

## **Mirex**

Je látka, která patří mezi cyklické chlorované organické sloučeniny. Systematický název je 1,1a,2,2,3,3a,4,5,5a,5b,6-dodekachlor-oktahydrogen-1,3,4-methen-1H-cyklobutan[cd]pentalen. Jedná se o syntetickou látku, v přírodě se přirozeně nevyskytující.

Jedná se o bílou krystalickou látku, bez zápachu. Fyzikální a chemické vlastnosti: bod tání je 485 °C. Rozpustnost ve vodě je minimální: 0,6 mg/l, ale dobře se rozpouští v organických rozpouštědlech. Je extrémně stabilní, nereaguje ani se silnými oxidačními činidly jako je chlor nebo ozon. Hodnota log  $K_{OW}$  je 6,89. Z hlediska karcinogenních účinků je zařazen do skupiny 2B (IARC). Patří mezi nejstabilnější chemické látky. Používal se v minulosti jako insekticid pro hubení mravenců a termitů a jako přísada zpomalující hoření plastů, pryže, elektrických materiálů, náterů, textilu a papíru. Jako insekticid byl používán pouze v USA, kde bylo jeho použití zakázáno od roku 1978.

V půdním prostředí je imobilní a adsorbuje se na organický uhlík. Jeho biodegradace je velmi pomalá. Je vysoce persistentní v ŽP a má schopnost kumulace v půdách i bioakumulace. Je toxický pro hmyz a vodní organismy. V České republice nebyl nikdy vyráběn a údajně ani používán (<http://toxnet.nlm.nih.gov/>).

### ***Standardizované metody stanovení***

Obecný princip stanovení Mirexu 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.

**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 bifenyly 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 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.

#### **U.S. EPA Method 8081B** Organochlorine pesticides by gas chromatography (and ECD)

Metoda je použitelná pro řadu organochlorovaných pesticidů v kapalných a pevných matricích (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 Method 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 aluminy (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, vybavených 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 polaritě (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 1ng/μl je nutné použít selektivnější hmotnostní detektor. Pro confirmaci analytu je možné použít také metodu plynové chromatografie s atomovým emisním detektorem GC/AED (U.S. EPA Method 8085), je-li dostatečná koncentrace stanovovaného analytu. Technický hexachlorcyklohexan je směs 6 izomerů a jednoho nebo více izomerů heptachlorcyklohexanu a oktachlorcyklohexanu. Jejich zastoupení v technické směsi je variabilní, proto se kvantifikace každého izomeru provádí porovnáním s kalibračním standardem připraveným z čistých individuálních izomerů.

#### **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 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 Method 3562), případně jinou vhodnou extrakční metodu a rozpouštědlo. V případě potřeby je nutno vzorek přečistit použitím vhodné čisticí metody. Výběr způsobu čištění je dán typem matrice vzorku a sloučeninou, která je stanovována. Doporučeny jsou čisticí techniky sloupcovou chromatografií s použitím sorbentu na bázi aluminy (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 Methods 3540, 3541, 3545, 3546, 3550, 3560, 3561. Extrakty jsou v případě potřeby přečištěny vhodným čisticím 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 deuterované vnitřní standardy, např. naftalen-d<sub>8</sub>, 1,4-dichlorbenzen-d<sub>4</sub> apod. V případě Mirexu lze jako čistící metodu použít U.S. EPA Methods 3610, 3620, 3630, 3640, 3660. Vyčištěný extrakt je analyzován. Podmínky GC/MS analýzy musí splňovat určitá kritéria, která jsou detailně popsána v metodě.

## **Extrakční 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.

### **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, zakoncentrován a připraven k dalšímu použití buď k přečištění, nebo k 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 přefiltrovat před vlastní analýzou. 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 CO<sub>2</sub> v tuhém stavu. Alikvót této směsi je umístěn do extrakční nádoby a je extrahován CO<sub>2</sub> 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 oktadecylsilanovém sorbentu, v případě PCB na Florisilu. Sorbent je pak promýván rozpouštědlem, které vyextrahuje analyty ze sorbentu.

## **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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 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 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 tetrabutylamonného.