

Nemethanové těkavé organické sloučeniny

Stanovení nemethanových těkavých organických sloučenin (NMVOC)

Nemethanové těkavé organické sloučeniny nemají žádnou „hmatatelnou“ definici, která by byla snadno realizovatelná laboratorními chemickými nebo fyzikálními postupy. Jejich přesná definice je uvedena v tzv. Göteborgském protokolu (Gothenburg protocol 1999): „*těkavé organicky látky, neboli VOC, jsou, pokud není definováno jinak, všechny organické látky antropogenního původu, s výjimkou methanu, které jsou schopny za přítomnosti slunečního záření reagovat s oxidy dusíku za vzniku fotochemických oxidantů*“.

Kladem této definice je skutečnost, že vychází z nepříznivého působení sledovaných látek na kvalitu venkovního ovzduší a že ponechává prostor dalšímu vědeckému zkoumání souboru takto definovaných znečišťujících látek. Fyzikálně-chemickou veličinou vyjadřující schopnost reagovat za přítomnosti slunečního záření za vzniku fotochemických oxidantů je tzv. potenciál tvorby přízemního ozonu (POCP - *Photochemical Ozone Creation Potential*). Hodnoty POCP jsou průběžně zveřejňovány v řadě publikací (Derwent a kol. 1991), (Derwent a kol. 1996), (Derwent a kol. 2007).

V následující tabulce jsou uvedeny základní skupiny organických sloučenin rozříděných podle jejich POCP.

Tabulka 1 Pořadí organických látek podle hodnoty POCP (Derwent a kol. 1991)

Typ sloučenin	Sloučeniny
S nejvyšším vlivem na tvorbu fotochemických oxidantů	
alkany	> C ₆ s výjimkou 2,3-dimethylpentanu
alkeny	C ₂ -C ₁₁
aromatické uhlovodíky	C ₇ -C ₁₀
aldehydy	všechny kromě formaldehydu a benzaldehydu
biogenní sloučeniny	isopren (2-methyl-1,3-butadien)
Se středním vlivem na tvorbu fotochemických oxidantů	
alkany	C ₃ -C ₅ alkany a 2,3-dimethylpentan
aldehydy	formaldehyd
ketony	methylethylketon a 4-methylpentan-2-on
alkoholy	ethanol
estery	C ₄ -C ₉
Se malým vlivem na tvorbu fotochemických oxidantů	
alkany	methan a ethan
nenasyčené uhlovodíky	acetylen, styren
aromatické uhlovodíky	benzen
aldehydy	benzaldehyd
ketony	aceton
alkoholy	methanol, isopropanol, t-butanol
kyseliny	mravenčí, octová, propionová
estery	methylacetát
chlorované uhlovodíky	chlormethan, dichlormethan, tetrachloroethan, vinylchlorid, aj.

Výše uvedenou tabulkou jsou bohužel klady Göteborgské definice vyčerpány. Např. pojem „všechny organické látky“ zahrnuje jak individuální chemické sloučeniny (doposud známy přibližně 4 miliony uměle připravených organických sloučenin), tak jejich směsi (prakticky

nevyčíslitelné množství). Závaznost Göteborgského protokolu je navíc omezena pouze na území USA, Kanady a Evropy společně s vybranými oblastmi bývalého Sovětského svazu. Úplným popřením hlavního smyslu definice je vsuvka „pokud není definováno jinak“, která umožnila smluvním státům zavedení dalších zdánlivě zjednodušujících definic platných pro určitá průmyslová odvětví. Patrně nejpřísnější všeobecně platnou definici těkavých organických látek má v současné době Česká republika (Zákon o ochraně ovzduší 86/2002): „*těkavou organickou látkou (VOC) je jakákoli organická sloučenina nebo směs organických sloučenin, s výjimkou methanu, jejíž počáteční bod varu je menší nebo roven 250 °C, při normálním atmosférickém tlaku 101,3 kPa*“.

Smyslem této definice bylo jednoduché postižení co nejširšího rozsahu činností, při nichž může dojít ke znečištění ovzduší organickými látkami. Z přehledu uvedeného v tabulce XVI je však zřejmé, že z fyzikálně-chemického hlediska většina zahrnutých sloučenin těkavými látkami vůbec není a navíc velká část z nich má zanedbatelný POCP.

Tabulka 2 Přehled sloučenin s normálním bodem varu nižším než 251 °C

Typ sloučenin	Počet atomů uhlíku v molekule sloučeniny
alkany	C ₁ -C ₁₃
alkeny	C ₂ -C ₁₄
aromatické uhlovodíky, včetně jejich alkylderivátů	C ₆ -C ₁₃
alkoholy	C ₁ -C ₁₀
aldehydy	C ₁ -C ₁₁
ketony	C ₃ -C ₁₂
jednosytné organické kyseliny	C ₁ -C ₈
estery	C ₃ -C ₁₂
ethery	C ₂ -C ₁₂
aminy	C ₁ -C ₁₀

Velmi široké pojetí této naší „národní“ definice má za následek, že těkavými organickými látkami jsou prakticky všechny průmyslově významné organické látky (např. i dehet). To způsobuje potíže jak při analýze odpadních plynů zaměřené na určení emisí VOC, tak při návrhu odlučovacích zařízení, která musí splňovat daleko přísnější kritéria, než je běžné v zahraničí. V neposlední řadě bude Česká republika v nevýhodném postavení při posuzování úrovně plnění závazků vyplývajících z mezinárodních smluv. V roce 1990 činily v České republice roční emise VOC 435 000 tun, závazný národní emisní strop pro rok 2010 je 220 000 tun a návrh národního emisního stropu pro rok 2020 je 128 000 tun. Dosažení těchto cílů s uvedenou národní definicí VOC při zachování současného tempa průmyslového růstu bude velmi obtížné (pokud ji budou orgány státní správy vůbec schopny aplikovat).

Manuální metody stanovení

Ke stanovení obsahu NMVOC v plynných směsích lze použít manuální metody spočívající v identifikaci a stanovení jednotlivých VOC a vyjádření celkového obsahu NMVOC např. ve formě hmotnostní koncentrace celkového organického uhlíku (TOC).

Základní metodou v této oblasti je stanovení hmotnostní koncentrace jednotlivých organických sloučenin založené na použití aktivního uhlí a následné desorpci rozpouštědlem (ČSN EN 13649). Metoda využívá standardních postupů odběru vzorku pomocí aktivního uhlí, úpravy vzorku a analýzy vzorků těkavých organických sloučenin, které se uvolňují například z procesů aplikujících rozpouštědla, metodou GC-MS, popř. GC-MD. Výsledkem

stanovení jsou hmotnostní koncentrace jednotlivých plynných organických sloučenin (např. v mg/m^3) v rozsahu hmotnostních koncentrací $0,5 \text{ mg}/\text{m}^3$ až $2\,000 \text{ mg}/\text{m}^3$.

Uvedená metoda má celou řadu modifikací určených pro analýzu volného ovzduší. Příkladem je mezinárodní norma popisující odběr vzorku těkavých organických sloučenin ve vnitřním, venkovním a pracovním ovzduší sorpčními trubicemi, tepelná desorpce a analýza plynovou chromatografií (ČSN ISO 16017-1). Metoda je určena pro široký okruh VOC včetně uhlovodíků, halogenovaných uhlovodíků, esterů, glykol etherů, ketonů a alkoholů. Pro odběr vzorků těchto sloučenin se doporučuje použití mnoha různých sorbentů s navzájem rozdílnými vlastnostmi. Při sorpci velmi polárních sloučenin je zpravidla nutná jejich konverze na vhodný derivát, sloučeniny s nejnižším bodem varu jsou sorbenty zadržovány pouze částečně v závislosti na okolní teplotě a mohou být stanoveny pouze semikvantitativně. Záchyt sloučenin se středně vysokým bodem varu na sorbentech probíhá kvantitativně, ale jejich zpětné uvolnění může být pouze částečné. Uvedený postup je určen pro stanovení par těkavých organických sloučenin (VOC) v rozsahu hmotnostní koncentrace jednotlivých sloučenin $0,5 \text{ mg}/\text{m}^3$ až $100 \text{ mg}/\text{m}^3$. Metodika zahrnuje i postup určení průnikového objemu použitím standardní plynné směsi a obsáhle se věnuje problematice sorbentů.

Velmi komplikovanou metodu uvádí US EPA jako *Method 25 – Determination of total gaseous nonmethane organic emissions as carbon* (Code of Federal Regulations US EPA 1999). Vzorek odpadního plynu je po filtraci a odloučení vodní páry kondenzací jímán do vzorkovnice. Po skončení odběru vzorku se zachycený kondenzát zoxiduje, přičemž NMVOC se převedou na CO_2 . Takto vzniklý oxid uhličitý se zredukuje na CH_4 a stanoví pomocí plamenového ionizačního detektoru (FID). Plynný obsah vzorkovnice se přivádí do kolony plynového chromatografu, v níž se NMVOC separují od CO , CO_2 a CH_4 . Oddělené NMVOC se oxidují na oxid uhličitý, zredukuje na CH_4 s stanoví pomocí plamenového ionizačního detektoru (FID). Stanovení je pochopitelně rušeno oxidem uhličitým vodní parou. O celkové nejistotě této metody lze diskutovat.

Další komplikovanou metodou stanovení NMVOC je metoda: *Method TO-12 for the determination of non-methane organic compounds (NMOC) in ambient air using cryogenic preconcentration and direct flame ionization detection (PDFID)* (Compendium of methods for Organic Compounds US EPA 1999). Vzorek vzduchu je buď veden přímo do přenosného plynového chromatografu, nebo se jímá do kanistru pro další zpracování. Při této variantě se vzorek zachycený v kanistru převede do kryogenní jednotky, v níž při teplotě asi -186°C (kapalný argon) dojde ke kondenzaci NMVOC (zatímco dusík, kyslík, methan zůstanou v plynné fázi a nezachytí se v jednotce). Po kondenzaci se obsah jednotky nosným plynem převede znovu do plynné fáze a vede do plynového chromatografu s FID detektorem. Z popisu metodiky je zřejmé, že stanovení ruší vodní pára, která je častou součástí sledovaných odpadních plynů.

Instrumentální on-line metody stanovení

Instrumentální metody stanovení NMVOC využívají výlučně FTIR spektrometrie, např. *Method 320 Measurement of vapor phase organic and inorganic emissions by extractive Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy* (Code of Federal Regulations US EPA 1999), popř. metodu určenou pro pracovní ovzduší (NIOSH method 3800 1994). Postup stanovení NMVOC odpovídá v principu metodám manuálním, tj. po identifikaci a stanovení jednotlivých NMVOC se jejich celkový obsah vyjadřuje například jako hmotnostní koncentrace TOC.

Postupy využívající plamenového ionizačního detektoru (FID), např. kontinuální metody stanovení nízkých hodnot hmotnostní koncentrace celkového plynného organického uhlíku ve spalinách využívající plamenového ionizačního detektoru (ČSN EN 12619) nebo kontinuální metody stanovení hmotnostní koncentrace celkového plynného organického uhlíku v odpadních plynech z procesů aplikujících rozpouštědla využívající plamenového ionizačního detektoru (ČSN EN 13526), nelze použít, protože obě popsané metody principiálně nerozlišují jednotlivé těkavé organické látky (tzn. ani methan).

Normované metody stanovení

Pro stanovení NMVOC v odpadních plynech ze stacionárních zdrojů neexistuje normovaná metoda stanovení.

Literatura

Code of Federal Regulations, Title 40, 40CFR60 *Standard of Performance for new stationary sources*, 1999.

Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air – second edition, US EPA 1999.

ČSN EN 12619 *Stacionární zdroje emisí – Stanovení nízkých hodnot hmotnostní koncentrace celkové plynného organického uhlíku ve spalinách – Kontinuální metoda využívající plamenového ionizačního detektoru*, ČNI Praha 2000.

ČSN EN 13526 *Stacionární zdroje emisí – Stanovení hmotnostní koncentrace celkového plynného organického uhlíku v odpadních plynech z procesů aplikujících rozpouštědla – Kontinuální metoda využívající plamenového ionizačního detektoru*, ČNI Praha 2002.

ČSN EN 13649 *Stacionární zdroje emisí – Stanovení hmotnostní koncentrace jednotlivých organických sloučenin – Metoda založená na použití aktivního uhlí a následné desorpci rozpouštědlem*. ČNI, Praha 2002.

ČSN EN ISO 16017-1 *Vnitřní, venkovní a pracovní ovzduší - Odběr vzorku těkavých organických sloučenin sorpčními trubicemi, tepelná desorpce a analýza kapilární plynovou chromatografií - Část 1: Odběr vzorku prosáváním sorpční trubicí*, ČNI Praha 2001.

Derwent R.G. a Jenkin M.E.: *Hydrocarbons and the long range of ozone and PAN across Europe*, Atmospheric Environment, Vol. 25A, No. 8, 1661-1678, 1991.

Derwent R.G., Jenkin M.E. a Saunders S.M.: *Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions*, Atmospheric Environment, Vol. 30, No. 2, 181-199, 1996.

Derwent R.G., Jenkin M.E., Passant N.R. a Pilling M.J.: *Photochemical ozone creation potentials (POCPs) for different emission sources of organic compounds under European conditions with a Master Chemical Mechanism*, Atmospheric Environment, Vol. 41, 2570 - 2579, 2007.

Gothenburg Protocol to Abate Acidification, Eutrophication and Ground-level Ozone 1999.

NIOSH method 3800 *Organic and inorganic gases by extractive FTIR spectrometry*, Manual of Analytical Methods (NMAM), 4. vydání 1994.