibitorů při výrobě živných kůrových substrátů.
Lesnictví - ročník 26 /LIII/ Praha
1980
18. J. Čermák, M. Penka, K. Tesařík :
Vliv způsobu zpracování vzorků terpenů na změny jejich složení na příkladě pryskyřice ze semen Abies alba Mill.
Acta Universitatis Agricultura, Brno se-

rie C 47, 1978, 1-4 : 3-15

19. J. A. A. Renwick, Juliana Potter :

Effects of Sulfur Dioxide on Volatile
Terpene Emission from Balsam Fir.
Journal of the Air Pollution Control
Association, Volume 31, No. 1, str. 65
-66

20. V. Kusý, J. Kusý : Plynově chromatografická analýza meta-
bolitů stromů poškozených exhalacemi,
Collect.

Czechoslow. chem. Commun. - v tisku

Legendy k obrázkům :

Obrázek č. 1.

Situační mapa míst odběru vzorků závalového pole na VMC 1 ve dnech 25. a 27. 5. 1981, označená 1 až 12 a 17. 6. 1981 označená 1 až 10. Vzdálenost odběrových míst je 20 m.

Obrázek č. 2.

Graf koncentrace etylenu z jednotlivých míst a zakreslení stupně zapaření ze vzájemných poměrů a koncentrací uhlovodíků závalového pole na VMC 1 dne 25. a 27. 5. 1981 a dne 17. 6. 1981.

Obrázek č. 3.

Chromatografické spektrum potu osoby při astmatických potížích /první den/. Složka 1 charakteristická pro astma bronchiale.

Obrázek č. 4.

Chromatografické spektrum téže osoby po 16-ti hodinové přestávce kouření /třetí den/. Složka 1 snižená.

Obrázek č. 5.

Chromatografické spektrum po opětném kouření /čtvrtý den/ a složka 1 znovu zvýšená.

Chromatografické spektrum výdechu obsahovalo složku 1 různě se zvyšující od 1 do 4 dne.

Obrázek č. 6.

Chromatogram těkavých organických látek rozpuštěných na vylučované vodě. Smrk ztepilý /*picea excelsa*/ - Litvinov.

Složka 1 a 2 neznámé	3 - isobutyraldehyd
4 - isopropylformiat	5 - 2-butanon
6 - 3-metyl-2-butanon	7 - 2-pentanon
8 - 1-propanol	

Obrázek č. 7.

Chromatogram těkavých organických látek ve vylučované vodě. Smrk ztepilý /*Picea excelsa*/ - Jesenice /označení složek shodně s obrázkem č. 5/.

Obrázek č. 8.

Chromatogram uhlovodíků vydechovaných topolem černým /*Populus nigra*/.

Složka :	1 - metan	2 - etylen	3 - etan
	4 - propylen	5 - propan	6 - isobutan
	7 - buten-1	8 - n-butan	9 - isopren

983.000

Obr. č. 1

200

P.D. 303

400

Velko:om
Maxim Gorkij

5. 6. 1981

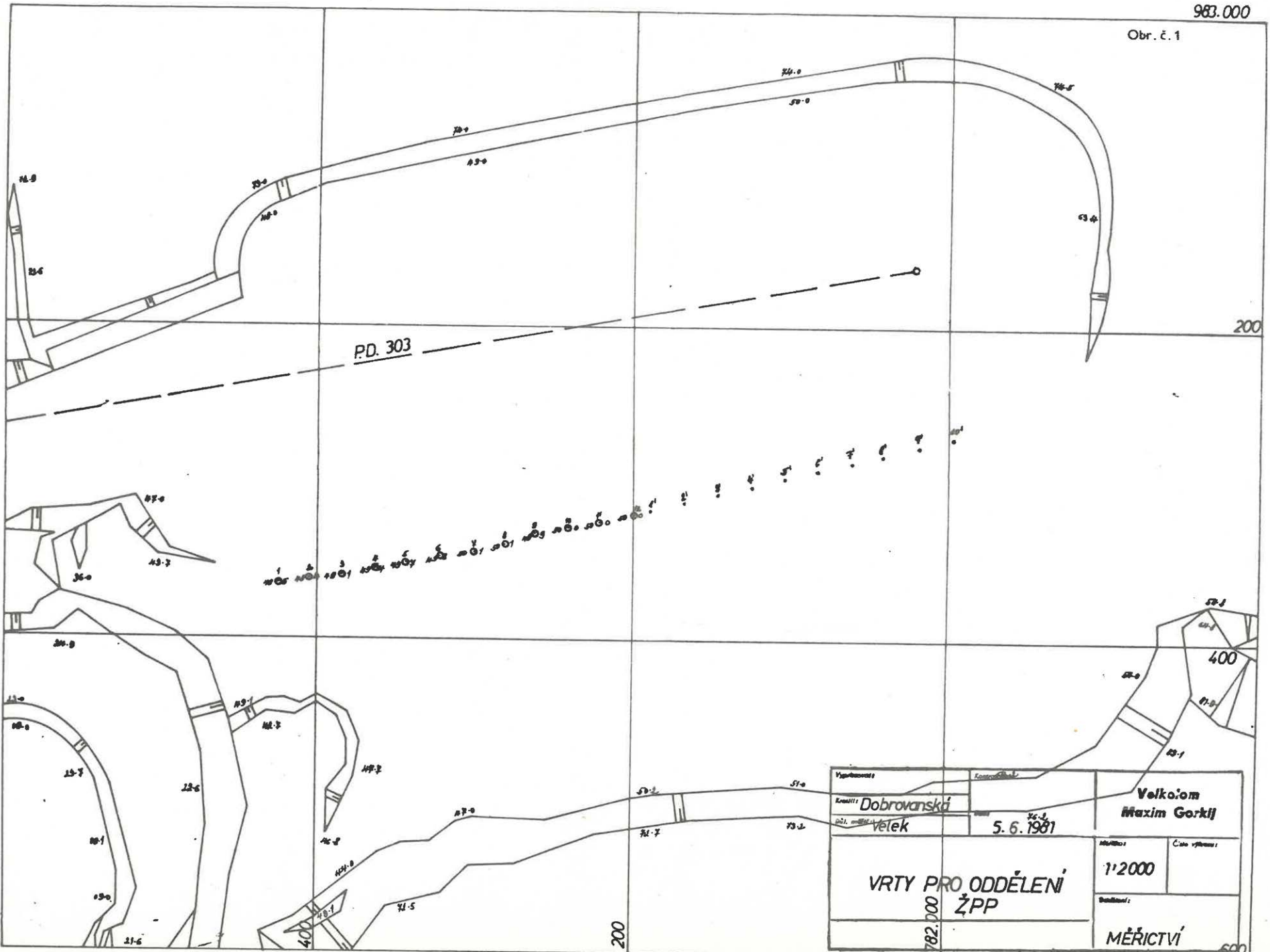
VRTY PRO ODDĚLENÍ
ŽPP

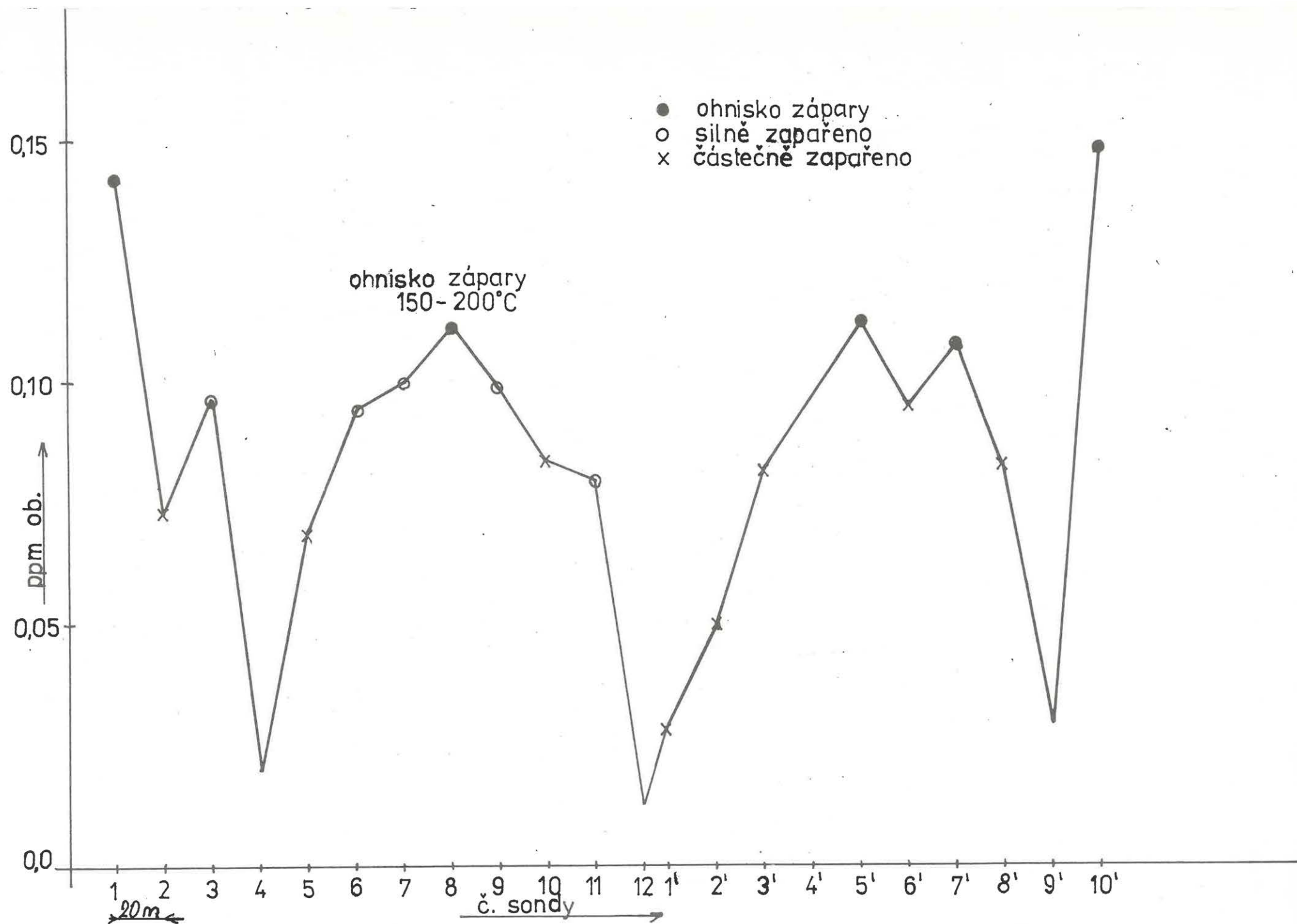
1:2000

MĚŘICTVÍ

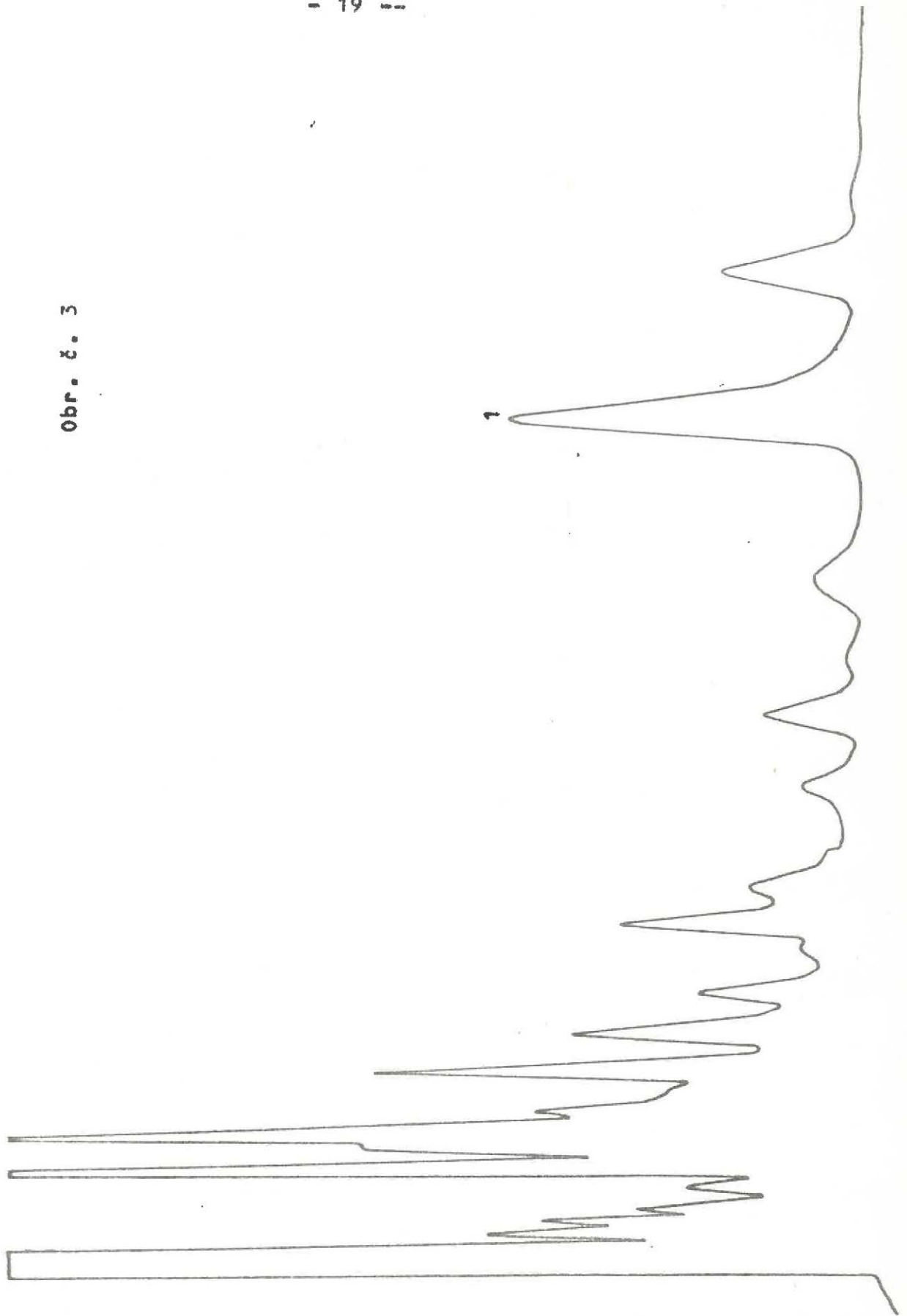
782.600

200

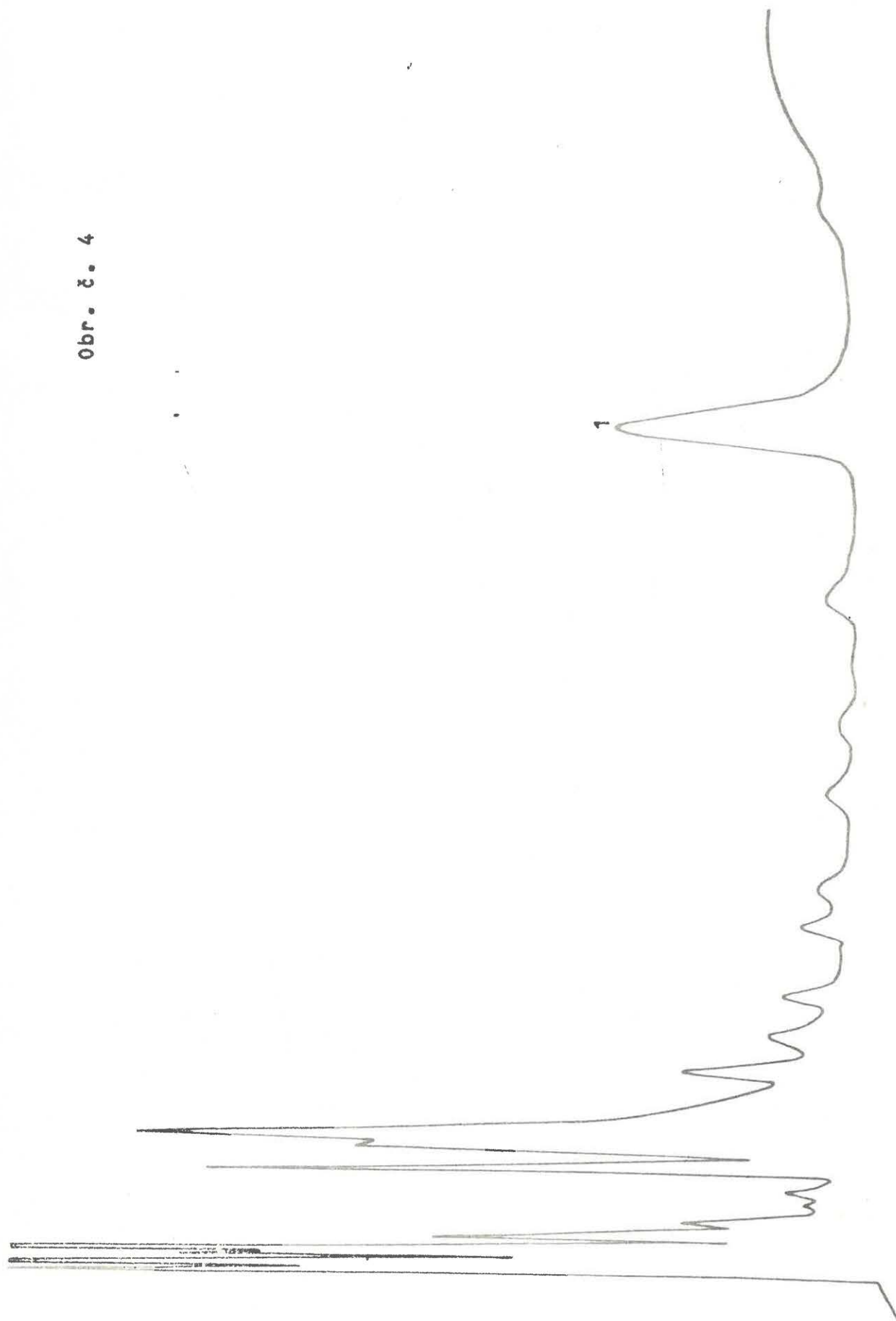




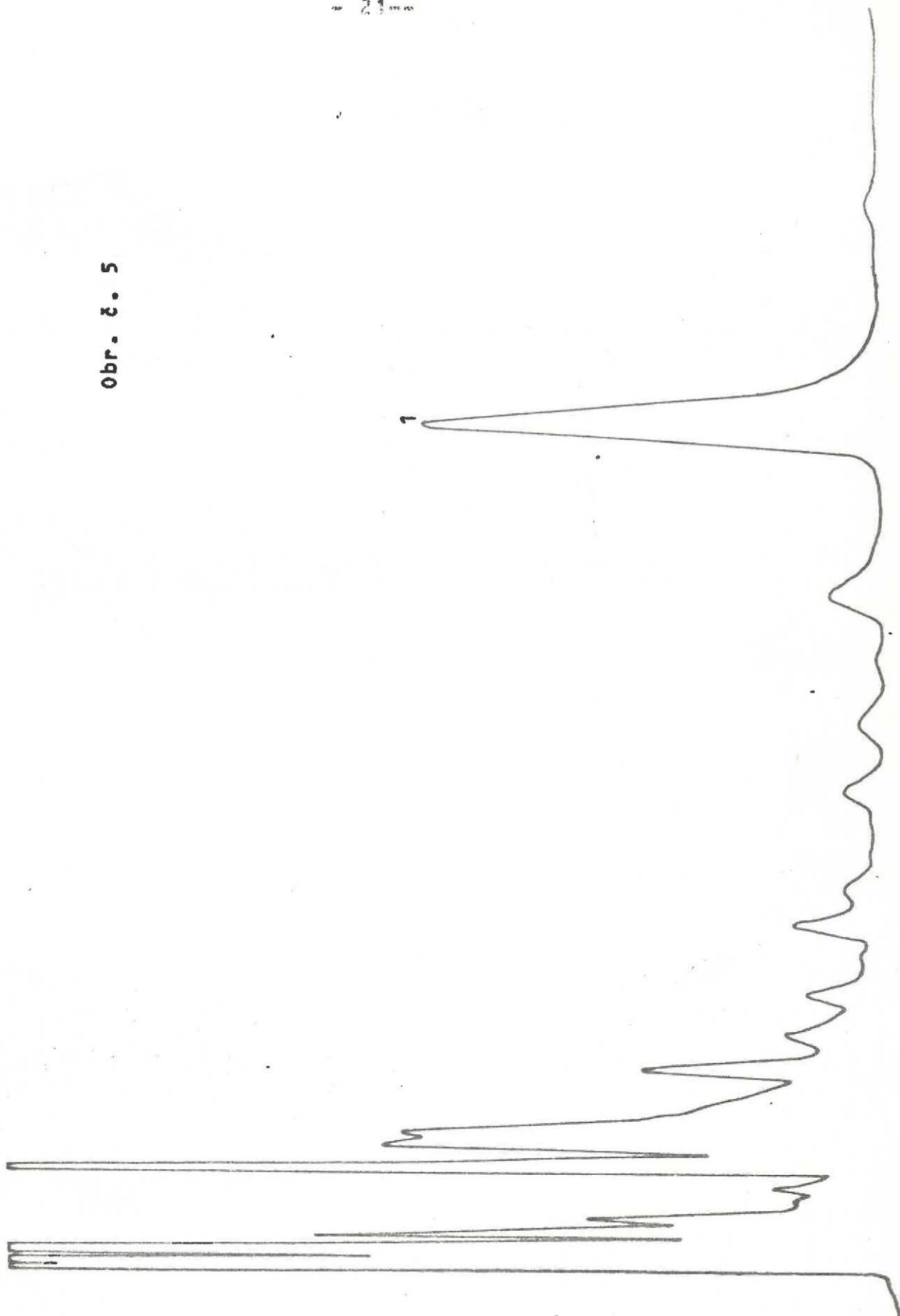
Obr. č. 3



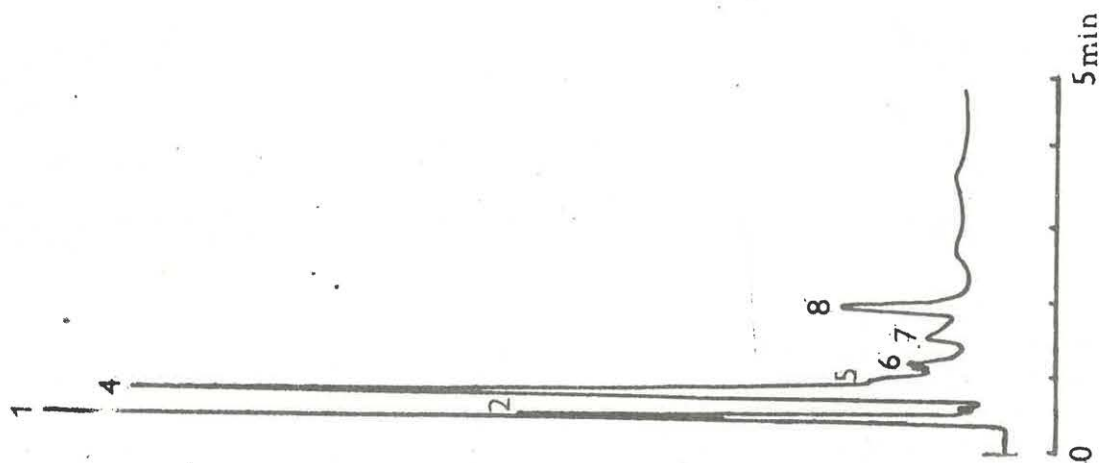
obr. č. 4



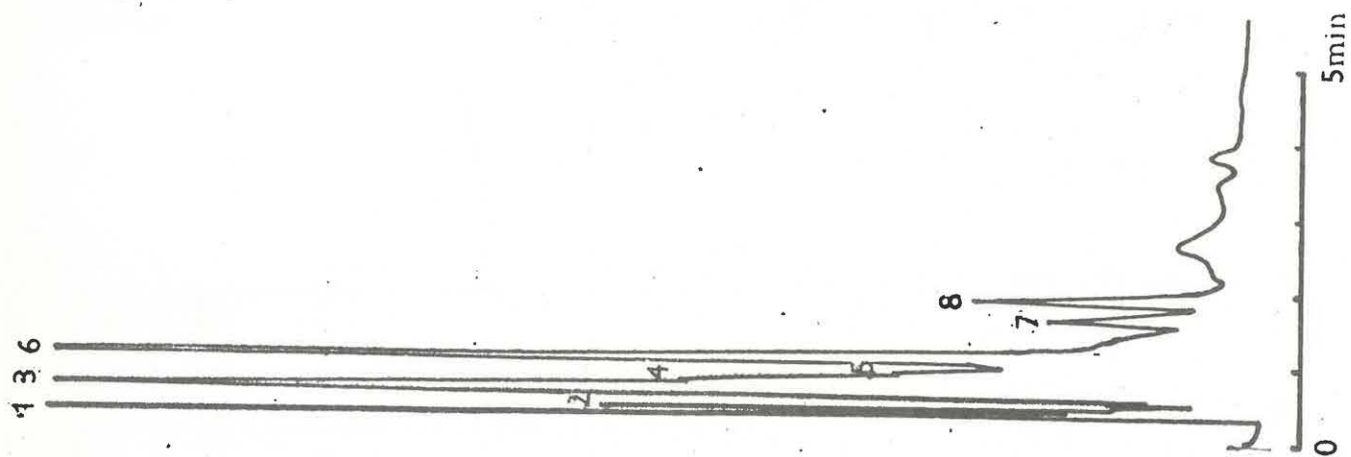
obr. č. 5



obr. č. 7



obr. č. 6



obr. 8: 8

