

Pentachlorbenzen (PeCBz)

Patří mezi chlorované organické aromatické uhlovodíky. Je nebezpečnou a závažnou látkou pro organismy. Není klasifikován jako karcinogen pro lidský organismus <http://toxnet.nlm.nih.gov/>, <http://www.recetox.muni.cz/>.

Jedná se o bezbarvou až bílou krystalickou látku příjemného pachu. Systematický název je 1,2,3,4,5-pentachlorbenzen. Fyzikální a chemické vlastnosti: málo rozpustný ve vodě 0,56 mg/l při 20 °C, dobře se rozpouští v organických rozpouštědlech, bod varu je 277 °C, bod tání 86 °C, log K_{OW} je 4,8 – 5,18, dělící koeficient organický uhlík a voda, log K_{oc} je pro písčité půdy 5,38 (Montgomery H.J., 2007).

Používal se jako fungicid a jako látka zpomalující hoření. V přírodě se tato látka nevyskytuje, může se vyskytovat v odpadních vodách z papíren a celulózek, z železáren, oceláren, ropných rafinérií, z chemických továren, ze skládek odpadů a z čistíren odpadních vod. Některé látky obsahují pentachlorbenzen jako příměs, např. insekticid pentachlornitrobenzen, hexachlorbenzen nebo některá chlorovaná rozpouštědla. Vzniká jako produkt přirozené degradace hexachlorcyklobenzenu a lindanu a při výrobě quintozenu. Může se uvolňovat při spalování komunálního odpadu nebo zdrojem kontaminace můžou být staré sklady agrochemikálií. V EU se v současnosti nevyrábí. Kumuluje se v hlouběji uložených půdách, protože v anaerobních podmínkách nepodléhá rozkladu. Poločas rozpadu v půdách je odhadován na 270 dní (Montgomery H.J., 2007).

Standardizované metody stanovení

Obecný princip stanovení pentachlorbenzenu v půdách spočívá v extrakci vzorku vhodným rozpouštědlem, přečištění extraktu sloupcovou chromatografií a následným stanovením metodou plynové chromatografie s detektorem elektronového záhytu (GC/ECD) nebo s hmotnostní detekcí (GC/MS).

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 chromatografií, 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 8121 Chlorinated hydrocarbons by gas chromatography: capillary column technique

Metoda popisuje stanovení chlorovaných uhlovodíků v extraktech z environmentálních vzorků a odpadů. Stanovení je prováděno metodou plynové chromatografie buď v systému jedna kolona/1 detektor nebo v duálním systému dvě kolony (různé polarity)/2 detektory. Chlorované látky jsou vhodným způsobem extrahovány ze vzorků půd. Extrakce může být provedena použitím U.S. EPA

Methods 3540, 3541, 3550 použitím směsi rozpouštědel dichlormethan:aceton (1:1). Je-li nutno získaný extrakt přečistit, používá se čištění sloupcová chromatografie na Florisilu, nebo gelová permeační chromatografie U.S. EPA Methods 3620, 3640, pro odstranění molekulární síry se používá U.S. EPA Method 3660. Po zakoncentrování se provádí analýza metodou plynové chromatografie s detektorem elektronového záhytu (GC/ECD) nebo s hmotnostním detektorem (GC/MS). Jako vnitřní standard pro kvantitativní vyhodnocení se používá 1,3,5-tribrombenzen a jako surrogate standard se používá 1,4-dichlornaftalen.

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 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 analyzátoz. Pro vyhodnocování se používají deuterované vnitřní standardy, např. naftalen-d₈, 1,4-dichlorbenzen-d₄ apod. V případě pentachlorbenzenu 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 chemických 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 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 přečistit. Metoda není tak účinná jako ostatní extrakční metody.

U.S. EPA Method 3562 Supercritic 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 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 čisticích 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 kyselá, neutrální a bazická. Používá se pro separaci látek různé polaritě 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 může být v případě hexachlorcyklohexanu hexan, diethylether 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 polaroty. Může být aktivován (zahřátím na teplotu 150 – 160 °C) nebo deaktivován přidávkem 10 % vody. Metoda je vhodná pro čištění extraktů pro analýzu polycyklických aromatických uhlovodíků, PCB, derivatizovaných fenolů, organochlorovaných pesticidů. Silikagel může být rovněž náplní kolonek pro extrakci na pevné fázi. Extrakčním činidlem v případě organochlorovaných pesticidů musí být hexan.

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.

Literatura

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