

Polycyklické aromatické uhlovodíky

Stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH)

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH) tvoří početný soubor analytů vznikajících nedokonalým spalováním paliv přírodními procesy i antropogenním působením. Některé z PAH jsou významnou surovinou chemického průmyslu (výroba polymerů, barviv, léčiv, pryskyřic, detergentů, desinfekčních prostředků apod.).

Velikost souboru PAH, který se sleduje v odpadních plynech, je dán příslušnými právními předpisy. Výběr analytů se řídí především vlivem těchto látek na lidské zdraví, názory na význam jednotlivých členů tohoto souboru se ovšem dosti liší.¹

Tabulka 11 Vybraný soubor PAH sledovaných v odpadních plynech stacionárních zdrojů

Název	tenze par (kPa při 25°C)	Název	tenze par (kPa při 25°C)
naftalen	$1,1 \cdot 10^{-2}$	chrysen	$5,7 \cdot 10^{-10}$
acenaftylen	$3,9 \cdot 10^{-3}$	reten	$\sim 10^{-6}$
acenaften	$2,1 \cdot 10^{-3}$	benzo[b]fluoranthen	$6,7 \cdot 10^{-8}$
fluoren	$8,7 \cdot 10^{-5}$	benzo[k]fluoranthen	$2,1 \cdot 10^{-8}$
9-fluorenon	$\sim 10^{-5}$	perylene	$7 \cdot 10^{-10}$
anthracen	$3,6 \cdot 10^{-6}$	benzo[a]pyren	$7,3 \cdot 10^{-10}$
fenanthren	$2,3 \cdot 10^{-5}$	benzo[e]pyren	$7,4 \cdot 10^{-10}$
fluoranthen	$6,5 \cdot 10^{-7}$	benzo[g,h,i]perylene	$1,3 \cdot 10^{-11}$
pyren	$3,1 \cdot 10^{-6}$	indeno[1,2,3-c,d]pyren	$\sim 10^{-11}$
cyklopenta[c,d]pyren	$\sim 10^{-7}$	dibenzo[a,h]anthracen	$1,3 \cdot 10^{-11}$
benzo[a]anthracen	$1,5 \cdot 10^{-8}$	koronen	$2 \cdot 10^{-13}$

Přehled PAH sledovaných US EPA je uveden v následující tabulce.

Tabulka 2 Polycyklické aromatické uhlovodíky sledované US EPA

Poř.č.	Název	Karcinogenní účinky	Poř.č.	Název	Karcinogenní účinky
1	naftalen	-	9	benzo[g,h,i]perylene	-
2	acenaften	-	10	benzo[a]anthracen	+
3	acenaftalen	-	11	chrysen	+
4	fluoren	-	12	benzo[b]fluoranthen	+
5	fenanthren	-	13	benzo[k]fluoranthen	+
6	anthracen	-	14	benzo[a]pyren	+
7	fluoranthen	-	15	dibenzo[a,h]anthracen	+
8	pyren	-	16	indeno[1,2,3-c,d]pyren	+

¹ Podle nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 166/2006 ze dne 18. ledna 2006, kterým se zřizuje evropský registr úniků a přenosů znečišťujících látek a kterým se mění směrnice Rady 91/689/EHS a 96/61/ES se pro účely ohlášení úniků do ovzduší PAH měří jako benzo[a]pyren (50-32-8), benzo[b]fluoranthen (205-99-2), benzo[k]fluoranthen (207-08-9), indeno[1,2,3-cd]pyren (193-39-5) (odvozeno z nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 850/2004 ze dne 29. dubna 2004 o perzistentních organických znečišťujících látkách.

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH) jsou velice komplikovaným souborem analytů a jejich analýza, především odběr vzorku, je značně obtížná. Hlavním zdrojem komplikací jsou jejich rozdílné vlastnosti, především tenze par, která například u naftalenu činí $1,1 \cdot 10^{-2}$ kPa a u koronenu $2 \cdot 10^{-13}$ kPa při 25°C . Obecně platí, že PAH s tenzí par přesahující 10^{-8} kPa se za podmínek odběru vzorku vyskytují v plynné i pevné fázi (tzn. sorpci na pevných částicích aerosolu). Metoda odběru vzorku proto musí zahrnovat všechny fáze sledovaného aerosolu. Významnou komplikací je dále skutečnost, že PAH sorbované na pevných částicích se v průběhu vzorkování i dalších úprav mohou desorbovat. Z toho důvodu nelze odděleně stanovit obsah těchto látek v plynné fázi a v pevné fázi sledované matrice. Správnost výsledků analýzy je dále ovlivňována kontaminací (vzorkovací trať, rozpouštědla, činidla, nádoby apod.), rozkladem PAH působením tepla, UV záření a některých dalších složek sledované matrice, např. NO_2 .

Manuální metody stanovení

Metody vzorkování a analýzy PAH jsou do jisté míry charakteristické pro všechny toxické organické sloučeniny vyskytující se v heterogenních formách v aerosolech. PAH jsou v reálných aerosolech přítomny obvykle ve dvou fázích. Část analytů je sorbována na tuhých částicích aerosolu a část je přítomna v plynné fázi. Distribuce analytu mezi tyto systémy je dána především teplotou a složením matrice. Podobně jako pro stanovení ostatních složek heterogenních systémů sestává analýza z několika základních kroků - vzorkování, izolace analytů, jejich zakoncetrování a vlastní analýza. Běžným postupem aplikovaným při analýze PAH i dalších organických analytů je ověření účinnosti záchytu použitím vzorkovacích standardů (tzv. spikováním).

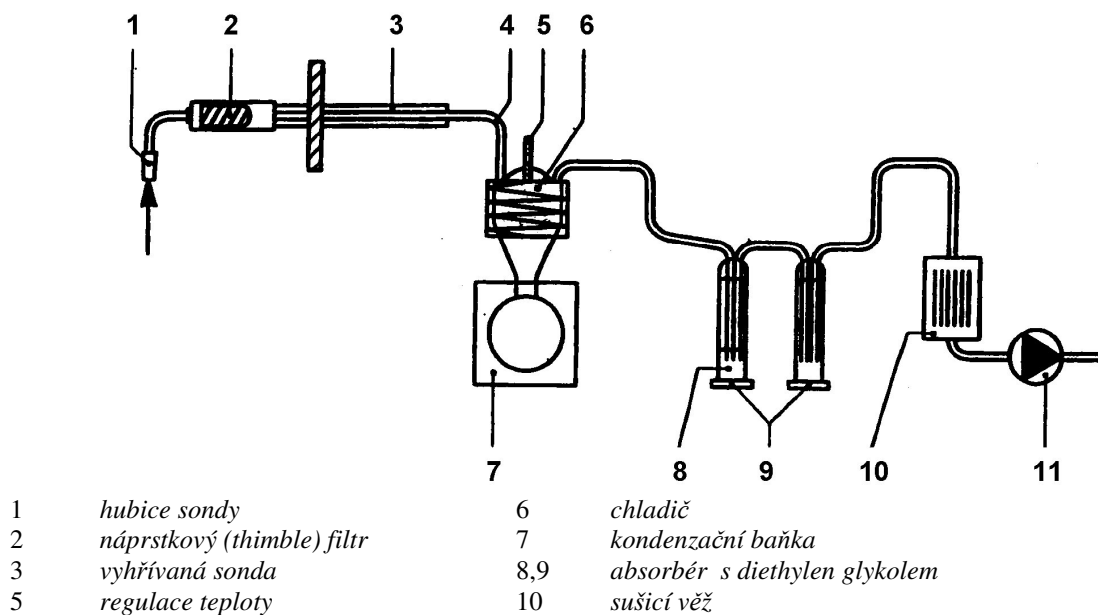
Pro vzorkování lze použít některou ze tří základních typů metod (ISO 11338-1). Jedná se podobně jako v případě vzorkování PCDD/PCDF (ČSN EN 1948-1) o různé varianty:

- metody filtračně-kondenzační
- metody zřed'ovací
- metody kondenzační (s chlazenou sondou).

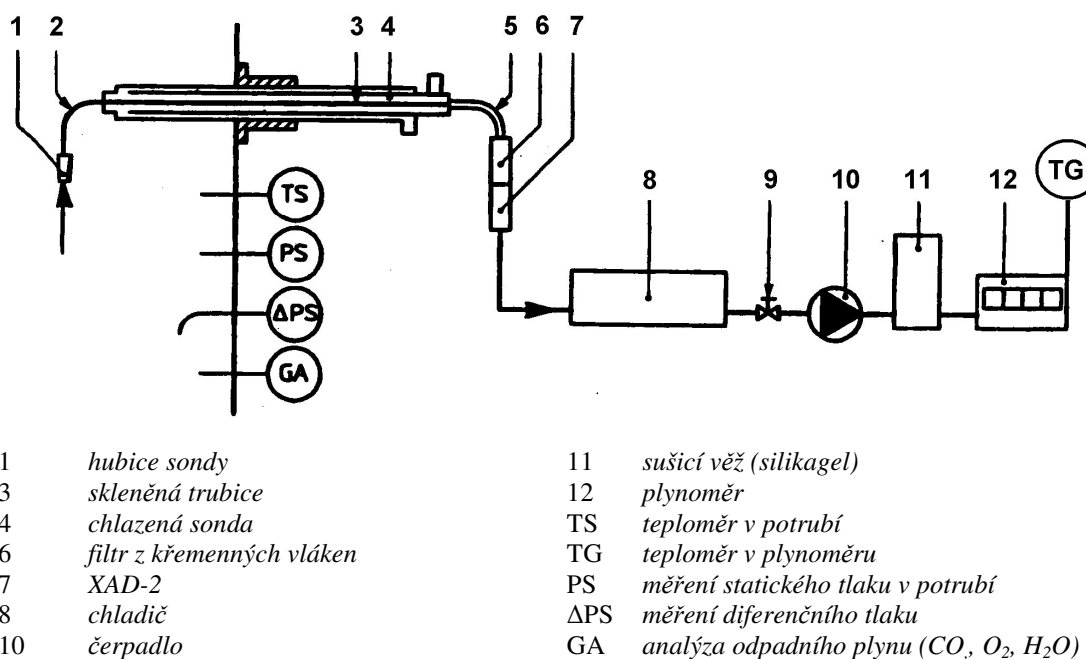
Příkladem metod je jedna z variant filtračně-kondenzační metody s vyhřívanou nebo chlazenou sondou uvedené na následujících obrázcích.

Při použití všech metod je vzorek aerosolu odebírán izokineticky odběrovou vyhřívanou sondou. Vzorkovací trať všech uvedených typů musí být před použitím velmi pečlivě extrahovány acetonem tak, aby neobsahovaly stopu analytů. Na druhé straně po ukončení vzorkování musí být celý postup extrakce zopakován, tentokrát za účelem kvantitativního vyjmutí analytů. Získaný extrakt se dále zpracovává, zpravidla pomocí chromatografických separačních metod. Cílem tohoto postupu je maximální zjednodušení matrice, která je použita k vlastní analýze.

Pro stanovení vyšších hmotnostních koncentrací PAH v odpadních plynech se používá tuhého sorbentu Amberlite XAD-2 (styren-divinylbenzenový kopolymer). Ve spojení s filtrem ze skelných nebo křemenných vláken představuje rozumný kompromis mezi účinností záchytu a velikostí průtoku vzorkovaného aerosolu. Tento materiál se osvědčil především pro záchyt těkavých PAH jako je naftalen a anthracen, kde na rozdíl od PUF nedochází ke ztrátám ani při delším skladování exponovaných filtrů, přes značnou těkavost těchto sloučenin.



Obrázek 1 Vzorkovací trať pro stanovení PAH – metoda filtračně-kondenzační s vyhřívávanou sondou (ISO 11338-1)



Obrázek 2 Vzorkovací trať pro stanovení PAH - metoda filtračně-kondenzační s chlazenou sondou (ISO 11338-1)

Působením UV záření může docházet k rozkladu a ztrátám jednotlivých PAH, proto jsou veškeré postupy zahrnující odběr, úpravu a analýzu vzorku prováděny tak, aby na zachycené vzorky PAH nebyly ovlivněny UV zářením.

Po uvolnění analytů z pevných sorbentů se používá řady rozdílných technik (ISO 11338-2) uvedených ve stručném přehledu:

a) termická desorpce analytů s bodem varu 60° až 300°C z organických polymerních sorbentů,

- b) extrakce polymerních sorbentů, zvláště Amberlitu XAD-2, rozpouštědlem, pro sloučenin s bodem varu nad 150 °C,
- c) termická desorpce analytů s bodem varu do 70 °C z uhlíkatých sorbentů při 350 ° až 400 °C komplikovaná poněkud možnou degradací analytů a
- d) extrakce kapalinou v nadkritickém stavu prováděna za nízké teploty na polymerních sorbentech typu Tenaxu, která navíc umožňuje selekci různých typů analytů připojeným zařízením pro kryogenní zakoncentrování.

V extraktu se zpravidla kromě analytů nacházejí rovněž další složky sledované matrice, které znesnadňují vlastní analýzu PAH. K odstranění těchto rušivých látek se používá nejčastěji sloupcové nebo gelové chromatografie. Při sloupcové chromatografii se používá silikagelu s větším zrněním (obvykle větším než 50 μm), kterým mobilní fáze protéká dostatečně rychle působením gravitace. Dělená směs v nepolárním rozpouštědle se nanáší na čelo kolony a nasycené a nenasycené uhlovodíky přítomné ve směsi se pak tímto rozpouštědlem postupně vymývají. Pro uvolnění PAH ze stacionární fáze se k elučnímu činidlu přidá podíl polárnějšího rozpouštědla. Polární složky dělené směsi zůstávají sorbovány trvale. Při izolaci PAH gelovou chromatografií se využívá interakce analytů se skeletem gelu, které způsobují, že PAH jsou eluovány až za pracovní oblastí gelu, zatímco většina ostatních látek je z porů gelu vylučována dříve. Nejčastěji se pro tyto účely používá Sephadexu LH-20 a 2-propanolu anebo styren-divinylbenzenové gely s toluenem nebo tetrahydrofuranem jako mobilní fází. Výťažnost separačního procesu se ověřuje použitím vhodného vnitřního standardu, např. dibromdifenyly nebo koronenu, kterým se obohacuje exponovaný filtr před extrakcí a dalším zpracováním.

Stanovení obsahu PAH se zpravidla provádí některou z chromatografických metod (ISO 11338-2). Nejrozšířenější metodou je metoda plynové chromatografie, přestože je poněkud omezena vysokými body varu některých PAH (analytů s více jak 7 kondenzovanými benzenovými jádry). Analýza se provádí využitím kapilárních kolon se slabě polárními zakotvenými fázemi s hmotnostně selektivní detekcí s ionizací nárazem elektronu. Hmotnostní detektor obvykle pracuje v režimu SIM (single/selected ion monitoring) po počátečním skanu v režimu TIC (total ion current), jímž se v průběhu asi 1 s zaznamená celé spektrum iontů v rozsahu 35 až 500 hmotnostních jednotek. Hmotnostně spektrometrická detekce má oproti spojení GC-FID dvě výhody :

- a) snižuje mez detekce asi o jeden řád, což znamená, že je možné zkrátit dobu odběru vzorku a tím snížit riziko ztrát analytu během vzorkování
- b) vzhledem k selektivitě MS detektoru nedochází v podstatě k interferenci ostatních složek matrice a dalších PAH (hlavní nevýhodu detektoru FID).

Určitou nevýhodou metody GC-MS je skutečnost, že jí nelze příliš dobře rozlišovat jednotlivé isomery PAH. Při identifikaci jednotlivých analytů se používá metody tzv. isotopového zřed'ování.

Na rozdíl od plynové chromatografie není kapalinová chromatografie omezena těkavostí PAH. K jejich separaci se používá LC s obrácenými fázemi. K detekci se používá téměř výlučně spektrometrických detektorů pracujících na principu spektrometrie v ultrafialové oblasti záření, kde většina PAH poskytuje dobře rozlišitelná absorpční spektra. S postupujícím snižováním meze detekce se přechází k detektorům fluorescenčním. Analýza PAH kapalinovou chromatografií vyžaduje rovněž použití vnitřního standardu pro určení výtěžnosti. K tomuto účelu se nejčastěji používá dekafluorbifenyly. Detekční limit metody GC-MS se pohybuje kolem 0,1 μg/m³ při odběru 250 litrů vzorku. Mez stanovitelnosti je ovlivněna charakterem analytu a činí například u naftalenu 0,1 μg/m³ a u koronenu 2 mg/m³

při odběru stejného množství. V případě použití metody LC-FS jsou tyto hodnoty minimálně o jeden řád nižší.

Pro manuální stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků v pracovním ovzduší se používá metody založené na odběru vzorku na membránovém filtru z PTFE doplněném sorpční trubicí naplněnou sorbentem XAD-2. Exponované filtry a sorbenty se extrahují acetonitrilem v ultrazvukové lázni. Následné stanovení se provádí kapalinovou chromatografií s obrácenými fázemi za použití spektrometrického detektoru snímajícího fluorescenční záření při 425 nm vznikajícího excitací analytu UV zářením o vlnové délce 254 nm (HPLC-UV) (NIOSH method 5506 1994).

Pro manuální stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků v pracovním ovzduší se používá rovněž metody založené na odběru vzorku na membránovém filtru z PTFE doplněném sorpční trubicí naplněnou XAD-2. Exponované filtry a sorbenty se extrahují acetonitrilem, benzenem, cyklohexanem a dichlormethanem v ultrazvukové lázni. Následné stanovení se provádí plynovou chromatografií pomocí plamenového ionizačního detektoru (FID) v rozmezí od 0,3 µg do 0,5 µg analytu na vzorek (NIOSH method 5515 1994).

Kromě uvedených metod lze pro stanovení těchto analytů použít i dalších chromatografických metod (Beernaert 1979), (Lee a kol. 1979), (Ramsey a kol. 1980), (Ardrey a Moffat 1981), (Tucminen a kol. 1986), (Naikwadi a kol. 1987), (Anderson a Weis 1994), (Williams a Horne 1995), (Oda a kol. 1996), (Zenkevich 1996), (Yasuhara a kol. 1997), (Zhang a kol. 1997), (Chen a kol. 1998), (Restek 1999), (Vreuls a kol. 1999), (Lacorte a kol. 2000), (Ré-Poppi a Santiago-Silva 2002).

Instrumentální *on-line* metody stanovení

Instrumentální metody stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků v odpadních plynech ze stacionárních zdrojů dosud nebyly vyvinuty.

Literatura

Andersson J.T. a Weis U.: *Gas Chromatographic Determination of Polycyclic Aromatic Compounds with Fluorinated Analogues as Internal Standards*, J. Chromatogr. A. 659(1994)151-161.

Ardrey R.E. a Moffat A.C.: *Gas-liquid chromatographic retention indices of 1318 substances of toxicological interest on SE-30 or OV-1 stationary phase*, J. Chromatogr. 220(1981)195-252.

Beernaert H.: *Gas Chromatographic Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, J. Chromatogr. 173(1979)109-118.

Chen P.H., Keeran W.S., Van Ausdale W.A., Schindler D.R., Roberts D.W., Durlak S.K., Biswas P., Shi J. a Bernhard M.J.: *Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon particulate and gaseous emissions from polystyrene combustion*, Environ. Sci. Technol. 32(1998)2301-2307.

ISO 11338-1 *Stationary source emissions -- Determination of gas and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons -- Part 1: Sampling*, ISO Geneve 2003.

ISO 11338-2 *Stationary source emissions -- Determination of gas and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons -- Part 2: Sample preparation, clean-up and determination*, ISO Geneve 2003.

Lacorte S., Guiffard I., Fraisse D. a Barceló D.: *Broad spectrum analysis of 109 priority compounds listed in the 76/464/CEE council directive using solid-phase extraction and GC/EI/MS*, Anal. Chem. 72(2000)1430-1440.

Lee M.L., Vassilaros D.L., White C.M. a Novotny M.: *Retention Indices for Programmed-Temperature Capillary-Column Gas Chromatography of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Anal. Chem. 51(1979)768-773.

Naikwadi K.P., Charbonneau G.M., Karasek F.W. a Clement, R.E.: *Separation and Identification of Organic Compounds in Air Particulate Extracts by High-Performance Liquid Chromatography and Gas Chromatography-Mass Spectrometry*, J. Chromatogr. 398(1987)227-237.

NIOSH method 5506, *Polynuclear aromatic hydrocarbons by HPLC*, Manual of Analytical Methods (NMAM), 4. vydání 1994.

NIOSH method 5515, *Polynuclear aromatic hydrocarbons by GC*, Manual of Analytical Methods (NMAM), 4. vydání 1994.

Oda J., Ichikawa S. a Mori T.: *Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates by capillary GC/MS method with programmed temperature relative retention index*, Bunseki Kagaku 45(1996)825-835.

Ramsay J.D., Lee T.D., Osselton M.D. a Moffat A.C.: *Gas-liquid chromatographic retention indices of 296 non-drug substances on SE-30 or OV-1 likely to be encountered in toxicological analyses*, J. Chromatogr. 184(1980)185-206.

Ré-Poppi N. a Santiago-Silva M.R.: *Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons and methoxylated phenols in wood smoke emitted during production of charcoal*, Chromatographia 55(2002)475-481.

Restek, *Restek International*, 1999 Product Guide, 1(1999)578-591.

Tucminen A., Wickstrom K. a Pyysalo H.: *Determination of Polycyclic Aromatic Compounds by GLC-Selected Ion Monitoring (SIM) Technique*, J. Hi. Res. Chromatogr. & Chromatogr. Comm. (1986)469-471.

Vreuls R.J.J., Dallüge J. a Brinkman U.A.Th.: *Gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry for sensitive determination of organic microcontaminants*, J. Microcolumn Sep. 11(1999)663-675.

Williams P.T. a Horne P.A.: *Analysis of aromatic hydrocarbons in pyrolytic oil derived from biomass*, J. Anal. Appl. Pyrolysis 31(1995)15-37.

Yasuhara A., Shiraishi H., Nishikawa M., Yamamoto T., Uehiro T., Nakasugi O., Okumura T., Kenmotsu K., Fukui H., Nagase M., Ono Y., Kawagoshi Y., Baba K. a Noma Y.:

Determination of organic components in leachates from hazardous waste disposal sites in Japan by gas chromatography-mass spectrometry, J. Chromatogr. A. 774(1997)321-332.

Zenkevich I.G.: Informational Maintenance of Gas Chromatographic Identification of Organic Compounds in Ecoanalytical Investigations, Z. Anal. Chem. 51(1996)1140-1148.

Zhang M., Chen B., Shen S. a Chen S.: Compositional studies of high-temperature coal tar by g.c.-FT-i.r. analysis of middle oil fractions, Fuel 76(1997)415-423.