

Heptachlor

Heptachlor patří mezi polycyklické chlorované pesticidy, tzv. cyklodieny. Systematický název je 1,4,5,6,7,8,8-heptachloro-3a,4,7,7a-methano-1H-inden. Je klasifikován jako karcinogen skupiny 2B (IARC), patří mezi persistentní organické polutanty (POPs). Čistý heptachlor je bílá krystalická látka s kafrovým zápachem, technický heptachlor má nižší čistotu a světlehnědé zbarvení. Fyzikální a chemické vlastnosti jsou: bod varu 135 – 145 °C, bod tání 93 °C, log K_{ow} 3,87 – 5,44, dělicí koeficient organické uhlí a voda – log K_{oc} je 4,38 – 4,90 (Montgomery H.J., 2007). V minulosti byl používán jako insekticid především k ošetřování plodin a osiv v zemědělství a v domácnostech jako prostředek proti mravencům, termitům, červům apod. V současnosti jsou v mnoha zemích jeho výroba a použití zakázány. V ČR je jeho výroba a použití zakázána a jeho zdrojem v prostředí jsou staré ekologické zátěže.

V půdách je středně persistentní, rychle je transformován na heptachloreoxid. Váže se na půdní částice, migrace v půdním prostředí je pomalá a setrvává v půdě až dva roky. Adaptované bakterie jsou schopny rozložit až 95 % heptachloru za 4 týdny (Montgomery H.J., 2007). http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/heptachlor.pdf

Standardizované metody

Obecný princip stanovení heptachloru v půdách spočívá v extrakci vzorku půdy, zeminy vhodným rozpouštědlem nebo směsí rozpouštědel, získaný extrakt je po přečištění, např. gelovou permeační chromatografií a adsorpční chromatografií na Florisilu nebo na silikagelu modifikovaném H_2SO_4 analyzován metodou plynové chromatografie s detektorem elektronového záchytu nebo metodou plynové chromatografie s hmotnostním detektorem, případně s jiným detektorem.

ISO 10382:2002 Soil quality – Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls. Gas-chromatographic method with electron capture detection

Metoda popisuje kvantitativní stanovení sedmi polychlorovaných bifenyliů a sedmnácti organochlorovaných pesticidů v půdách. Je použitelná pro všechny typy půd. Vzorek je extrahován směsí aceton/petrolether, extrakt je přečištěn sloupcovou chromatografií (Al_2O_3) a stanoven metodou GC/ECD nebo GC/MS. V případě použití ECD je vhodné použít jinou GC (dvourozměrnou) metodu pro confirmaci.

U.S. EPA Method 8081B Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography (and ECD)

Metoda je použitelná pro řadu organochlorovaných pesticidů v kapalných a pevných maticích (aldrin, izomery HCH, chlornan, DDT a jeho metabolity, heptachlor a heptachloreoxid atd.). Vzorek je extrahován vhodnou extrakční technikou s použitím směsi rozpouštědel hexan:aceton (1:1) nebo dichlormethan:aceton (1:1). Pro extrakci organochlorovaných látek je možné využít Soxhletovou extrakci (U.S. EPA Method 3540), automatizovanou Soxhletovou extrakci (U.S. EPA Method 3541), zrychlenou tlakovou extrakci rozpouštědlem (U.S. EPA Method 3545), mikrovlnnou extrakci (U.S. EPA Method 3546), extrakci ultrazvukem (U.S. EPA Method 3550), extrakci tekutinou v superkritickém stavu (U.S. EPA 3562), případně jinou vhodnou extrakční metodu a rozpouštědlo. Následujícím krokem je přečištění extraktu. Výběr způsobu čištění je dán typem matrice vzorku a sloučeninou, která je stanovována. Doporučeny jsou čisticí techniky sloupcovou chromatografií s použitím sorbentu na bázi aluminu (U.S. EPA Method 3610), Florisilu (U.S. EPA Method 3620), silikagelu (U.S. EPA Method 3630), použití gelové permeační chromatografie (U.S. EPA Method 3640), nebo metody pro odstranění molekulové síry (U.S. EPA Method 3660). Pro extrakci i čištění lze použít řadu rozpouštědel, např. n-hexan, dichlormethan, aceton, diethylether, ethylacetát, isooktan,

před analýzou musí být vyměněny za n-hexan nebo isooktan. Nežádoucí interferencí je přítomnost ftalátů, molekulové síry, organofosforových pesticidů, PCB a koeluujících chlorfenolů. Extrakt je analyzován plynovou chromatografií s detektorem elektronového záchytu (GC/ECD) nebo s detektorem GC/ELCD, vybavenou buď jednou kapilární kolonou (DB-5 nebo ekvivalentní, o vnitřním průměru 0,25; 0,32; 0,53 mm) nebo dvěma kolonami se stacionárními fázemi různé polarizace (např. DB-608 nebo ekvivalentní a DB-1701 nebo ekvivalentní, obě o délce 30 m a průměru 0,53 mm, nebo DB-5 a DB 1701 a jejich ekvivalenty). Vhodná je také metoda plynové chromatografie s hmotnostním detektorem (GC/MS), je-li však koncentrace analytu pod 1 ng/μl je nutné použít selektivnější hmotnostní detektor. Pro potvrzení analytu je možné použít také metodu GC/AED (U.S. EPA Method 8085), je-li dostatečná koncentrace stanovovaného analytu.

U.S. EPA Method 8085 Compound-independent Elemental Quantitation of Pesticides by Gas Chromatography with Atomic Emission Detection (GC/AED)

Tato metoda je vhodná pro stanovení polotěkavých organochlorovaných, organofosforových, pesticidů a pesticidů obsahujících organický dusík a síru. Metoda využívá atomový emisní detektor, který se používá pro organické látky obsahující heteroatom ve své molekule. Metoda může být použita pro screeningovou analýzu vzorků, u kterých se předpokládá přítomnost organických sloučenin obsahujících heteroatom. Vzorek je extrahován směsí rozpouštědel aceton:hexan (1:1) nebo dichlormethan:aceton (1:1). Pro extrakci organochlorovaných látek je možné využít Soxhletovu extrakci (U.S. EPA Method 3540), automatizovanou Soxhletovu extrakci (U.S. EPA 3541), zrychlenou tlakovou extrakci rozpouštědlem (U.S. EPA 3545), mikrovlnnou extrakci (U.S. EPA 3546), extrakci ultrazvukem (U.S. EPA 3550), extrakci tekutinou v superkritickém stavu (U.S. EPA 3562), případně jinou vhodnou extrakční metodu a rozpouštědlo. V případě potřeby je nutno vzorek přečistit použitím vhodné čistící metody. Výběr způsobu čištění je dán typem matrice vzorku a sloučeninou, která je stanovována. Doporučeny jsou čistící techniky sloupcovou chromatografií s použitím sorbentu na bázi aluminu (U.S. EPA Method 3610), Florisilu (U.S. EPA Method 3620), silikagelu (U.S. EPA Method 3630), použití gelové permeační chromatografie (U.S. EPA Method 3640), nebo metody pro odstranění molekulové síry (U.S. EPA Method 3660). Pro extrakci i čištění lze použít řadu rozpouštědel, např. n-hexan, dichlormethan, aceton, diethylether, ethylacetát, isooktan, před analýzou musí být vyměněny za isooktan. Extrakt je injektován do plynového chromatografu s atomovým emisním detektorem. Atomový emisní detektor používá helium v plazmatickém stavu, který je indukován mikrovlnným zářením. Teplota v detektoru je působením plazmatického helia tak vysoká, že dochází ke štěpení vazeb analytů vstupujících do detektoru z chromatografu. U vznikajících volných atomů dochází k excitaci elektronů a jejich návratu do základních poloh spojených s emisí záření o vlnové délce charakteristické pro sledovaný prvek. Intenzita záření je úměrná koncentraci prvku ve vzorku.

U.S. EPA Method 8270D Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)

Metoda je určena pro stanovení polotěkavých organických látek z extraktů z různých environmentálních matric včetně půd. Vhodnými extrakčními metodami pro půdy jsou metody U.S. EPA 3540, 3541, 3545, 3546, 3550, 3560, 3561. Extrakty jsou v případě potřeby přečištěny vhodným čistícím postupem, a přečištěné extrakty jsou analyzovány metodou plynové chromatografie s hmotnostní detekcí. Hmotnostní detektor musí být schopen provést scan v rozmezí 35 – 500 amu za 1 sekundu nebo rychleji, ionizační technikou je elektronová ionizace. Hmotnostním analyzátozem může být iontová past nebo kvadrupólový analyzátor. Pro vyhodnocování se používají izotopicky značené vnitřní standardy, např. naftalen-d₈, 1,4-dichlorbenzen-d₄ apod. V případě heptachloru lze jako čistící metodu použít U.S. EPA 3610, 3620, 3630, 3640, 3660. Vyčištěný extrakt je analyzován. Podmínky GC/MS analýzy musí splňovat určitá kritéria, která jsou detailně popsána v metodě.

U.S. EPA Method 8000C Determinative Chromatographic Separations

Tato metoda není metodou pro stanovení jednotlivých analytů, ale je návodem pro analytickou chromatografii, popisuje požadavky na kalibraci a kontrolu kvality chromatografických metod. Určuje

možnosti využití vnitřní kalibrace pomocí izotopicky značených standardů nebo bromovaných či fluorovaných analogů stanovovaných látek atd.

Standardizované extrakční metody a metody předúpravy

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.

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).

U.S. EPA Method 3540 Soxhlet extraction

Extrakční metoda je vhodná pro extrakci netěkavých a polotěkavých analytů z pevných vzorků jako jsou půdy, odpady a kaly. Při extrakci je vzorek v těsném kontaktu s extrahujícím rozpouštědlem. Vzorek je smíchán s bezvodým síranem sodným a vložen do extrakční patrony, a dále extrahován v Soxhletově aparatuře vhodným rozpouštědlem. Extrakt je vysušen, zakonzentrován a připraven k dalšímu použití buď k přečištění nebo přímé analýze.

U.S. EPA Method 3541 Automatic Soxhlet extraction

Podobně jako v předchozím v případě se jedná o metodu vhodnou k extrakci netěkavých a polotěkavých látek z pevných vzorků, včetně půdních vzorků. Metoda využívá komerčně dostupné zařízení. Extrakce analytů je rychlejší ve srovnání s klasickou Soxhletovou metodou. Odlišnost spočívá mimo jiné v tom, že na počátku extrakce je vzorek v patroně umístěn do vařícího rozpouštědla, po určité době je vzorek vytažen nad hladinu rozpouštědla a je promýván kondenzujícím rozpouštědlem, které s sebou unáší extrahované analyty. Po extrakci je rozpouštědlo odpařeno na požadované množství a extrakt je použit k analýze.

U.S. EPA Method 3545 Pressurized fluid extraction – zrychlená automatická extrakce

Metoda se používá pro extrakci ve vodě nerozpustných nebo velmi málo rozpustných organických látek z půd, sedimentů, kalů a odpadních materiálů. Extrakce probíhá za vyšších teplot (100 – 180 °C) a vyšších tlaků (1 500 – 2 000 psi). Zvýšená teplota i tlak během extrakce umožňují provést extrakci při nižší spotřebě rozpouštědla a za kratší dobu než klasická Soxhletova extrakce. Vzorek je po úpravě vložen do extrakční cely, která je zahřátá na požadovanou teplotu a v systému je zvýšen tlak. Analyty jsou vyextrahovány během 5 – 10 min. Výběr rozpouštědla je důležitý s ohledem na vlastnosti extrahovaných složek.

U.S. EPA Method 3546 Microwave extraction

Metoda se používá pro extrakci ve vodě nerozpustných nebo velmi málo rozpustných organických látek z půd, sedimentů, kalů a odpadních materiálů. Extrakce probíhá v komerčně dostupných zařízeních. Zařízení využívá mikrovlnného záření k ohřevu vzorku na vyšší teplotu (100 – 115 °C), a zároveň ke zvýšení tlaku v uzavřeném systému (50 – 175 psi), který obsahuje vzorek a vhodné rozpouštědlo. Spotřeba rozpouštědla při mikrovlnné extrakci je nižší a extrakce probíhá rychleji než v případě klasické Soxhletovy extrakce.

U.S. EPA Method 3550C Ultrasonic extraction

Extrakce ultrazvukem se používá pro extrakci netěkavých a polotěkavých analytů z pevných vzorků, včetně půdních vzorků. V případě nízkých obsahů extrahovaných látek se používá pro extrakci vyšší množství vzorku a extrakce rozpouštědlem se opakuje třikrát po sobě, při vysokých koncentracích analytů se použije menší množství vzorku a extrakce probíhá pouze jednou. Extrakt je vhodné před vlastní analýzou přefiltrovat. Metoda není tak účinná jako ostatní extrakční metody.

U.S. EPA Method 3562 Supercritical fluid extraction

Superkritická fluidní extrakce používá pro extrakci analytů z pevných vzorků, včetně půd, tekutinu v superkritickém stavu. Vzorek je homogenizován smícháním se stejným objemem CO₂ v tuhém stavu. Alikvót této směsi je umístěn do extrakční nádoby a je extrahován CO₂ v superkritickém stavu bez přídavku modifikátorů. Po dobu 200 min. probíhá statická extrakce a následujících 30 min. probíhá dynamická extrakce. Extrakt je zachycen v případě organochlorovaných pesticidů na pevném sorbentu oktadecylsilanovém, v případě PCB na Florisilu. Sorbent je pak promýván rozpouštědlem, které vyextrahuje zachycené analyty ze sorbentu.

Standardizované metody přečištění

U.S. EPA Method 3600 Cleanup

Metoda je obecným souhrnem čistících metod používaných pro přečištění extraktů, na principu adsorpce (adsorpce na Florisil, silikagel nebo Al₂O₃), velikosti molekul (gelová permeační chromatografie), acidobazické extrakce a oxidačně-redukčních metod (odstranění molekulové síry, nebo čištění kyselinou sírovou a manganistanem draselným).

U.S. EPA Method 3610 Alumina Cleanup

Alumina je porézní a granulární forma Al₂O₃, pro chromatografické čištění je dostupná ve formě kyselé, neutrální a bazické. Používá se pro separaci látek různé polarity nebo pro odstranění interferujících složek z extraktu. Bazická alumina má pH v oblasti 9 – 10, používá se pro odstranění neutrálních a bazických interferujících látek – alkoholů, alkanů, steroidů, alkaloidů, přírodních pigmentů. Neutrální alumina má pH v oblasti 6 – 8, používá se k odstranění aldehydů, ketonů, chinonů, esterů, laktonů, glykosidů. Kyselá alumina má pH v oblasti 4 – 5 a používá se k odstranění lipidických pigmentů a silných kyselin, které by mohly podléhat chemisorpci na bazickém sorbentu. Kyselá alumina se v této metodě nepoužívá.

U.S. EPA Method 3620 Florisil Cleanup

Čištění na Florisilu se provádí klasickou sloupcovou chromatografií nebo extrakcí na pevné fázi s kolonkami naplněnými Florisilem. Florisil musí být v případě organochlorovaných uhlovodíků aktivován zahřátím na teplotu 130 °C po dobu minimálně přes noc. Elučním rozpouštědlem by měl být v případě organochlorovaných látek hexan a směs diethylether/hexan.

U.S. EPA Method 3630C Silica Gel Cleanup

Silikagel je adsorbent, který má slabě kyselé vlastnosti. Může být používán v sloupcové chromatografii pro separaci interferujících látek od sledovaných analytů, případně pro separaci látek různé polarity. Může být aktivován (zahřátím na teplotu 150 – 160 °C) nebo deaktivován přídavkem 10 % vody. Metoda je vhodná pro čištění extraktů pro analýzu polycyklických aromatických uhlovodíků, PCB, derivatizovaných fenolů, organochlorovaných pesticidů. Silikagel může být rovněž naplnit kolonek pro extrakci na pevné fázi. Extrakčním činidlem v případě organochlorovaných pesticidů musí být hexan. Elučním činidlem je pro heptachlor hexan a heptachlor je obsažen v první frakci po eluci.

U.S. EPA Method 3640 Gel-Permeation Cleanup

Gelová permeační chromatografie je metodou pro čištění extraktu založenou na síťovém efektu. Používá organická rozpouštědla a hydrofóbní gely k separaci látek na základě velikostí jejich molekul. Hydrofóbní gel je porézní divinylbenzen-styrenový kopolymer. Metoda se používá pro odstranění lipidů, bílkovin, polymerních sloučenin, přírodních pryskyřic a polymerních sloučenin a jiných vysokomolekulárních látek z extraktů. Nabobtnalý gel je naplněn v koloně a po nanesení extraktu je promýván vhodným rozpouštědlem. Získaný přečištěný extrakt je dále zakoncentrován a použit k analýze chromatografickou metodou.

U.S. EPA Method 3660B Sulfur Cleanup

Elementární síra se vyskytuje převážně v sedimentech a průmyslových odpadech. V rozpouštědlech se rozpouští podobně jako některé organochlorované a organofosforové pesticidy, takže společně s těmito látkami prochází všemi kroky úpravy vzorku – extrakcí a čištěním. Její přítomnost v extraktu se projevuje negativně při chromatografické analýze. Elementární síra se odstraňuje přidáním práškové mědi nebo siřičitanu tetrabutylammonného. Prášková měď může způsobit degradaci některých pesticidů, např. heptachloru, proto se používá siřičitan tetrabutylamonný.

Literatura

Montgomery J.H. (2007): Groundwater Chemicals. Desk references. Fourth edition. CRC Press Taylor and Francis Group, Boca Raton, Florida.