

Fenoly (jako celkové)

Fenoly jsou sloučeniny, které obsahují –OH skupinu vázanou na aromatickém jádře. Podobně jako alkoholy jsou schopné tvořit oxoniové soli, estery a fenoláty. Ve srovnání s alkoholy jsou kyselější, a proto lze k přípravě fenolátů použít i hydroxidy alkalických kovů. Fenoly s jednou hydroxylovou skupinou jsou poměrně stálé vůči oxidaci. Zato fenoly se dvěma – OH skupinami v poloze ortho a para se oxidují za porušení aromatického kruhu, vznikají chinony.

Fenoly jsou jak přirozeně se vyskytující, tak uměle vyráběné chemikálie. Fenoly a jejich příbuzné sloučeniny jsou přirozeně produkovány rostlinami a živočichy včetně lidí. Fenoly řadíme do skupiny těkavých organických látek (VOC). Fenol se nejvíce používá při výrobě plastů, ale také kaprolaktamu - látky určené pro výrobu nylonu 6 a dalších umělých vláken a bisfenolu A, používaného k výrobě epoxidu a dalších pryskyřic. Fenol se také používá k ničení bakterií a řas ve vodních kalech, k dezinfekci, nebo k výrobě některých léků.

Biokoncentrační factor (BCF) pro *Dahnia magna* je 1,28, pro řasu 0,54. Koeficient oktanol/voda, log K_{OW} se pohybuje v rozmezí 1,39 – 1,43. Poločas rozpadu fenolu v půdách je stanoven na 4 až 23 dní. Sorpční distribuční koeficient pro kaolinit (K_d) je stanoven na 0,010 až 0,054 l/g (Montgomery H.J., 2007).

Podle vyhlášky 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu je hodnota přípustného znečištění v půdách 0,050 mg/kg fenolu.

Standardizované metody stanovení

ISO/WD 11709 Soil quality – Determination of selected coal-tar derived phenolic compounds using high performance liquid chromatography (HPLC). *Norma je těsně před vydáním.*

Ostatní standardizované metody uvádí U.S. EPA, metoda je vhodná pro půdy nebo sedimenty, v případě spektrofotometrických metod se uvádí vhodnost pro tuhé matrice – odpady.

U.S. EPA method 8270C Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)

Metoda se používá pro stanovení polotěkavých organických látek v extraktu připraveném z tuhé matrice – odpady, půdy, sedimenty, ale i pro vzorky vod. Je vhodná pro stanovení neutrálních, kyselých i bazických organických látek, které se rozpouštějí v metylenchloridu a jsou schopné eluce bez derivatizace. Příprava vzorku se provádí podle metody U.S. EPA 3500, která uvádí jednotlivé metody přípravy vzorků. Pro stanovení fenolu je doporučována hlavně Soxhletova extrakce (metoda 3540, 3541) a extrakce rozpouštědlem 3540. Příprava referenčního vzorku se provádí podle metody U.S. EPA 8041 – phenol. Referenční vzorek musí obsahovat analyt v koncentraci 100 mg/l ve 2-propanolu. Pro přečištění při stanovení fenolů je podle metody EPA 3600c – Cleanup (1996) doporučována metoda EPA 3630 – Silikagel cleanup (adsorption) nebo metoda 3640 GPC – gelová permeační chromatografie. Kalibrace a kontrola se provádí podle požadavku metody U.S. EPA 8000. Zdroj: SW-846 U.S. EPA Method 3630 (EPA, 1996a)

U.S. EPA method 8041 Phenols by chromatography

Kapilární plynová chromatografie se využívá pro stanovení fenolů a dalších 20 aromatických látek. Pro extrakci se používá metoda U.S. EPA 3540 – Soxhletova extrakce nebo 3350 extrakce

ultrazvukem. Před analýzou je extrakt vyčištěn, extrakční činidlo je odstraněno extrakcí ve 2-propanolu. Noderivatizované fenoly mohou být stanoveny pomocí FID detektoru. Derivatizace probíhá s diazomethanem nebo pentafluorbenzylbromidem (PFBBBr).

Zdroj: SW-846 U.S. EPA Method 3630 (U.S. EPA, 1996a)

U.S. EPA Method 420.1 Phenolics, Total Recoverable, Spectrophotometric, Manual 4-AAP with distillation

Metodu lze použít pro všechny druhy vod, komunální a průmyslové odpady. Oddestilované fenolové sloučeniny reagují se 4-aminoantipyrinem při pH 10 v přítomnosti hexakvanoželezitanu draselného za vzniku antipyrinových barviv (červenohnědá barva). Intenzita barvy je funkcí koncentrace, absorbance se měří při vlnové délce 460 nm. Pro zvýšení citlivosti metody lze použít extrakci trichlormethanem, která umožňuje stanovit jednosytné fenoly asi od 1 µg/l výše.

Obdobou této normy je **ČSN ISO 6439 (75 7528)** Jakost vod – Stanovení jednosytných fenolů – Spektrofotometrická metoda se 4-aminoantipyrinem po destilaci. Datum vydání: Únor 1995.

U.S. EPA Method 420.2 Phenolics, Total Recoverable (Colorimetric, Automated 4-AAP with Distillation)

Metoda je vhodná pro všechny druhy vod a tuhé matrice (odpady). Vzorek se po destilaci přivádí do kontinuálně protékajícího nosného roztoku. Destilát se pak smísí s kontinuálně protékajícími roztoky 4-aminoantipyrinu a hexakvanoželezitanu draselného. Vzniklé zbarvení se měří v průtokovém spektrofotometru.

Methods for the Chemical Analysis of Water and Wastes (MCAWW) (U.S. EPA/600/4-79/020)

Obdobou této normy je ČSN EN ISO 14402 (75 7567) Jakost vod – Stanovení fenolů průtokovou analýzou (FIA a CFA). Datum vydání: Září 2000.

ISO 14507:2005 Soil quality – Pretreatment of samples for determination of organic contaminants.

Mezinárodní norma specifikuje 3 metody předúpravy vzorků půd v laboratoři před vlastním stanovením organických polutantů. Jsou zde uvedeny postupy s ohledem na chemických charakter stanovovaných látek: těkavé organické látky, polotěkavé organické látky – matrice obsahuje částice větší než 2 mm, má heterogenní distribuci kontaminantu v matrici, stanovení stabilních organických látek, velikost půdních částic je < 2 mm a polutanty jsou homogenně rozšířeny v matrici. Organické látky, které jsou stabilní mohou být připraveny pro analýzu podle ISO 11464.

ASTM D5369 – 93(2008)e1 ASTM D5369 – 93(2008)e1 Standard Practice for Extraction of Solid Waste Samples for Chemical Analysis Using Soxhlet Extraction

Je obecnou metodou pro extrakci organických látek z půd, sedimentů, kalů a jemnozrnných odpadů pomocí rozpouštědel. Metoda se používá pro určení celkového extrahovatelného obsahu (TSEC)-Soxhletova extrakce se uplatňuje hlavně při analýzách směsí (půdy/odpady), které vytváří emulze při přímém použití rozpouštědel. Pro organochlorové insekticidy se používá směs aceton/hexan (1:1).

Nestandardizované metody stanovení

Webster C., Smith M., Cooke M. (1993): Determination of the total phenol content of soils by high speed liquid chromatography with electrochemical detection. Journal of High Resolution Chromatography, V.16, No.9, 549-551.

Celkový obsah fenolů v půdách byl měřen metodou HPLC s EC detektorem. Půdy jsou extrahovány roztokem NaOH, extrakt je zachycen pomocí tuhé cartridge C₁₈ po úpravě pH.

Fung Y.S., Long Y.H. (2001): Determination of phenols in soil by supercritical fluid extraction-capillary electrochromatography. Journal of Chromatography A, V.907, 301-311.

Autoři popisují kombinaci superkritické fluidní extrakce (SFE) s metodou kapilární elektrochromatografie (CEC) pro extrakci a stanovení fenolů (10 analytů včetně methylfenolů) v půdách. Použitím superkritického CO₂ s 10% metanolem jako modifikátorem organických látek byl získán extrakt s obsahem alkylfenolů. Podmínek extrakce – 1 200 psi a 50 °C po dobu 45 minut, průtok extrakčního činidla 0,2 ml/min. Podmínky pro kapilární elektrochromatografii: 20 kV, mobilní fáze acetonitril – 4mM Tris, pH, kolona 45 cm. Použití SFE umožnilo snížit mez detekce alkylfenolů na 0,003 2 mg/kg.

Lima Diana L.D., Duarte Armando C., Esteves Valdemar I. (2007): Solid-phase extraction and capillary electrophoresis determination of phenols from soil after alkaline CuO oxidation. Chemosphere, 69, 561-568.

Alkalická CuO oxidace je používána při stanovení fenolů v matrici s organickými látkami již několik desetiletí. Metoda byla původně vyvinuta Hedges J.I., Ertel J.R. (1982) pro stanovení ligninu plynovou kapilární chromatografií. Lima et al. (2007) modifikují tuto metodu, kdy místo extrakce kapalinou (L-L extrakce se používá superkritická extrakce tuhou fází (SFE)). Pro zvýšení výtěžnosti byl modifikován postup s použitím cartridge C18. Autoři zjistili, že sekvenční extrakce s acetonitrilem a metanolem poskytuje nejlepší výsledky. Výtěžnost 12 analytů se pohybovala v rozmezí 84 – 112 % s relativní standardní odchylkou < 12 %. Výtěžnost jednotlivých analytů klesá s polaritou.