

## REZUMATUL TEZEI

### **“Analiza speciilor izotopice ale hidrogenului din probe gazoase si lichide prin CG si MS. Otimizarea metodei de separare CG”.**

Teza a avut drept obiectiv prioritar analiza speciilor izotopice ale hidrogenului din probe gazoase prin gaz cromatografie si analiza speciilor izotopice ale hidrogenului din probe lichide prin spectrometria de masa. Pentru optimizarea metodei gaz cromatografice s-a realizat un studiu cu ajutorul gaz cromatografului Varian CP 3800 la diferiti parametri.

Teza cuprinde doua parti: o parte teoretica si o parte experimentală.

Partea teoretica cuprinde doua capitole mari ce fac referire la doua metode de analiza a izotopilor hidrogenului: gaz cromatografia si spectrometria de masa.

Teza prezinta analiza speciilor izotopice ale hidrogenului din probe gazoase prin gaz cromatografie si analiza izotopilor hidrogenului din probe lichide prin spectrometria de masa, probe prelevate din raul Olt, inainte si dupa zona industriala a orasului Ramnicu Valcea.

Hidrogenul este primul element din sistemul periodic si are cea mai simpla structura dintre toti atomii celorlalte elemente.

Se cunosc trei izotopi ai hidrogenului si anume:

- izotopul obisnuit,  $^1_1\text{H}$ , numit protiu, al carui nucleu,  $\text{H}^+$ , este protiu;
- izotopul  $^2_1\text{H}$ , numit deuteriu,  $^2_1\text{D}$ , al carui nucleu,  $\text{D}^+$ , este deuterion;
- izotopul  $^3_1\text{H}$ , numit tritiu,  $^3_1\text{T}$ .

Un amestec izotopic contine sase specii izotopice:  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{T}_2$ ,  $\text{HD}$ ,  $\text{HT}$  si  $\text{DT}$ . Cele sase specii izotopice sunt in echilibru:  $\text{H}_2 + \text{D}_2 \leftrightarrow 2\text{HD}$ ;  $\text{H}_2 + \text{T}_2 \leftrightarrow 2\text{HT}$ ;  $\text{D}_2 + \text{T}_2 \leftrightarrow 2\text{DT}$ .

Tritiu este prezent in hidrogenul obisnuit in cantitati foarte mici, de ordinul  $1:10^{-17}$ , iar deuteriu se gaseste in hidrogenul obisnuit in proportie de 0,015%.

Descoperirea deuteriului a permis sa se instituie un nou capitol in chimie, foarte important si anume acela al substitutiei izotopice.

Hidrogenul molecular obisnuit este un amestec de trei parti ortohidrogen si o parte parahidrogen. La temperaturi mai scazute, proportia de parahidrogen este mai mare.

Ortoidrogenul si parahidrogenul se deosebesc dupa sensul de rotatie al nucleelor in jurul axelor proprii ale celor doi atomi care formeaza molecula de hidrogen si anume, la

ortohidrogen nucleele se rotesc in acelasi sens, iar la parahidrogen nucleele se rotesc in sens contrar.

Acest spin al nucleelor este analog, prin caracterul lui, cu spinul electronilor, dar campurile magnetice sunt insa mult mai slabe.

Ortohidrogenul si parahidrogenul au aceleasi proprietati chimice, dar se deosebesc prin unele proprietati fizice, cum sunt caldurile specifice si spectrele.

Deuteriul molecular obisnuit este un amestec 33% paradeuteriu si 66% ortodeuteriu.

Primul capitol se numeste “**Gaz-cromatografia**” si este format din cinci subcapitole.

Separarea prin gaz-cromatografie a speciilor izotopice ale hidrogenului a fost raportata in literatura datand din anul 1950.

Cromatografia este o metoda de separare a amestecurilor multicomponente. Ea se bazeaza pe repartitia diferita a componentelor unui amestec intre o faza mobila si o faza stationara, avand ca urmare deplasarea cu viteze diferite a componentelor purtate de faza mobila de-a lungul fazei stationare. Aceasta diferenta dintre vitezele de migrare ale componentelor este specifica naturii chimice a acestora, depinzand de proprietatile lor fizico-chimice.

Exista mai multe variante ale metodei cromatografice clasificate dupa tehnica, modul de lucru, proprietatile fizico-chimice ale fazelor etc. Dintre acestea, cea mai importanta varianta (folosita la separarea amestecurilor multicomponente gazoase, in particular la amestecurile multicomponente ale speciilor izotopice ale hidrogenului) este *gaz-cromatografia* (sau cromatografia in faza gazoasa). Aceasta varianta, care foloseste o faza mobila gazoasa, atrage dupa sine, in mod obligatoriu, utilizarea unor coloane de separare.

In continuarea lucrarii sunt prezentati parametrii de retinere: parametrii de retinere ajustati, parametrii de retinere corectati si parametrii de retinere relativi.

In continuare este prezentat gaz cromatograful cu descrierea partilor lui componente:

- 1 – butelia ce contine gazul purtator;
- 2 – instalatia de purificare, reglare si masurare a presiunii;
- 3 - dispozitiv pentru introducerea probei;
- 4 – termostat;
- 5 – coloana cromatografica;

6 – detector;

7 – inregistrator.

Gazul purtator inert, eliberat de o butelie ce contine gazul sub presiune, este trecut prin instalatia de purificare, reglare si masurare a presiunii, apoi prin dispozitivul de introducere a probei pe care o antreneaza in coloana cromatografica, unde are loc separarea in componentii individuali. La iesirea din coloana, acestia insotind gazul purtator intra in detector, care produce semnale transmise unui inregistrator.

In urmatorul subcapitol este prezentata analiza calitativa si analiza cantitativa a gaz cromatografiei.

Analiza calitativa consta in identificarea componentelor in functie de proprietatile acestora si ale aparaturii de analiza exista mai multe metode de identificare a componentelor probei.

Unul dintre cele mai simple moduri de identificare este compararea parametrilor de retinere ai componentelor probei cu cei ai unor substante cunoscute. Se pot utiliza doua variante ale metodei. Cea mai simpla varianta consta in compararea cromatogramei amestecului de analizat cu cromatograma unui amestec de substante cunoscute. A doua varianta consta in compararea cromatogramei amestecului dat cu cromatograma unei probe din acelasi amestec, la care s-au adaugat substante care se banuieste ca fac parte din proba.

Un mijloc foarte util pentru identificarea componentilor unui amestec este folosirea a doi sau mai multi detectori dintre care unul este universal, iar ceilalti specifici pentru o anumita clasa de substante.

Evaluarea rezultatelor unei analize cromatografice se face, in general, in trei etape:

1. Obtinerea cromatogramei propriu-zise.
2. Convertirea cromatogramei in date numerice privind analiza cantitativa ceea ce se reduce la masurarea inaltimii sau ariei picurilor. Aceasta se poate face fie manual, fie utilizand integratoare automate.
3. Corelarea datelor numerice obtinute din cromatograma, pentru a determina compozitia cantitativa a probei analizate.

In toate cele trei etape intervin numeroase erori; reproductibilitatea cu care se obtine picul unui component este afectata de numeroase erori posibile, legate de elementele constructive ale cromatografului respectiv: erori datorate modului de introducere a probei, datorate variatiilor de debit de eluent, datorate retinerii ireversibile in coloana a unei fractiuni din cantitatea de component, erori introduse de caracteristicile

detectorului; operatia de integrare propriu-zisa introduce si ea erori in analiza cantitativa.

Optimizarea proceselor de separare inseamna, de fapt, gasirea valorilor corespunzatoare a diferitilor parametri ai coloanei pentru care se obtine o rezolutie optima dar si un timp de analiza optim.

Cromatografia de gaze se aplica cu deosebit succes in analiza unor compusi din domeniul variat, organice sau anorganice.

Al doilea capitol din partea teoretica a lucrarii - **“Spectrometria de masa”**.

Acest capitol cuprinde trei subcapitole.

Spectrometria de masa utilizata pentru determinarea masei moleculare, compozitia substantei, are la baza analiza moleculei prin ionizare si observarea comportamentului in campul electric sau magnetic.

Aparatele folosite se numesc spectrometre de masa sau spectrografe de masa.

Spectrometria de masa a ajuns in ultimul timp una din cele mai importante metode de investigatie in studiul structurii substantelor organice si anorganice sau in analiza izotopica a elementelor.

Componentele de baza ale spectrometrului de masa sunt: sistemul de pompare, camera de ionizare si sursa de electroni, lentilele de focalizare, analizorul cuadrupolar si detectorul.

Proba este ionizata in sursa de ioni, unde se formeaza fragmente ionice. Aceste fragmente de ioni sunt filtrate printr-un filtru de masa unde sunt separati pe baza raportului masa/sarcina. Ionii sunt detectati de un multiplicator de electroni si amplificati, formand un curent masurabil. Acest curent este convertit apoi in unitati de concentratie volumica (procente sau ppm).

Aspectul unui spectru de masa depinde in mare masura de spectrometrul de masa cu care a fost obtinut. Daca detectia ionilor se face pe placa fotografica, spectrul de masa se prezinta sub forma unei placi de sticla pe care se vad niste coloane de linii de densitati diferite.

Fiecare linie reprezinta o imagine a fantei de iesire a sursei de ioni, imagine formata de diferitele fascicule de ioni rezolvate de spectrometru. Densitatea acestor linii este o masura a intensitatii acestor curenti ionici.

In cazul detectiei electrice a ionilor, spectrul de masa este furnizat de un inregistrator si se prezinta sub forma unei curbe.

Partea experimentală cuprinde trei capitole.

Capitolul trei se numește “**Aparatura folosită la analizarea probelor**”.

Acest capitol cuprinde două subcapitole cu descrierea aparaturii pe care se analizează probele gazoase prin gaz cromatografie și probele lichide prin spectrometria de masă.

Pentru analiza probelor gazoase s-a folosit gaz cromatograful Varian CP 3800 cu următoarele caracteristici:

- Coloana capilară (diametrul interior = 0,32 mm), fază staționară sită moleculară 5A (grosimea filmului = 30 μm), lungime 50 m și 75 m.
- Opțiune criogenică pentru cuptorul coloanei: pulverizare LN<sub>2</sub> cu ajutorul unei electrovalve, limita minimă a temperaturii egală (- 99 °C).
- Detector TCD și detector de ionizare în heliu.
- Sistem de valve pneumatice compus dintr-o valvă de prelevare/injecție și 5 valve de prelevare. Buclă de injecție a valvei de prelevare/injecție poate fi calibrată pe diferite volume (bucle: 5 μL, 10 μL, 50 μL).

Pentru analiza probelor lichide s-a folosit spectrometrul de masă cu sector magnetic cu flux continuu DELTA V PLUS CF-IRMS.

Câteva caracteristici ale spectrometrului de masă:

- sistem optic: pentru ioni de înaltă sensibilitate, utilizează un electromagnet cu focalizare la 90°;
- analizorul de masă: tip monolit fără suduri, sistem de încălzire integrat și controlat software;
- sistem de vid: pompa turbomoleculară (260 l/s), cu sistem automat de protecție;
- colector triplu, universal;
- domeniul de mase și rezoluția: domeniul de mase 1 ÷ 96 daltoni la tensiunea maximă de accelerare și rezoluția mai bună de 110;
- sensibilitatea în modul de lucru „continuous flow”: 1100 de molecule de CO<sub>2</sub> (m/z 44) cu încărcătura de He ce garantează o linearitate a raportului izotopic mai bună de 0,02 ‰ / nA;
- stabilitatea sistemului pe scala de mase: < 10 ppm;

Capitolul patru se numește „**Rezultate și discuții**” și cuprinde subcapitolele “**Analizele speciilor izotopice ale hidrogenului prin gaz cromatografie**” și “**Analizele speciilor izotopice ale hidrogenului prin spectrometrie de masă**”.

Pentru optimizarea metodei gaz cromatografice s-a realizat un studiu cu ajutorul gaz cromatografului Varian CP 3800 la diferiti parametrii.

Astfel s-au efectuat analize din cinci butelii etalon ce contineau amestecuri izotopice de diferite concentratii:

1. butelia etalon de concentratie 500 ppm D/D+H
2. butelia etalon de concentratie 5 % D/D+H
3. butelia etalon de concentratie 20% D/D+H
4. butelia etalon de concentratie 50% D/D+H
5. butelia etalon de concentratie 99% D/D+H

Analizele au fost efectuate utilizand pentru gaz cromatograful Varian CP 3800 doua tipuri de detectoare: detector de conductibilitate termica si detector de ionizare in heliu.

Pentru efectuarea si compararea analizelor, pe detectorul de conductibilitate termica, au fost folosite doua metode de analiza diferite.

Analizele au fost efectuate la o temperatura a cuptorului coloanei de (-99°C), temperatura ce reprezinta limita minima la care se poate seta cromatograful.

De asemenea, s-a lucrat la o temperatura pe detector de 100°C, iar pe filamentul acestuia temperatura setata a fost de 150°C.

Debitul de curgere al eluentului in timpul analizelor, la o temperatura a coloanei de -99°C, a fost de 9,9 mL/minut, iar viteza de curgere de 54, 57 cm/secunda la o presiune de 28 psi.

Timpul de retentie a fost cuprins intre 12-14 minute.

Pentru efectuarea si compararea analizelor pe detectorul de ionizare in heliu s-a lucrat cu cromatograful la diferiti parametrii: s-au utilizat coloane cromatografice de lungime variabila (50 m și respectiv 75 m), la temperaturi de lucru ale cuptorului coloanei cromatografice de (-75°C) și (-99°C) si utilizand bucle de injectie de 5 μL, 10 μL și 50 μL.

Metoda optima de lucru pentru analiza speciilor izotopice ale hidrogenului, rezultata in urma acestui studiu, foloseste urmatoarele componente si urmatorii parametrii de lucru ai gaz cromatografului:

- detector de ionizare in heliu - temperatura pe detector de 200°C;
- lungimea coloanei cromatografice de 75 m;
- bucla de injectie de 5 μL;
- temperatura de lucru a cuptorului coloanei cromatografice de (-99°C);
- timpul de retentie a fost cuprins intre 17-19 minute.

La utilizarea acestor parametrii, toate speciile izotopice ale hidrogenului au fost puse în evidență, iar concentrația în care se prezintă este egală cu cea a gazului etalon.

Analiza probelor lichide s-a realizat pe spectrometrul de masă cu sector magnetic cu flux continuu DELTA V PLUS CF-IRMS.

Probele de apă au fost prelevate în decursul a trei anotimpuri: iarnă, primăvara și vara, în lunile: ianuarie, aprilie și august 2008, iar rezultatele nu au fost influențate de starea vremii din cele trei anotimpuri, aflându-se în limitele normale admise.

Punctele de prelevare a probelor au fost: Raureni situat înaintea zonei industriale a municipiului Râmnicu Valcea și Tatarani, situat după zona industrială a municipiului Râmnicu Valcea.

Capitolul cinci se numește „**Concluzii generale**”.

În acest capitol au fost prezentate cele mai importante concluzii rezultate în urma analizelor speciilor izotopice ale hidrogenului din probe gazoase prin gaz-cromatografie și lichide prin spectrometrie de masă.