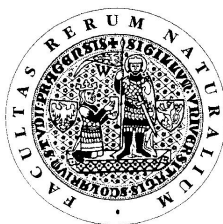


UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Tomáš Vrzal

STANOVENÍ VYBRANÝCH CHROMATOGRAFICKÝCH A
TERMODYNAMICKÝCH PARAMETRŮ
PERFLUOROVANÝCH ORGANICKÝCH KYSELIN
METODOU PLYNOVÉ CHROMATOGRAFIE

Determination of selected chromatographic and
thermodynamic parameters of perfluorinated organic acids by
gas chromatography

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Radomír Čabala, Dr.

Praha 2012

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 20. srpna 2012.

Abstrakt

Chromatografické a termodynamické parametry (specifický retenční objem, distribuční koeficient, standardní molární entalpie, entropie a Gibbsova energie) byly stanoveny pro retenci isobutyl esterů homologické řady perfluorovaných karboxylových kyselin C₆ – C₁₂ na fluorované stacionární fázi Rtx-200MS. Stanovená data ukazují, že distribuce látek mezi stacionární a mobilní fází není řízena entalpií ani entropií, ale oba tyto příspěvky hrají v retenčním mechanismu stejnou roli. Helium a vodík byly během analýz mobilními fázemi. Jejich vliv na termodynamické chování isobutyl esterů PFCAs je víceméně zanedbatelný.

Klíčová slova

perfluorované organické kyseliny, rozdělovací koeficient, sorpční entalpie, sorpční entropie, sorpční Gibbsova energie, plynová chromatografie

Abstract

Chromatographic and thermodynamic parameters (specific retention volume, distribution coefficient, standard molar enthalpy, entropy and Gibbs energy) has been determined for retention of isobutyl esters of homological set of perfluorinated carboxylic acids C₆ – C₁₂ on the fluorinated stationary phase Rtx-200MS. Determined data has shown, that distribution of solutes between stationary and mobile phase is driven neither by the enthalpy nor entropy, but both these contributors play the same role in the retention mechanism. Helium and hydrogen has been used as a mobile phases during analysis. Their influence on thermodynamic behavior of isobutyl esters of PFCAs is insignificant.

Key words

perfluorinated organic acids, distribution coefficient, sorption ethalpy, sorption etnropy, sorptoin Gibbs energy, gas chromatography

Poděkování

Mé poděkování patří zejména mému školiteli RNDr. Radomíru Čabalovi, Dr. za umožnění vypracování této práce, za vstřícnost, ochotu a předané znalosti a zkušenosti. Dále bych chtěl poděkovat zejména mým rodičům a v neposlední řadě mým přátelům za neutuchající podporu, kterou mi projevovali po celou dobu mého bakalářského studia.

Obsah

1	Úvod	7
1.1	Struktura a vlastnosti	8
1.2	Průmyslová výroba PFCAs	9
1.3	Laboratorní způsoby přípravy	10
1.4	Analýza PFCAs	11
2	Teoretický úvod	12
3	Experimentální část	17
3.1	Použité chemikálie	17
3.2	Přístroje	17
3.3	Příprava zásobních roztoků	17
3.4	Derivatizace PFCAs	18
3.5	Podmínky analýzy	18
3.5.1	GC-MS	18
3.5.2	GC-FID	19
3.6.	Výpočty	20
4	Výsledky a diskuze	21
5	Závěr	28

Seznam zkratek a symbolů

PFCA_s – perfluorované karboxylové kyseliny

PFSA – pefluorosulfonová kyselina

FTOH – fluorotelomerní alkoholy

PFHxA – perfluorohexanová kyselina

PFHpA – perfluoroheptanová kyselina

PFOA – perfluorooktanová kyselina

PFNA – perfluorononanová kyselina

PFDA – pefluorodekanová kyselina

PFUnA – perfluoroundekanová kyselina

PFDoA – perfluorododekanová kyselina

V_g – specifický retenční objem [$\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$]

K_D – distribuční koeficient

ΔH° – standardní parciální molární změna entalpie [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]

ΔG° – standardní parciální molární změna Gibbsovy energie [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]

ΔS° – standardní parciální molární změna entropie [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]

t_R – retenční čas [min]

t_M – mrtvý retenční čas [min]

j_{mn} – kompresibilitní faktor

F – průtok nosného plynu [$\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$]

T_c – teplota kolony [K]

w_{sp} – hmotnost stacionární fáze v koloně [g]

R – univerzální plynová konstanta [$8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]

ρ_{sp} – hustota stacionární fáze [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]

k – retenční faktor

β – fázový poměr

1 Úvod

Perfluorované karboxylové kyseliny jsou industriální činností produkované látky, které jsou již od čtyřicátých let dvacátého století využívány pro své povrchově aktivní vlastnosti v mnoha odvětví průmyslu [1]. Patří také mezi často detekované látky v životním prostředí, organismech a v lidském těle. Tyto látky putující v potravním řetězci nacházíme v množství řádově ng/g (ppb) ve velkém množství různých druhů živočichů, především pak ve vodních organismech, po celém světě [2]. Perfluorované karboxylové kyseliny však nejsou jediným fluorovaným kontaminantem životního prostředí. Vedle nich jsou významnými polutanty také perfluorosulfonové kyseliny (PFSA), fluorotelomerní alkoholy (FTOH) a jejich deriváty [3].

Do životního prostředí se PFCAs dostávají zejména cestou odpadních vod [4], buď přímo jako PFCAs nebo prostřednictvím svých prekurzorů. A to ve formě FTOH [5], polyfluoroalkyl fosfátů [6], a perfluorovaných jodidů [7].

Velké množství publikací se věnuje především problematice perfluorooktanové kyseliny (PFOA), což je dáno jejím výrazným výskytem a množstvím v životním prostředí, ve srovnání s ostatními perfluorovanými karboxylovými kyselinami. Tento fakt lze vysvětlit na základě široké oblasti použití jak jejích prekurzorů, tak i samotné PFOA v průmyslu [3].

Cílem této práce je stanovit chromatografické a termodynamické parametry (V_g , K_D , ΔH° , ΔG° a ΔS°) a charakterizovat tak fyzikálně-chemické chování isobutylesterů PFCAs (v homologické řadě $C_6 - C_{12}$) v GC systému. Za použití separační kolony Rtx-200MS (stacionární fáze trifluoropropylmethyl polysiloxan) a helia a vodíku jako mobilních fází.

1.1 Struktura a vlastnosti perfluorovaných karboxylových kyselin

Struktura perfluorovaných karboxylových kyselinin (PFCAs), tak jako u všech ostatních látek, určuje jejich chemické a fyzikálně-chemické vlastnosti, ale i biologické působení a toxikokinetiku. Základní struktura je podobná strukturě nasycených mastných kyselin, avšak atomy vodíku v alifatickém uhlovodíkovém řetězci jsou nahrazeny atomy fluoru ($F-(CF_2)_n-COOH$). To jim propůjčuje jejich charakteristické vlastnosti – lipofóbní charakter, daný polární karboxylovou skupinou a současně hydrofóbní charakter, který molekula získává prostřednictvím nepolárního alkylového řetězce nasyceného atomy fluoru [8]. Perfluorované sloučeniny jsou obecně málo rozpustné ve vodě a organických rozpouštědlech [3].

Pro tyto unikátní vlastnosti PFCAs se hojně využívají v průmyslu jako surfaktanty (povrchově aktivní látky). Používají se jakožto povrchová ochrana papíru, nádob na potraviny, kožených výrobků, koberců, čalounění a textilií [9], ale také při výrobě fluorovaných polymerů [3], jako antistatická přísada ve výrobě elektrických přístrojů [10] a mnoho dalších možností použití.

Během výroby fluorovaných polymerů se využívá vysoké povrchové aktivity perfluorooktanoátu amonného, který zde slouží jako emulgátor pro emulzní polymeraci fluorovaných polymerů. Perfluorooktanoát amonný se kupříkladu používá při výrobě poly(tetrafluoroethylenu), známého především z kuchyňského nádobí pod komerčním názvem Teflon [3].

Další významné vlastnosti PFCAs jsou určeny atomy fluoru v molekule. Díky vysoké elektronegativitě atomu fluoru (3,98) mají PFCAs velmi silnou kovalentní vazbu mezi uhlíkem a fluorem. To jim propůjčuje chemickou i termální stabilitu, proto jsou rezistentní vůči hydrolyze, fotolyze, biodegradaci a metabolickým procesům. Z této odolnosti lze usuzovat a vysvětlit jejich akumulaci v organismech a životním prostředí jako celku [9].

Byly však publikovány články o možnosti dekompozice perfluorooktanové kyseliny vystavením účinků ultrazvuku za vzniku fluoridového aniontu, oxidu uhelnatého a oxidu uhličitého [11], a o způsobu fotochemického rozložení PFCAs s dlouhými řetězci, prostřednictvím peroxodisíranového aniontu ($S_2O_8^{2-}$), za vzniku kratších řetězců PFCAs a rovněž fluoridového aniontu a oxidu uhličitého [12].

Pokud porovnáme teploty tání PFCAs a jejich nefluorovaných uhlovodíkových analogů, zjistíme, že PFCAs mají značně vyšší body tání. A to i přes fakt, že mezimolekulové interakce u PFCAs jsou slabší, než u nasycených mastných kyselin [3]. Teploty varu mají PFCAs výrazně nižší než příslušné mastné kyseliny [13]. Jako příklad lze uvést teploty tání a varu PFOA ($t_f= 55-56^\circ\text{C}$; $t_v=189^\circ\text{C}$ [14]) a oktanové kyseliny ($t_f= 15-17^\circ\text{C}$; $t_v= 237^\circ\text{C}$ [15]).

Co se týče prostorového uspořádání molekul PFCAs, řetězce obsahující 8 a méně atomů uhlíku mají tzv. zig-zag konformaci, řetězce obsahující 8-12 atomů uhlíku mají jak kombinaci zig-zag, tak i heliakální struktury, a perfluorované kyseliny s více než 12 atomy uhlíku tvoří pouze helix [13].

1.2 Průmyslová výroba perfluorovaných karboxylových kyselin

Výroba alkylového řetězce karboxylové kyseliny, nasyceného atomy fluoru se v průmyslovém měřítku souhrnně provádí dvěma metodami:

a) elektrochemickou fluorací, b) telomerizací [10].

ad a)

Elektrochemická fluorace je v podstatě metoda využívající elektrického proudu, kdy se příslušné karboxylové kyseliny, anhydridy kyselin nebo chloridy či fluoridy karboxylových kyselin sytí atomy fluoru za přítomnosti fluorovodíku. Výtěžky reakcí rostou v následující řadě použitých výchozích skupin látek: karboxylové kyseliny < anhydridy karboxylových kyselin < chloridy (fluoridy) karboxylových kyselin. Naopak s rostoucím uhlíkovým řetězcem výchozí látky, výtěžnost reakce klesá.

Nejvyšších výtěžků lze tedy dosáhnout při použití kratších molekul chloridů nebo fluoridů karboxylových kyselin. Z nich po elektrochemické fluorinaci vznikají příslušné perfluorované analogy chloridů (fluoridů) karboxylových kyselin, které jsou hydrolyzou převedeny na kyseliny nebo jejich soli. Hlavními nevýhodami tohoto způsobu výroby perfluorovaných látek je vznik vody a možnost vzniku toxického, ve vodní páře výbušného difluoridu kyslíku. Další nevýhodou je tvorba cyklických perfluoroetherů při použití výchozích látek s šesti a více atomy uhlíku. Zejména vznik perfluoroetherů a dalších vedlejších produktů výrazně snižuje výtěžnost reakce při výrobě PFCAs [3].

ad b)

Druhou metodou průmyslové výroby, obecně fluorovaných a perfluorovaných látek, je telomerizace. Je to proces, při němž telogen reaguje s jedním nebo více taxogeny. Telogenem je perfluoroethyl jodid a taxogen je obvykle nenasycená molekula, zejména tetrafluoroethylen. Produktem je směs telomerů se strukturou $F(CF_2CF_2)_{n+1}I$, kde n je počet uhlíků použitého telogenu. Tyto produkty dále reagují s etylenem radikálovou reakcí, kdy vzniká 1H,1H,2H,2H-perfluoroalkyl jodid se strukturou $F(CF_2CF_2)_{n+1}CH_2CH_2I$. Tento produkt je dále upravován na fluorované karboxylové kyseliny, olefiny, FTOH a jiné produkty. Následnou oxidací lze získat rovněž PFCAs [3].

1.3 Laboratorní způsoby přípravy

Je zde několik možností přípravy PFCAs v laboratoři. Obecně se většinou jedná o oxidační reakce vycházející z příslušných perfluoroalkyl halogenidů. Jedním ze způsobů přípravy je využití silných oxidačních účinků chlorosírové nebo fluorosírové kyseliny na perfluoroalkyl jodid za vzniku příslušné PFCA. Dále je možná oxidace perfluorobromidu Rongalitem a hydrogenuhličitanem sodným v přítomnosti dimethylsulfoxidu na příslušnou sodnou sůl PFCAs. Krom těchto a dalších podobných reakcí lze PFCAs získat reakcí perfluoroalkyl iodidu s methyllithiem a následnou karboxylací s radioaktivně značeným oxidem uhličitým – tím dojde k prodloužení původního řetězce o jeden atom uhlíku [3].

1.4 Analýza perfluorovaných karboxylových kyselin

S vysokou produkcí perfluorovaných látek roste také kontaminace životního prostředí těmito polutanty. To vede ke stále se zvyšující potřebě analýz těchto látek ve složkách životního prostředí, ale také biologických materiálů, jako je sérum, či krevní plazma. Proto jsou neustále vyvíjeny nové metody jejich stanovení. Pro svou vysokou citlivost a selektivitu se hojně využívá analýz pomocí kapalinové chromatografie s hmotnostní a tandemovou hmotnostní detekcí [16-20]. Mnohdy také ve spojení s prekoncentrací na pevné fázi [16]. Jelikož není v každé laboratoři k dispozici takové vybavení, vyvíjejí se i metody založené na jiných metodách. Jedná se například o stanovení pomocí nukleární magnetické resonance [18], za využití kapilární zónové elektroforézy s nepřímou UV detekcí s použitím 2,4-dinitrobenzoové kyseliny jako chromoforu [21], stanovení pomocí kapalinové chromatografie s fluorescenční detekcí, kdy se PFCAs nejprve derivatizují fluorescenčním činidlem 3-bromacetyl-7-methoxy kumarínem [22].

Další rozšířenou metodou stanovení PFCAs je plynová chromatografie, zejména s hmotnostní detekcí [23, 24] a také s prekoncentrací na pevné fázi [25]. Perfluorované karboxylové kyseliny se zdají být, pro svou těkavost, přímo stanovitelné plynovou chromatografií. Avšak díky jejich značnému polárnímu charakteru poskytují chvostující píky. Tomu lze zabránit derivatizací, pomocí které snížíme polaritu kyseliny, navázáním substituentu na karboxylovou skupinu, a zároveň zvýšíme těkavost sloučeniny [26]. Existuje mnoho způsobů derivatizace PFCAs. Převedení na benzyl estery [23], 2,4-dinitroanilidy [27], methyl estery [28], butyl estery [1] a isobutyl estery [26].

2 Teoretický úvod

Separace v plynové rozdělovací chromatografii je řízena distribucí analytu mezi stacionární a mobilní fází. Tuto distribuci lze popsat základním vztahem jakožto poměr koncentrací analytu ve stacionární a mobilní fázi. Tento vztah se nazývá distribučním koeficientem, či rozdělovací konstantou mezi dvě nemísitelné fáze, která je dána interakcí látky se stacionární a mobilní fází. V plynové chromatografii jde především o interakci se stacionární fází, protože interakce s mobilní fází je zde nevýznamná. Míru této interakce, tedy retence v chromatografii lze popsat mnohými retenčními parametry. Pro účely termodynamiky se využívá především specifický retenční objem, který charakterizuje konkrétní analyt a separační systém za dané teploty, avšak není závislý na ostatních chromatografických podmínkách. Z experimentálně získaných dat lze distribuční koeficient K_D a specifický retenční objem V_g , vztažený na 0 °C, stanovit pomocí rovnic 1 a 2,

$$K_D = V_g \cdot \frac{T_c \cdot \rho_{sp}}{273.15} \quad (1)$$

$$V_g = (t_R - t_M) \cdot j_{mn} \cdot F \cdot \frac{273,15}{w_{sp} \cdot T_c} \quad (2)$$

kde V_g ($\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$) je specifický retenční objem, T_c (K) je teplota kolony, ρ_{sp} ($\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$) je hustota stacionární fáze (změna hustoty v závislosti na teplotě je zde zanedbaná), t_R (min) je retenční čas analytu, t_M (min) je mrtvý retenční čas, j_{mn} je kompresibilitní faktor nosného plynu a w_{sp} (g) je hmotnost stacionární fáze v koloně [29].

Distribuční koeficient pro systém stacionární fáze - mobilní fáze bude konstantou pouze tehdy, když se koncentrace analytu ve stacionární fázi bude blížit nekonečnému zředění. Tím zajistíme, že se budeme hodnotami nacházet v lineární oblasti rozdělovací isotermy a že se hodnota distribuční konstanty nebude měnit v závislosti na délce kolony kolony [30].

Kompresibilitní korekční faktor j_{mn} poskytuje korekci na stlačitelnost nosného plynu a je dán vztahem 3,

$$j_{mn} = \frac{m}{n} \cdot \left[\frac{\left(\frac{p_i}{p_o}\right)^n - 1}{\left(\frac{p_i}{p_o}\right)^m - 1} \right] \quad (3)$$

kde p_i (Pa) je tlak na vstupu kolony, p_o (Pa) je tlak na výstupu kolony, m a n jsou konstanty, kde nejčastěji $m = 3$ a $n = 2$. Pokud je velký rozdíl mezi vstupním a výstupním tlakem (případ velké dekomprese), jako například při propojení chromatografické kolony s hmotnostním spektrometrem, pak dochází k velkému poklesu tlaku napříč kolonou. V takových případech dosahuje faktor j_{mn} limitní hodnoty 9/8 [31].

Čas, za který kolonou k detektoru projde analyt jenž neinteraguje se stacionární fází, tedy mrtvý čas kolony, lze stanovit několika možnými metodami. Jednou z nich je lineární metoda tří homologních n -alkanů, kdy se změří retenční časy jednotlivých, v homologické řadě po sobě jdoucích uhlovodíků a mrtvý retenční čas se vypočítá podle rovnice 4,

$$t_M = \frac{t_{R1} \cdot t_{R3} - t_{R2}^2}{t_{R3} + t_{R1} - 2t_{R2}} \quad (4)$$

Kde t_{Rx} ($x = 1, 2$ a 3) je retenční čas (min) homologních uhlovodíků se z , $z + n$ a $z + 2n$ uhlíkových atomů [32].

Standardní parciální molární entalpii sorpčního procesu, ΔH° (J mol⁻¹), lze stanovit na základě rovnice 5,

$$\ln(k \cdot \beta) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (5)$$

kde R (J K⁻¹ mol⁻¹) je univerzální plynová konstanta, T (K) je teplota kolony, ΔS° je standardní parciální molární entropie (J K⁻¹ mol⁻¹), k je retenční faktor daného analytu a β je fázový poměr kolony. Proložením závislosti $\ln(k \cdot \beta)$ na $1/T$, v určitém teplotním intervalu, získáme přímku (van't Hoffova křivka). Její směrnice je úměrná parciální molární entalpii a úsek na ose y regresní rovnice vyjadřuje entropický člen spolu s integrační konstantou [33; 34].

Standardní parciální molární Gibbsova energie absorpce analytu ve stacionární fázi, ΔG° (J mol⁻¹), pro látku i při termodynamické rovnováze v systému mobilní fáze – stacionární fáze je dána základním vztahem 6,

$$\Delta G^\circ = \mu_{is}^\circ - \mu_{im}^\circ = -RT \ln \left(\frac{f_{is}/f_{is}^\circ}{f_{im}/f_{im}^\circ} \right) \quad (6)$$

kde μ_{is}° a μ_{im}° jsou standardní chemické potenciály, f_{is} a f_{im} jsou fugacity látky i ve stacionární a mobilní fázi a f_{is}° a f_{im}° jsou standardní fugacity [35]. Předpoklad rovnováhy je platný pouze uprostřed chromatografické zóny analytu. Z tohoto důvodu se pro výpočet termodynamických parametrů používá dat získaných z maxima symetrických peaků. Před samotným stanovením ΔG° z experimentálně získaných hodnot je nutné specifikovat standardní stavy analytu ve stacionární i mobilní fázi [36]. To lze za pomoci definice (a) koncentračních jednotek, (b) standardní koncentrace látky v obou fázích, a (c) normalizací aktivitního koeficientu v kondenzované fázi. V našem případě se předpokládá nekonečné zředění analytů jak ve stacionární, tak i v mobilní fázi. Proto jsou zvolené standardní stavy ve stacionární fázi: (a) koncentrace vyjádřená pomocí molárního zlomku, x_{is} , (b) standardní koncentrace látky zvolena jako x_{is}° , která je jednotková, a (c) aktivitní koeficient $\gamma_{is} = 1$ pro $x_{is} \rightarrow 0$. Zvolené standardní stavy v mobilní fázi: (a) koncentrace vyjádřená pomocí molárního zlomku, x_{im} , (b) standardní koncentrace látky zvolena jako x_{im}° , která je taktéž jednotková při standardním tlaku $p^\circ = 101325$ Pa. Vztahy pro fugacity v mobilní a stacionární fázi jsou pak následovné,

$$f_{im} = v_{im} p x_{im} \quad \text{a} \quad f_{im}^0 = 1 \quad (7)$$

$$f_{is} = \gamma_{is} h_i x_{is} \quad \text{a} \quad f_{is}^0 = h_i x_{is}^0 = h_i \quad (8)$$

kde h_i je Henryho konstanta látky i , v_{im} je fugacitní koeficient látky i v plynné fázi při teplotě T a tlaku p . Takovýto způsob normalizace aktivitního koeficientu odráží odchylky systému od Henryho zákona.

Nyní můžeme rovnici 6 upravit, čímž získáme,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left[V_g \frac{\gamma_{is} M_s}{273,15 v_{im} z_m R} \right] \quad (9)$$

kde M_s je relativní molekulová hmotnost stacionární fáze a z_m je kompresibilitní faktor mobilní fáze. Pokud není stacionární fáze zcela přesně chemicky definována a její hodnota relativní molekulové hmotnosti není známa, pak je nutné pozměnit výše definované standardní stavy ve stacionární fázi. V našem případě volíme (a) koncentraci vyjádřenou pomocí molality, m_{is} , (b) standardní koncentraci látky jako $m_{is}^\circ = 1$, a (c) molální aktivitní koeficient $\gamma_{is}^m = 1$ pro $m_{is} \rightarrow 0$. Vztah 8 pro tyto standardní stavy se změni na tvar,

$$f_{is}^m = \gamma_{is}^m l_i m_{is} \quad \text{a} \quad f_{is}^0 = l_i \quad (10)$$

kde l_i je konstanta podobná Henryho konstantě vztahující se k f_{is}^m a m_{is} v oblasti nekonečného zředění. Při tomto nekonečném zředění, kde aktivitní koeficienty γ_{is}^m a γ_{is} se blíží k jedné, můžeme vztáhnout x_{is} s m_{is} , čímž dostaneme,

$$\frac{x_{is}}{m_{is}} \approx \frac{M_s}{1000} \quad (11)$$

a můžeme rovnici 9 upravit podle vztahu 11 na vztah 12.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left[V_g \frac{\gamma_{is}^m 1000}{273,15 v_{im} z_m R} \right] \quad (12)$$

Hodnoty v_{im} , z_m a γ_{is}^m jsou jednotkové při malém poklesu tlaku napříč kolonou a při malých koncentracích, kdy můžeme předpokládat nekonečné zředění [37].

Nyní lze vypočítat z dostupných dat hodnotu standardní parciální molární Gibbsovy energie podle vztahu 12. Jeden ze základních vztahů 13 mezi termodynamickými parametry nám po úpravě na tvar 14 poslouží k výpočtu standardní parciální molární entropie, ΔS° ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (13)$$

$$\Delta S^\circ = \frac{(\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)}{T} \quad (14)$$

3 Experimentální část

3.1 Použité chemikálie

Perfluorohexanová kyselina (PFHxA, 97%, Fluka, Steinheim, Německo), perfluoroheptanová kyselina (PFHpA, 99%), perfluorooktanová kyselina (PFOA, 96%), perfluorononanová kyselina (PFNA, 97%), perfluorodekanová kyselina (PFDA, 98%), perfluoroundekanová kyselina (PFUnA, 95%), perfluorododekanová kyselina (PFDoA, 95%, vše od Aldrich, Steinheim, Německo). Hexan (>95%, Fluka, Steinheim, Německo), acetonitril ($\geq 99,9\%$, Aldrich, Steinheim, Německo), isobutyl chloroformát (98%, Aldrich, Steinheim, Německo), isobutyl alkohol (p.a., Penta, Chrudim, Česká republika), pyridin (99%, Aldrich, Steinheim, Německo).

3.2 Přístroje

Pro GC-NCI-MS a GC-SEI-MS analýzy byl použit plynový chromatograf GCMS-QP2010 Plus a pro GC-FID analýzy plynový chromatograf GC-2010 (oba Shimadzu, Kyoto, Japan). Ve všech případech byla použita kolona Rtx-200MS (30 m, 0.25 mm ID, tloušťka stacionární fáze 0.25 μm , trifluoropropylmethyl polysiloxan, Restek, Bellefonte, USA). Oba plynové chromatografy byly vybaveny autosamplery (AOC 20i, Shimadzu, Kyoto, Japan). Ultrazvuková lázeň Elmasonic S15H (Elma, Singen, Germany), třepačka Vortex Genie 2 (Scientific Industries, New York, USA).

3.3 Příprava zásobních roztoků

Navážením 15,3 mg PFHxA, 19,4 mg PFHpA, 10,7 mg PFOA, 10,5 mg PFNA, 10,8 mg PFDA, 10,3 mg PFUnA a 10,1 mg PFDoA, a rozpuštěním navážky v 10 ml acetonitrilu vznikly primární zásobní roztoky. Jejich koncentrace byla: PFHxA 1,53 mg/ml, PFHpA 1,94 mg/ml, PFOA 1,07 mg/ml, PFNA 1,05 mg/ml, PFDA 1,08 mg/ml, PFUnA 1,03 mg/ml a PFDoA 1,01 mg/ml.

Z těchto zásobních roztoků byla odebrána taková množství, aby vznikla směs všech PFCAs o objemu 1 ml a koncentraci 11, 56, 112 a 169 ppm (jde o koncentraci každé kyseliny vzlášť). Takto připravené roztoky byly použity pro derivatizaci, kterou byly připraveny roztoky isobutyl esterů PFCAs o koncentraci 10, 50, 100 a 150 ppm v hexanu.

3.4 Derivatizace perfluorovaných karboxylových kyselin

Reakční směs pro derivatizaci byla připravena v 500 μ l polypropylenové vialce smícháním 178 μ l zásobního roztoku směsi PFCAs v acetonitrilu, 8 μ l isobutyl alkoholu, 4 μ l pyridinu a 10 μ l isobutyl chloroformátu. Reakční médium se poté nechalo 20 s reagovat v ultrazvukové lázni. Po osmi minutách stání bylo přidáno 200 μ l hexanu a v třepačce Vortex se vrchní hexanová fáze protřepala s dolní fází. Vzniklé isobutylestery PFCAs se tak vyextrahovaly do hexanu. Hexan byl po rozdělení fází odebrán a přenesen do uzavíratelné 300 μ l polypropylenové kónické vialky se septem. Tento vzorek byl poté dávkován na chromatografickou kolonu [26].

3.5 Podmínky analýzy

3.5.1 GC-MS

Analýzy pomocí plynové chromatografie byly provedeny isotermálně při teplotách 60, 70, 80, 90 a 100 °C. Při stanovení retenčních časů jednotlivých isobutylesterů PFCAs byl dávkován na kolonu 1 μ l vzorku se split módem (poměr 50:1) a teplotou injektoru 250 °C. Jako nosný plyn bylo použito helium s kontrolou lineární rychlosti na hodnotě 36,1 cm/min. Teplota iontového zdroje v hmotnostním detektoru byla nastavena na 200 °C a teplota interface, propojující chromatografickou pec s detektorem, taktéž na 200 °C. Negativní chemická ionizace s methanem jako reakčním plynem o tlaku 250 kPa byla použita jako ionizační technika. Hmotnostní spektrometr pracoval v SIM módu (selecting ion monitoring) s různými hodnotami poměru m/z pro jednotlivé PFCAs, které byly voleny následovně:

278 a 350 pro PFHxA, 328 a 400 pro PFHpA, 378 a 450 pro PFOA, 428 a 500 pro PFNA, 478 a 550 pro PFDA, 528 a 600 pro PFUnA, 578 a 650 pro PFDoA.

Pro jednotlivé isotermální analýzy byly nastaveny různé časy sledování těchto fragmentů, v závislosti na přibližných časech eluce PFCAs z chromatografické kolony.

Detailní časové rozvrstvení ukazuje Tab. 1.

Tab. 1. - Časy [min] monitorování fragmentů m/z při jednotlivých isotermálních analýzách. Během analýzy při 60 °C byly všechny fragmenty monitorovány po celou dobu analýzy.

m/z	$T [^{\circ}\text{C}]$			
	70	80	90	100
278, 350 (PFHxA) a 328, 400 (PFHpA)	3,50 – 7,00	3,00 – 5,00	2,50 – 3,75	2,00 – 3,50
378, 450 (PFOA) a 428, 500 (PFNA)	7,00 – 16,00	5,00 – 11,00	3,75 – 6,50	3,50 – 5,00
478, 550 (PFDA) a 528, 600 (PFUnA)	16,00 – 40,00	11,00 – 23,00	6,50 – 13,00	5,00 – 9,00
578, 650 (PFDoA)	40,00 – 60,00	23,00 – 33,00	13,00 – 20,00	9,00 – 13,00

Pro stanovení mrtvého retenčního času kolony byla použita lineární metoda tří homologních n -alkanů [32]. Byla zvolena homologická řada s uhlíkovými atomy $\text{C}_5 - \text{C}_9$. Na chromatografickou kolonu bylo vstříkováno 0,1 μl směsi n -alkanů ve split módu s poměrem 1:100. Hmotnostní spektrometr pracoval ve SCAN módu (interval m/z od 30 do 200) s elektronovou ionizací. Ostatní parametry nastavení zůstaly stejné jako v případě stanovení retenčních časů PFCAs. Mrtvý retenční čas byl poté vždy vypočítán na základě sérií retenčních časů tří uhlovodíků ($\text{C}_5 - \text{C}_7$, $\text{C}_6 - \text{C}_8$ a $\text{C}_7 - \text{C}_9$).

3.5.2 GC-FID

V případě isotermálních analýz systémem GC-FID byly voleny stejné teploty, dávkované objemy a split poměr, jako v předchozím případě GC-MS analýz. Teplota detektoru byla nastavena na 280 °C a jako nosný plyn byl použit vodík s kontrolou lineární rychlosti na hodnotě 50 cm/min.

Metoda stanovení mrtvého času kolony byla volena stejná, jako v případě GC-MS analýz.

3.6. Výpočty

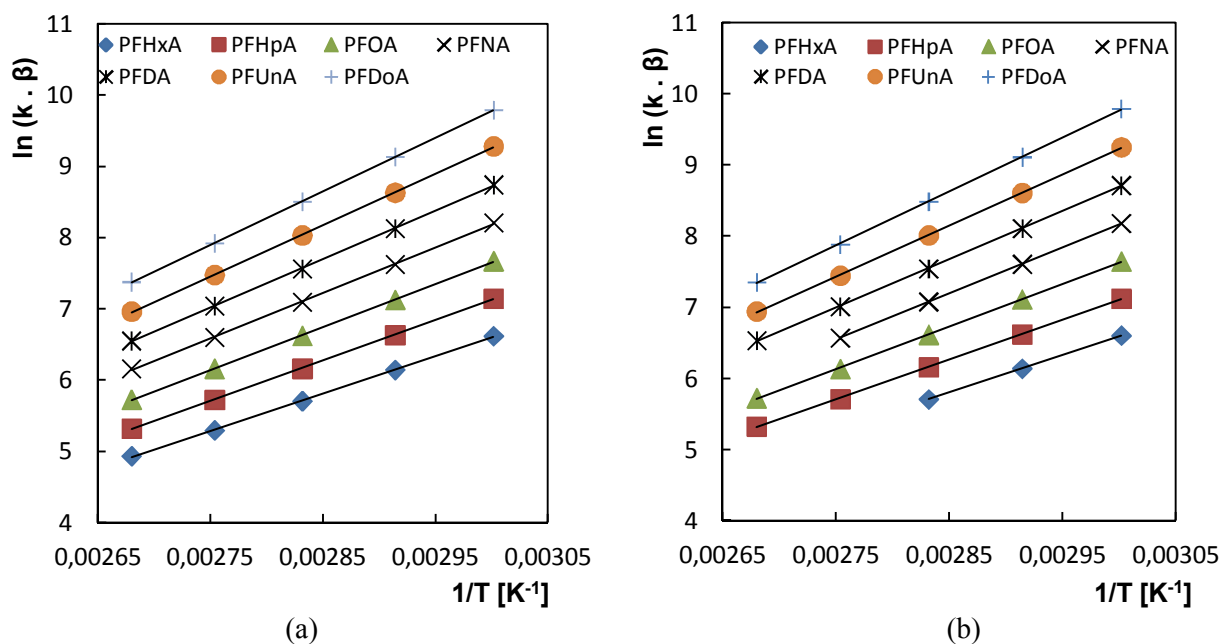
Standardní molární změny entalpie ΔH° byly vypočítány ze směrnic Van't Hoffových křivek na základě rovnice 5. Pro výpočet hodnot specifických retenčních objemů V_g byla použita rovnice 2. Pomocí hodnot V_g a rovnice 12 byla vypočítána standardní molární Gibbsova energie ΔG° a distribuční koeficient K_D dle rovnice 1. Standardní molární změna entropie ΔS° nebyla počítána z Van't Hoffových křivek (z úseku na ose y), ale podle rovnice 14.

Veškerá měření byla opakována pětkrát. Z naměřených dat byly vypočítány specifické retenční objemy, sorpční entalpie, sorpční Gibbsova energie, sorpční entropie a distribuční koeficient mezi stacionární a mobilní fází. Statistické zpracování získaných hodnot a grafy byly vytvořeny v programu Microsoft Excel. Interval spolehlivosti u získaných hodnot je volen s koeficientem spolehlivosti 95% ($\alpha=0,05$).

4 Výsledky a diskuze

Z naměřených retenčních časů jednotlivých isobutyl esterů perfluorovaných karboxylových kyselin byly vypočítány hodnoty V_g , K_D , ΔH° , ΔG° a ΔS° podle rovnic 2, 1, 5, 12 a 14. Tyto hodnoty byly stanoveny pro separační systémy plynové chromatografie (mobilní fáze – stacionární fáze) helium – trifluoropropylmethyl polysiloxan (GC-MS) a vodík – trifluoropropylmethyl polysiloxan (GC-FID). Stanovované parametry nám charakterizují termodynamické chování molekul analytu v těchto separačních systémech.

Proložením závislosti $\ln(k \cdot \beta)$ na $1/T$ byly získány tzv. Van't Hoffovy křivky [33] Obr. 1, jejich směrnice odpovídající hodnotě $\Delta H^\circ/R$ a úsek na ose y, který je ve vztahu s hodnotou ΔS° jsou uvedeny v tabulce 2. Hodnoty ΔH° a ΔS° pro jednotlivé separační systémy nalezneme v tabulce 3.



Obr. 1 – Van't Hoffovy křivky isobutyl esterů PFCAs s (a) heliem (GC-MS) a (b) vodíkem (GC-FID) jako nosným plynem.

Tab. 2 – regresní parametry Van't Hoffových křivek, jejich směrodatné odchylky SD

Helium (GC-MS)					Vodík (GC-FID)						
	směrnice	SD směrnice	úsek	SD úseku	R		směrnice	SD směrnice	úsek	SD úseku	R
PFHxA	5249	54	-9,15	0,15	0,9997	PFHxA	5285	30	-9,26	0,09	1,0000
PFHpA	5667	38	-9,88	0,11	0,9999	PFHpA	5611	54	-9,73	0,15	0,9997
PFOA	6041	41	-10,47	0,12	0,9999	PFOA	6003	53	-10,38	0,15	0,9998
PFNA	6372	69	-10,94	0,20	0,9996	PFNA	6482	20	-11,28	0,06	1,0000
PFDA	6810	49	-11,71	0,14	0,9998	PFDA	6795	53	-11,69	0,15	0,9998
PFUnA	7208	53	-12,37	0,15	0,9998	PFUnA	7191	54	-12,34	0,15	0,9998
PFDoA	7517	27	-12,77	0,08	1,0000	PFDoA	7587	56	-13,00	0,16	0,9998

Tab. 3 – hodnoty standardních molárních změn entalpie a entropie pro separační systémy s heliem (GC-MS) a vodíkem (GC-FID) jako mobilní fází.

	Helium (GC-MS)		Vodík (GC-FID)	
	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	S _r (%)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	S _r (%)
PFHxA	-43,62 ± 0,20	0,12	-43,84 ± 0,00	0,00
PFHpA	-47,08 ± 0,11	0,06	-46,63 ± 0,11	0,06
PFOA	-50,19 ± 0,09	0,05	-49,91 ± 0,06	0,03
PFNA	-52,97 ± 0,47	0,23	-53,85 ± 0,00	0,00
PFDA	-56,62 ± 0,03	0,01	-56,49 ± 0,08	0,04
PFUnA	-59,91 ± 0,04	0,02	-59,79 ± 0,09	0,04
PFDoA	-62,50 ± 0,04	0,02	-63,08 ± 0,07	0,03
	ΔS° (kJ K ⁻¹ mol ⁻¹)	S _r (%)	ΔS° (kJ K ⁻¹ mol ⁻¹)	S _r (%)
PFHxA	-0,128 ± 0,002	0,37	-0,129 ± 0,002	0,35
PFHpA	-0,134 ± 0,002	0,33	-0,134 ± 0,003	0,57
PFOA	-0,139 ± 0,002	0,32	-0,140 ± 0,003	0,55
PFNA	-0,143 ± 0,002	0,32	-0,147 ± 0,002	0,42
PFDA	-0,149 ± 0,002	0,30	-0,150 ± 0,003	0,51
PFUnA	-0,155 ± 0,002	0,30	-0,155 ± 0,003	0,49
PFDoA	-0,158 ± 0,002	0,29	-0,161 ± 0,003	0,47

Tyto záporné hodnoty změny standardní parciální molární entalpie odpovídají uvolnění příslušného množství tepelné energie při přechodu jednoho molu látky z mobilní do stacionární fáze. Stejně množství energie je nutno jednomu molu dané látky dodat při ději opačném, jak vyplývá z prvního termochemického zákona. Zároveň absolutní hodnoty ΔH° odpovídají energii nekovalentní interakce mezi analytem a stacionární fází, a analogicky i energii potřebné pro rozrušení těchto interakcí a vypaření analytu z kapalně stacionární fáze.

Hodnoty změny standardní parciální molární entropie, které jsou taktéž záporné, nám poskytují informaci o snížení entropie během procesu absorpce. To je v souladu se základními poznatky termodynamiky, kdy látky v plynné fázi mají vyšší entropii, než ty v kapalně fázi. Dochází tedy ke ztrátě neuspořádanosti a molekuly isobutyl esterů PFCAs jsou více omezovány ve stacionární fázi a tato ztráta je taktéž zodpovědná na retenci [33]. Rozdíly v hodnotách ΔS° mezi jednotlivými studovanými látkami lze vysvětlit na základě rozdílné velikosti jejich molekul. Při porovnání hodnot ΔH° a ΔS° získaných pro helium a pro vodík, není vidět mezi nimi znatelný rozdíl. Avšak při statistickém určení shodnosti

výsledků pomocí Studentova testu vyplývá, že hodnoty nejsou statisticky shodné (díky nízkým směrodatným odchylkám hodnot). Je možné tedy říct, že separace isobutyl esterů PFCAs se po entalpické a entropické stránce mezi těmito dvěma separačními systémy významně neliší. Entropický příspěvek $\Delta S^\circ/R$ k hodnotě $\ln(k\cdot\beta)$, v porovnání s entalpickým $\Delta H^\circ/RT$, se v daném rozsahu teplot pohybuje od 85 do 110 % entalpického příspěvku, viz. tabulka 4. Proto entalpický ani entropický člen retenčního mechanismu výrazně nedominuje nad tím druhým.

Tab. 4 – porovnání entropického a entalpického příspěvku k celkové retenci. Podíl $(\Delta S^\circ/R)/(\Delta H^\circ/RT)$ v procentech.

Helium (GC-MS)						Vodík (GC-FID)					
%	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C	%	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C
PFHxA	97,67	100,60	103,54	106,47	109,40	PFHxA	98,15	101,09	104,04	106,98	109,93
PFHpA	94,74	97,58	100,43	103,27	106,11	PFHpA	95,78	98,65	101,53	104,40	107,28
PFOA	92,15	94,92	97,68	100,45	103,22	PFOA	93,15	95,95	98,74	101,54	104,33
PFNA	89,81	92,51	95,21	97,90	100,60	PFNA	90,62	93,34	96,06	98,78	101,50
PFDA	87,81	90,45	93,09	95,72	98,36	PFDA	88,73	91,39	94,06	96,72	99,38
PFUnA	86,00	88,58	91,16	93,74	96,32	PFUnA	86,87	89,47	92,08	94,69	97,30
PFDoA	84,25	86,77	89,30	91,83	94,36	PFDoA	85,20	87,75	90,31	92,87	95,43

Z toho lze usoudit, že retence isobutyl esterů PFCAs na daných chromatografických systémech není jednoznačně řízena ani entalpií ani entropií a oba příspěvky přispívají k retenci přibližně stejnou mírou.

Z tabulky 4 je vidět, že při teplotách 70, 80, 90 a 100 °C mají studované látky s kratšími řetězci nepatrně vyšší entropický příspěvek k retenci než ten entalpický. Tento fakt lze pozorovat i na hodnotách ΔG° v tabulce 5. Specifické retenční objemy V_g , které byly základem pro výpočet K_D a ΔG° jsou uvedeny v tabulce 6.

Tab. 5 – Standardní parciální molární změna Gibbsovy energie pro isobutylestery PFCAs při jednotlivých teplotách a mobilních fázích.

Helium (GC-MS)					
ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)				
	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C
PFHxA	-1,303 ± 0,006 (0,11)	0,126 ± 0,010 (2,06)	1,542 ± 0,024 (0,39)	2,924 ± 0,014 (0,12)	4,264 ± 0,021 (0,13)
PFHpA	-2,750 ± 0,005 (0,04)	-1,266 ± 0,007 (0,14)	0,200 ± 0,020 (2,59)	1,632 ± 0,010 (0,16)	3,028 ± 0,013 (0,11)
PFOA	-4,215 ± 0,003 (0,02)	-2,679 ± 0,011 (0,10)	-1,163 ± 0,015 (0,32)	0,319 ± 0,008 (0,64)	1,769 ± 0,007 (0,11)
PFNA	-5,700 ± 0,004 (0,02)	-4,104 ± 0,005 (0,03)	-2,539 ± 0,016 (0,16)	-1,019 ± 0,017 (0,43)	0,435 ± 0,004 (0,27)
PFDA	-7,184 ± 0,004 (0,02)	-5,536 ± 0,007 (0,03)	-3,915 ± 0,013 (0,08)	-2,332 ± 0,007 (0,08)	-0,778 ± 0,005 (0,16)
PFUnA	-8,679 ± 0,002 (0,01)	-6,974 ± 0,006 (0,02)	-5,295 ± 0,013 (0,06)	-3,661 ± 0,002 (0,01)	-2,054 ± 0,002 (0,03)
PFDoA	-10,089 ± 0,001 (0,00)	-8,413 ± 0,007 (0,02)	-6,685 ± 0,012 (0,04)	-4,997 ± 0,005 (0,03)	-3,337 ± 0,006 (0,04)

Vodík (GC-FID)					
ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)				
	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C
PFHxA	-0,926 ± 0,007 (0,20)	0,479 ± 0,011 (0,60)	2,035 ± 0,007 (0,08)	—	—
PFHpA	-2,362 ± 0,005 (0,06)	-0,897 ± 0,008 (0,22)	0,713 ± 0,012 (0,43)	2,258 ± 0,003 (0,04)	3,696 ± 0,013 (0,09)
PFOA	-3,819 ± 0,004 (0,03)	-2,296 ± 0,005 (0,06)	-0,628 ± 0,005 (0,22)	0,963 ± 0,002 (0,06)	2,459 ± 0,004 (0,04)
PFNA	-5,293 ± 0,007 (0,03)	-3,713 ± 0,005 (0,03)	-1,991 ± 0,005 (0,06)	-0,352 ± 0,002 (0,13)	—
PFDA	-6,774 ± 0,006 (0,02)	-5,136 ± 0,006 (0,03)	-3,358 ± 0,005 (0,04)	-1,669 ± 0,001 (0,01)	-0,057 ± 0,004 (1,89)
PFUnA	-8,262 ± 0,007 (0,02)	-6,565 ± 0,008 (0,03)	-4,734 ± 0,007 (0,04)	-2,991 ± 0,002 (0,01)	-1,325 ± 0,003 (0,07)
PFDoA	-9,750 ± 0,010 (0,03)	-8,002 ± 0,008 (0,03)	-6,111 ± 0,015 (0,06)	-4,320 ± 0,002 (0,01)	-2,600 ± 0,002 (0,02)

Hodnoty v závorkách jsou relativní směrodatné odchylky v %

Tab. 6 – Specifické retenční časy isobutyl esterů PFCAs korigované na 0 °C pro jednotlivé teploty a použité mobilní fáze.

Helium (GC-MS)					
V_g (ml g ⁻¹)	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C
PFHxA	3,63 ± 0,01 (0,05)	2,17 ± 0,01 (0,09)	1,34 ± 0,01 (0,21)	0,86 ± 0,00 (0,12)	0,59 ± 0,00 (0,17)
PFHpA	6,12 ± 0,01 (0,04)	3,53 ± 0,01 (0,06)	2,12 ± 0,01 (0,18)	1,32 ± 0,00 (0,09)	0,88 ± 0,00 (0,11)
PFOA	10,40 ± 0,01 (0,03)	5,81 ± 0,02 (0,10)	3,37 ± 0,02 (0,13)	2,04 ± 0,01 (0,07)	1,32 ± 0,00 (0,06)
PFNA	17,78 ± 0,02 (0,03)	9,57 ± 0,02 (0,04)	5,39 ± 0,03 (0,14)	3,18 ± 0,02 (0,15)	2,03 ± 0,05 (0,66)
PFDA	30,39 ± 0,05 (0,04)	15,81 ± 0,04 (0,06)	8,62 ± 0,04 (0,11)	4,92 ± 0,01 (0,06)	3,00 ± 0,00 (0,04)
PFUnA	52,12 ± 0,04 (0,02)	26,17 ± 0,06 (0,06)	13,79 ± 0,06 (0,11)	7,64 ± 0,01 (0,02)	4,52 ± 0,00 (0,02)
PFDoA	86,71 ± 0,02 (0,01)	43,34 ± 0,11 (0,07)	22,13 ± 0,09 (0,10)	11,88 ± 0,02 (0,04)	6,84 ± 0,01 (0,05)

Vodík (GC-FID)					
V_g (ml g ⁻¹)	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C
PFHxA	3,17 ± 0,01 (0,07)	1,92 ± 0,01 (0,10)	1,14 ± 0,00 (0,06)	—	—
PFHpA	5,33 ± 0,01 (0,05)	3,11 ± 0,01 (0,07)	1,78 ± 0,01 (0,10)	1,08 ± 0,00 (0,03)	0,69 ± 0,00 (0,11)
PFOA	9,02 ± 0,01 (0,04)	5,08 ± 0,01 (0,05)	2,81 ± 0,01 (0,05)	1,65 ± 0,00 (0,02)	1,03 ± 0,00 (0,03)
PFNA	15,35 ± 0,04 (0,07)	8,35 ± 0,01 (0,04)	4,47 ± 0,01 (0,04)	2,55 ± 0,00 (0,01)	—
PFDA	26,20 ± 0,06 (0,06)	13,74 ± 0,03 (0,06)	7,13 ± 0,01 (0,04)	3,95 ± 0,00 (0,01)	2,31 ± 0,00 (0,03)
PFUnA	44,84 ± 0,11 (0,06)	22,68 ± 0,06 (0,07)	11,39 ± 0,03 (0,06)	6,12 ± 0,00 (0,01)	3,48 ± 0,00 (0,03)
PFDoA	76,73 ± 0,27 (0,09)	37,53 ± 0,11 (0,07)	18,21 ± 0,09 (0,13)	9,50 ± 0,01 (0,02)	5,25 ± 0,00 (0,01)

Hodnoty v závorkách jsou relativní směrodatné odchylky v %

Z hodnot standardní parciální molární Gibbsovy energie lze usuzovat o tendenci analytu přecházet do jedné z fází. Isobutyl estery PFCAs se zápornou hodnotou ΔG° , za dané teploty a v daném standardním stavu, mají tendenci přecházet z mobilní do stacionární fáze. Na druhé straně ty s kladnou hodnotou ΔG° mají tendenci opačnou – přechod ze stacionární do mobilní fáze. Jedná se o isobutylestery s kratšími řetězci (viz. Tab. 5), které jsou více těkavé. Jejich retence na stacionární fázi je proto nízká a eluční časy krátké. Tendence molekul analytu přecházet z mobilní do stacionární fáze klesá s rostoucí teplotou a zároveň roste s délkou řetězce molekuly.

Logicky je tedy vztah mezi ΔG° a rozdělovací konstantou K_D , jejíž hodnoty jsou uvedeny v tabulce 7. S klesající hodnotou ΔG° rostou hodnoty K_D , což není v rozporu s výše uvedenými závěry.

Tab. 7 – Rozdělovací koeficienty isobutyl esterů PFCAs mezi uvedenou mobilní fází a stacionární fází trifluoropropylmethyl polysiloxan.

Helium (GC-MS)					
K_D					
	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C
PFHxA	5,692 ± 0,011 (0,05)	3,505 ± 0,012 (0,09)	2,230 ± 0,018 (0,21)	1,472 ± 0,007 (0,12)	1,008 ± 0,007 (0,17)
PFHpA	9,598 ± 0,016 (0,04)	5,710 ± 0,014 (0,06)	3,521 ± 0,024 (0,18)	2,258 ± 0,008 (0,09)	1,501 ± 0,006 (0,11)
PFOA	16,292 ± 0,020 (0,03)	9,368 ± 0,036 (0,10)	5,602 ± 0,028 (0,13)	3,488 ± 0,009 (0,07)	2,252 ± 0,005 (0,06)
PFNA	27,846 ± 0,037 (0,03)	15,441 ± 0,027 (0,04)	8,952 ± 0,048 (0,14)	5,433 ± 0,031 (0,15)	3,462 ± 0,089 (0,66)
PFDA	47,588 ± 0,077 (0,04)	25,505 ± 0,058 (0,06)	14,302 ± 0,064 (0,11)	8,393 ± 0,020 (0,06)	5,119 ± 0,008 (0,04)
PFUnA	81,626 ± 0,067 (0,02)	42,210 ± 0,091 (0,06)	22,888 ± 0,100 (0,11)	13,034 ± 0,009 (0,02)	7,772 ± 0,006 (0,02)
PFDoA	135,785 ± 0,033 (0,01)	69,916 ± 0,181 (0,07)	36,745 ± 0,146 (0,10)	20,288 ± 0,033 (0,04)	11,678 ± 0,021 (0,05)

Vodík (GC-FID)					
K_D					
	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C
PFHxA	4,969 ± 0,013 (0,07)	3,097 ± 0,012 (0,10)	1,885 ± 0,004 (0,06)	—	—
PFHpA	8,344 ± 0,016 (0,05)	5,016 ± 0,013 (0,07)	2,957 ± 0,012 (0,10)	1,835 ± 0,002 (0,03)	1,210 ± 0,005 (0,11)
PFOA	14,119 ± 0,023 (0,04)	8,190 ± 0,016 (0,05)	4,669 ± 0,009 (0,05)	2,818 ± 0,002 (0,02)	1,803 ± 0,002 (0,03)
PFNA	24,038 ± 0,061 (0,07)	13,461 ± 0,023 (0,04)	7,428 ± 0,011 (0,04)	4,357 ± 0,003 (0,01)	—
PFDA	41,037 ± 0,093 (0,06)	22,169 ± 0,048 (0,06)	11,833 ± 0,020 (0,04)	6,737 ± 0,002 (0,01)	4,057 ± 0,005 (0,03)
PFUnA	70,219 ± 0,173 (0,06)	36,581 ± 0,099 (0,07)	18,906 ± 0,044 (0,06)	10,440 ± 0,006 (0,01)	6,107 ± 0,007 (0,03)
PFDoA	120,168 ± 0,422 (0,09)	60,530 ± 0,173 (0,07)	30,222 ± 0,150 (0,13)	16,211 ± 0,013 (0,02)	9,208 ± 0,005 (0,01)

Hodnoty v závorkách jsou relativní směrodatné odchylky v %

Pokud porovnáme závislost jednotlivých parametrů, jakožto funkcí teploty, pak s rostoucím řetězcem isobutyl esterů PFCAs a) roste směrnice nárůstu ΔG° v závislosti na teplotě, což je dáno klesajícím průběhem ΔS° , b) klesá směrnice poklesu hodnot K_D a V_g v závislosti na teplotě. Při použití vodíku jako nosného plynu je strmost všech těchto závislostí řádově o jednotky procenta vyšší než v případě helia.

Chybějící data u teplot 90 °C a 100 °C nebylo možné za daných experimentálních podmínek získat, díky koeluci daných analytů se složkami rozpouštědla či vedlejšími produkty derivatizační reakce. Měření na GC-FID bylo provedeno pro analýzu s použitím vodíku jako nosného plynu (v GC-MS nelze použít vodík) a zároveň pro kontrolu výsledků

z GC-MS. Aby bylo možno posoudit, zda limitní hodnota kompresibilitního faktoru $j_{mn} = 9/8$ poskytuje při výpočtu dostatečně přesné výsledky. Z naměřených hodnot je vidět, že tento předpoklad platí, a lze ho použít při výpočtu termodynamických parametrů.

5 Závěr

Byly stanoveny hodnoty V_g , K_D , ΔH° , ΔG° a ΔS° pro homologickou řadu perfluorovaných karboxylových kyselin, derivatizovaných na příslušné isobutyl estery. Pomocí těchto veličin bylo charakterizováno termodynamické chování studovaných látek při retenci na koloně Rtx-200MS. Použity byly dva různé nosné plyny, helium a vodík, mezi nimiž se hodnoty porovnávaly. Ze získaných hodnot vyplývá, že distribuce isobutyl esterů PFCAs mezi stacionární a mobilní fází není řízena přednostně entalpií ani entropií a že entalpie i entropie přispívá k retenci stejným dílem. Změna Gibbsovy energie isobutyl esterů PFCAs s kratšími řetězci a velmi krátkými retenčními časy nabývá kladných hodnot, díky mírně převyšujícímu entropickému členu. Při porovnání stanovených hodnot příslušných esterů na stejné koloně, ale s různým nosným plynem, nebyly nalezeny výraznější rozdíly v termodynamickém chování. Lze tedy říct, že druh použité mobilní fáze nemá větší vliv na retenci studovaných látek v plynové rozdělovací chromatografii.

Soupis bibliografických citací (literatura)

- [1] W. Liu, B. Hwang, Z. Li, J. Jen, M. Lee, J. Chromatogr. A 1218 (2011) 7858
- [2] M. Houde, J. W. Martin, R. J. Letcher, K. R. Solomon, D. C. G. Muir, Env. Sci. Techn. 40, 11 (2006) 3463
- [3] H. J. Lehmler, Chemosphere 58 (2005) 1471
- [4] M. Villagrasa, M. López de Alda, D. Barceló, Anal. Bioanal. Chem. 386 (2006) 953
- [5] M.J.A. Dinglasan, Y. Ye, E.A. Edwards, S.A. Mabury, Environ. Sci. Technol. 38 (2004) 2857
- [6] H. Lee, J. D'Eon, S. A. Mabury, Environ. Sci. Technol. 44 (2010) 3305
- [7] T. Ruan, Y. Wang, T. Wang, Q. Zhang, L. Ding, J. Liu, C. Wang, G. Qu, G. Jiang, Environ. Sci Technol. 44 (2010) 5755
- [8] C. González-Barreiro, E. Martínez-Carballo, A. Sitka, S. Scharf, O. Gans, Anal. Bioanal. Chem. 386 (2006) 2123
- [9] C.L. Tseng, L.L. Liu, C.M. Chen, W.H. Ding, J. Chromatogr. A 1105 (2006) 119
- [10] H. Fromme, Tittlemier, Volkel, Int. J. Hyg. Environ. Health 212 (2009) 239
- [11] C. D. Vecetis, H. Park, J. Cheng, B. T. Mader, M. R. Hoffmann, J. Phys. Chem. A 112 (2008) 4261
- [12] H. Hori, A. Yamamoto, E. Hayakawa, S. Taniyasu, N. Yamashita, S. Yamashita, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 2383
- [13] D. A. Ellis, K. A. Denkenberger, T. E. Burrow, S. A. Mabury, J. Phys. Chem. A 108 (2004) 10099
- [14] Sigma-Aldrich, product catalog:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/171468?lang=en®ion=CZ>
- [15] Sigma Aldrich. product catalog:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/w279900?lang=en®ion=CZ>
- [16] A. Kärrman, B. van Bael, U. Järnberg, L. Hardell, G. Lindström, Anal. Chem. 77 (2005) 864
- [17] M.P. Mawn, G. McKay, T.W. Ryan, B. Szostek, C.R. Powley, R.C. Buck, Analyst 130 (2005) 670

- [18] C.A. Moody, W.C. Kwan, J.W. Martin, D.C.G. Muir, S.A. Mabury, *Anal. Chem.* 73 (2001) 2200
- [19] G. Arsenault, A. McAlees, R. McCrindle, N. Riddell, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 21 (2007) 3803
- [20] J.M. Flaherty, P.D. Connolly, E.R. Decker, S.M. Kennedy, M.E. Ellefson, W.K. Reagen, B. Szostek, *J. Chromatogr. B* 819 (2005) 329
- [21] L. Wójcik, K. Korczak, B. Szostek, M. Trojanowicz, *J. Chromatogr. A* 1128 (2006) 290
- [22] T. Ohya, N. Kudo, E. Suzuki, Y. Kawashima, *J. Chromatogr. B* 720 (1998) 1
- [23] F. Orata, N. Quinete, R. Wilken, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 83(2009) 630
- [24] M. Gotębiowski, E. Siedlecka, M. Paszkiewicz, K. Brzozowski, P. Stepnowski, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 54 (2011) 577
- [25] V. Dufková, R. Čabala, V. Ševčík, *Chemosphere* 87 (2012) 463
- [26] V. Dufková, R. Čabala, D. Maradová, M. Štícha, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 8659
- [27] B.F. Scott, C.A. Moody, C. Spencer, J.M. Small, D.C.G. Muir, S.A. Mabury, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 6405
- [28] W.M. Henderson, E.J. Weber, S.E. Duirk, J.W. Washington, M.A. Smith, *J. Chromatogr. B* 846 (2007) 155
- [29] D. Ambrose, A. I. M. Keulemans, J. H. Purnell, *Anal. Chem.* 30 (1958) 1582
- [30] C. F. Poole, S. K. Poole, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 1530
- [31] M. E. Hail, R. A. Yost, *Anal. Chem.* 61 (1989) 2402
- [32] J. A. García Domínguez, J. C. Díez- Masa, V. A. Davankov, *Pure Appl. Chem.* 73 (2001) 969
- [33] R. P. W. Scott, *Principles and Practice of Chromatography*, Library for Science, (2003) <http://www.librara4science.com>
- [34] J. Curve, J. Rijks, C. Cramers, *J. High Resol. Chromatogr.* 8 (1985) 607
- [35] J. C. Giddings, *Dynamics of Chromatography*, M. Dekker, New York (1965)
- [36] K. Denbigh, *The principles of Chemical Equilibrium*, Cambridge University Press, Cambridge (1957)
- [37] J. Novák, *Chemické listy*, 72 (1978) 1043