

Halogenované organické látky (AOX)

Skupina sloučenin spadající pod toto označení je potenciálně velice široká, jedná se o organické látky s obsahem chloru, brómu, jódu, fluóru. V půdách, odpadech a sedimentech se halogeny stanovují jako suma EOX (extrahovatelné organické halogeny). Hlavním zdrojem halogenovaných látek je výroba celulosy a papíru, používání chloru a chemikálií s obsahem chloru k bělení vláken (při tomto použití reaguje část chloru s organickou hmotou za vzniku organických chlorovaných látek – halogenů). Dalším významným zdrojem jsou spalovny odpadů.

Halogenované organické sloučeniny v odpadech a jiných pevných látkách jsou obvykle stanovovány ve formě EOX (extractable organic halides). Stanovení EOX zahrnuje stanovení organických halidů (EOX) jako Cl⁻. Extrahovatelné organické halidy obsahují chlor, jód, bróm. Někdy se v literatuře (Grøn et al., 2000) objevuje zkratka TOX = EOX (total organic halides) a POX (volatilní organické halidy). POX vyjadřují sumu organických halogenů v organických komponentách, které jsou extrahovatelné organickými rozpouštědly jímáním z vodných roztoků. Metody pro stanovení EOX zahrnují mikroculometrické metody, neutronovou aktivační analýzu, plynovou chromatografii (stanoví pouze individuální látky) a další. Neutronová aktivační analýza je jednou z technik pro stanovení absorbovatelných organických halogenů na aktivní uhlík ve vodách a extrahovatelných organických halogenů v pevných environmentálních vzorcích (Manninen et al., 1993; Oleksy-Frenzel et al., 2000). Pro stanovení celkového obsahu organických halogenů ve vodách a v rašelině byly publikovány metody iontové chromatografie (Putschew et al., 2003; Hua et al., 2006). Mezi standardní metody pro stanovení absorbovatelných organických halogenů (AOX) ve vodách a extrahovatelných organických halogenů (EOX) v sedimentech patří mikroculometrická titrační metoda (ASTM D 4744, 2001; Kankaanpää et al., 1997). Procedura extrakce pro vzorky sedimentů se skládá z 2 hod. extrakce ve směsi cyklohexan-isopropanol, následuje intenzivní třepání (16 hod.), poté centrifugace. Promytím se odstraňují anorganické chloridy, vzorek se nakonec koncentruje odpařením do sucha (rotační vakuová odparka). Eliminace anorganických halidů se provádí promytím vodou nebo dusičnanem draselným, který je účinnější. Nejpoužívanějšími metodami (Copper et al., 1984) pro analýzu EOX je mikroculometrická titrační metoda.

Standardizované metody

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 chemický charakter stanovovaných látek: těkavé organické látky, polotěkavé organické látky – matrice obsahuje částice větší než 2 mm pa, 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.

U.S. EPA 9023 Stanovení EOX

Tato technika determinuje celkové extrahovatelné organické halidy (EOX) jako Cl⁻, tedy neidentifikuje jednotlivé látky. Metoda 9023 patří k nejvíce užívaným technikám stanovení EOX. EOX jsou detekovány pyrolýzně/mikroculometricky. Stanovení EOX nezahrnuje organické látky s obsahem fluoru. Metodika je využívána pro stanovení EOX v pevných odpadech, půdách a suspendovaném materiálu, který je izolován z průmyslových odpadních vod.

1 g pevného vzorku je extrahován octanem ethylnatým sonifikací. 25 µl alikvotu extraktu je injektováno nebo dodáno do pyrolýzní pece proudem CO₂/O₂ (nebo jiné příslušné plynové směsi) a halid s obsahem vodíku (HX) je stanoven mikrokulometrickou titrací. Interference během stanovení EOX mohou být způsobeny kontaminanty, činidly, sklem. Sklo se ošetří roztokem chromanu a promyje v horké vodě, poté se sklo suší v muflové peci při 400 °C po dobu 15 až 30 min. Neměly by se používat plastové tuby a jiné komponenty, které nejsou vyrobeny z PTFE. Vzorky mohou být kontaminovány difúzí těkavých organických látek (např. methylenchlorid), těsněním septa apod. Analýzy je vhodné uskutečňovat v prostředí, kde se nepracuje s halogenovanými rozpouštědly a chemikáliemi. Během extrakce mohou být extrahovány také anorganické soli halidů, např. chlorid rtuťnatý, které mohou interferovat.

Vzorky po odběru jsou uchovávány zamražené (např. uchování na ledě) do doby analýzy. Vzorky by měly být uchovány v láhvích o objemu nejméně 25 ml s PTFE septem a měly by být chráněny před slunečním zářením. Analýza by se měla uskutečnit do 28 dní po extrakci vzorků. Po extrakci se vzorky uchovávají při teplotě max. 4 °C. Láhve na uskladnění vzorků je vhodné promýt a usušit v peci při 400 °C, z hlediska minimalizace kontaminace. U části vzorku se stanoví obsah sušiny zahříváním vzorku při 110 °C přes noc, jedná se o především vzorky suspendovaného materiálu z odpadních vod. 1 g alikvotu pevného vzorku se transferuje do 10 ml ampulky, přidá se 1 ml vody a 5 ml roztoku octanu ethylnatého, směs se promíchá a těsně se uzavře. Poté se ampulka třepe 30 sekund, a poté se umístí do vodní lázně ultrazvuku a sonifikuje se 15 min. Suspenze se nechá usadit a vrchní část se transferuje do 15 ml konické centrifugační tuby, tuba se uzavře a centrifuguje se 5 min. při 1 000 g. Vyčištěná vrstva octanu ethylnatého se přemístí do čisté 10 ml ampulky, uzavře se a uchovává se zamražená do doby analýzy. Pro analýzu se odebere 5 – 25 µl alikvotu octanu ethylnatého. Pyrolýzní/mikrokulometrický systém se nastaví do POX integračního módu a provede se vložení vzorku (přibližně 1 µl/s). Po dokončení integračního cyklu je k dispozici záznamová odpověď. Pokud odpověď přesahuje pracovní rozsah, opakuje se analýza po příslušném naředění vzorku. Jako blank se používá denně čerstvě připravený roztok octanu ethylnatého (25 µl). Přesnost a správnost metody pro EOX se stanoví pomocí trichlorbenzenu. Kalibrace mikrokulometrického titračního systému pro Cl- detekci se provádí injektováním různých množství standardů chloridu sodného přímo do titrační cely a odpověď se získá integrací POX módu. Detailně je procedura popsána v části 7.1.1-7.1.5. v metodice U.S. EPA 9023.

CEN/TC BT Date: 2007-02, TC BT WI CSS99014 Soil, sludge and treated biowaste Solid materials — Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX)

K pomletému vysušenému vzorku (< 0,1 mm) o hmotnosti 50 – 100 mg (podle očekávaného množství AOX) se přidá 20 – 30 mg aktivního uhlí a 10 ml 0,2M roztoku NaNO₃. Vzorek se protřepe a přefiltruje. Filtrační koláč se promývá roztokem NaNO₃ až do vymytí anorganických halidů. Vlhký filtr se vloží na lodičce do křemenné trubice spalovacího zařízení. Spalovací zařízení musí být schopno ohřevu na teplotu > 950 °C. Nasycený uhlík je spálen v atmosféře kyslíku. Ze vzorku se uvolní halogenovodíky, které jsou adsorbovány a halidy jsou následně stanoveny mikrokulometrickou titrací. *Metoda je ve schvalovacím procesu.*

Nestandardizované metody

Ivanova P.G., Aneta Z.V. (2008): Direct analysis of bottom sediments by a microculometric titration method for determination of total organic halide pollutants, *Microchimica Acta*, 161, 273-277.

Metodika stanovuje celkový obsah organických halidů pomocí přímého spálení vzorku (sedimentu) ve spalovacím systému a následně je obsah stanoven mikrokulometricky. Anorganické chloridy jsou odstraněny ze vzorku reakcí s dusičnanem draselným, nejlépe za působení UV záření. Metodika byla navržena pro analýzu celkového obsahu organických halidů v přírodních a antropogenních sedimentech. Detekční limit je 11 mg/kg.

Mikroculometrický titrační systém Dohrmann-120 pro analýzu je vybaven SBI modulem pro automatické vkládání vzorku, vysokoteplotním spalovacím zařízením a titrační celou. Desorpce anorganických chloridů je vykonávána v UV lázni s následnou centrifugací vzorku. Standardní certifikovaný roztok organických halidů a 2,4,5-tri-chlorofenol v isooktanu (10 mg/l) jsou využívány jako standardní roztoky, uchovávají se při 4 °C. Vodný roztok NaCl (5 mg/l) se používá jako roztok pro vytvoření standardních roztoků anorganických chloridů. Extrakce anorganických chloridů v sedimentech je vykonávána dusičnanem draselným (5 g/l) okyseleným koncentrovanou kyselinou dusičnou na pH=4. Vzorek pro analýzu se připraví podle metody ASTM D 3976. Před mikroculometrickou determinací jsou anorganické chloridy extrahovány z 1 g vzorku (usušeného při pokojové teplotě) pod mírným proudem dusíku s 25 ml roztoku dusičnanu draselného při použití ultrazvukové lázně (čas 10 min.). Tento krok se opakuje 2 x. Fáze se poté separují centrifugací – 30 min., při 15 000 rpm. Pevná fáze se usuší, pomele a upraví na velikost zrn 0,2 mm. Zvlášť se v části vzorku (2 g) stanoví obsah vlhkosti a sušiny při 110 °C. Pro vlastní mikroculometrické stanovení vzorku se použije 5 nebo 10 mg vzorku, která se vloží do modulu pro automatické dávkování vzorků. Parametry pro optimální oxidaci jsou následující: teplota spalovacího zařízení 1 000 °C, integrační čas 7 min., rychlost 2,5 cm/s, polarizační potenciál 250 mV, reziduální čas 300 s. Po spálení se vzorek titruje v mikroculometrické cele s generovanými ionty stříbra v 70% vodném elektrolytickém roztoku kyseliny octové. Mikroculometrická cela se každý den kontroluje pomocí anorganických standardů. Celkové množství organických halidů se vypočte v mg/kg.

Teplota sušení vzorku – optimální je sušení na vzduchu nebo pomocí proudu dusíku, takto dochází k cca 1 – 2 % ztrátě halidů, zatímco při teplotě 50 – 60 °C je ztráta 10 – 65 %. Dále je důležitá teplota pyrolýzy z důvodu přeměny organických halidů na anorganické titrovatelné formy (HCl a HOCl) – optimální teplota je 1 000 °C.