

## **Dichlormethan (DCM) – methylenchlorid**

Dichlormethan se vyrábí z plynu methanu nebo z dřevného líhu, patří do skupiny alifatických uhlovodíků. Používá se jako rozpouštědlo a látka k opalování nátěrů, je obsažen i v pesticidech a používá se k výrobě fotografických filmů. Dále se používá ve farmaceutickém průmyslu jako rozpouštědlo při výrobě steroidů, antibiotik a vitaminů. Používá se též ve stomatologii při přípravě akrylových zubních náhrad (50 % ve směsi s metakrylátem), nebo jako inhalační anestetikum v medicíně či jako solvent pro acetátovou celulosu, odstraňovač nátěrů anebo při odstraňování kofeinu z kávy. V medicíně se používá jako inhalační anestetikum. Rovněž se používá jako chladivo. Dichlorethan se dýcháním nebo kontaktem s kůží dostává až do krevního oběhu, kde se rychle šíří do jater, ledvin, mozku, plic a tukových tkání. Množství dichlorethanu se zvyšuje s expozicí a s větší fyzickou námahou a větším obsahem tuku. V krvi se dichlorethan rozpadá na oxid uhelnatý, který poté vytváří karboxyhemoglobin, část opustí organismus. Expozice dichlorethanu vede k poruchám zraku, sluchu, motoriky, vyvolává třes, nevolnost a závratě. U zvířat způsobuje změny na játrech a ledvinách, u lidí prokázány zatím nebyly. IARC řadí dichlorethan mezi potenciální karcinogeny.

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

**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.

**U.S. EPA Method 8010B** Halogenated volatile organics by gas chromatography

Metoda 8010 uvádí podmínky pro plynovou chromatografii pro stanovení halogenovaných těkavých organických látek. Vzorky jsou připraveny technikou purge and trap (Method 5035). Pro separaci organických látek se využívá teplotní program. Detekce analytů je prováděna pomocí Hallového konduktometrického detektoru – HECD.

**U.S. EPA Method 8260A** Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)

Metoda je použitelná pro pevné matrice bez ohledu na obsah vlhkosti (půdy, sedimenty, kaly, odpadní rozpouštědla, olejové odpady atd.). Pro přípravu vzorku je možné použít běžné extrakční postupy pro těkavé látky. Pro kvantitativní stanovení dichlorethanu v půdách lze použít metody purge and trap (U.S. EPA Method 5035), dále automatickou statickou headspace metodu (U.S. EPA Method 5021 pro pevné vzorky) nebo uzavřenou vakuovou destilaci (U.S. EPA Method 5032). Analyty jsou stanovovány metodou plynové chromatografie s hmotnostní detekcí, případně s kryofokusací. Metoda je použitelná pro většinu těkavých organických látek s bodem varu pod 200 °C. Hmotnostní spektrometr musí být schopen scanování v rozsahu 35 – 270 amu každou sekundu nebo rychleji s elektronovou ionizací (70 eV). Detekční limit metody je v případě použití standardní kvadrupolové MS analýzy a purge and trap metody 5 µg.kg<sup>-1</sup>. V případě použití hmotnostního spektrometru s iontovou pastí může být dosaženo limitů nižších. Kvalitativní vyhodnocení se provádí na základě shody hmotnostního spektra analytu s hmotnostním spektrem standardu. Kvantifikace se provádí na základě srovnání velikosti odezvy hlavního iontu a interního standardu. Doporučené vnitřní standardy

jsou fluorbenzen, chlorbenzen-d<sub>5</sub>, 1,4-dichlorobenzen-d<sub>4</sub>, doporučené surrogate standardy jsou toluen-d<sub>8</sub>, 4-bromfluorbenzen, 1,2-dichlorethan-d<sub>4</sub>.

### **U.S. EPA Method 8021B** Aromatic and halogenated volatiles by gas chromatography using photoionization and/or electrolytic conductivity detectors

Metoda je určena pro stanovení těkavých aromatických a chlorovaných látek v pevných vzorcích, především v odpadních materiálech, ale je možné ji použít pro analýzu těkavých organických látek v půdách. Extrakce tetrachlorethanu z půdy se provádí metodou purge and trap (U.S. EPA Method 5035), headspace (U.S. EPA Method 5021) nebo vakuovou destilací (U.S. EPA Method 5032). Stanovení je provedeno plynovou chromatografií s fotoionizačním detektorem (PID) a Hallovým konduktometrickým detektorem (HECD) sériově zapojenými nebo v případě analýzy pouze halogenovaných těkavých látek je možné použít pouze HECD. Kolona pro chromatografické stanovení by měla mít délku 60 m a stacionární fáze by měla být vhodná pro analýzu těkavých látek (VOCOL, SPB-624 nebo ekvivalentní).

### *Nestandardizované metody stanovení*

#### **Moore S., Promet L., Rondelu B. (2001): Comparison of metastable atom bombardement and electron capture negative ionization for the analysis of polychloroalkanes, Chemosphere 51, 153-159.**

Tato technika stanovuje chloralkany (C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>) v environmentálních vzorcích pomocí ionizace metastabilního atomového bombardování (MAB) ve spojení s vysoce rezoluční hmotnostní spektrometrií (HRMS). MAB ve srovnání s ECNI produkuje spektra molekul s malým počtem atomu chlóru. Experimenty byly vykonány na hmotnostním spektrometru Micromass AutoSpec Ultima NT s MAB zdrojem. Vzorek obsahující chloralkany je separován na GC HP 6890 na kolonách DB-5 (20 m x 0,25 mm, tloušťka 0,25 μm). Teplotní program – počáteční teplota 100 °C, udržována 1 min, poté zvyšování teploty s krokem 80 °C/min. do 315 °C, při dosažení 315 °C zdržení 10 min. Objem vzorku pro injektáž – 5 μl. MAB zdroj operuje s argonem (60 mbar, 10 – 11 mA) v pozitivním iontovém módu, teplota zdroje je udržována v rozmezí 100 – 110 °C. Monitorují se ionty [M-HCl]<sup>+</sup> s 3 až 9 atomy chlóru. Každý vzorek byl injektován 2 x – m/z 208 a m/z 342 – sledování v 1. injektáži, ve druhé m/z 346 a m/z 458. V každé injektáži byl užit standard <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-2,3,4,4',5-pentachlorbifenyl (PCB, IUPAC) a v sekundární injektáži byl užit <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-2,3,3',4,4',5'-hexaflorobifenyl (PCB, IUPAC) v množství 125 pg/μl. Kvantifikace chloralkanů (C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>) probíhá na základě kalibrační křivky, vytvořené ze standardu PCA-60 (C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> s 60 % chlóru), rozsah kalibrace 1 – 50 ng/l. MAB ionizace zahrnuje elektrofilní reakci metastabilního atomu s analytem k produkci iontového stavu analytu a základního stavu metastabilního atomu. Energetický transfer k analytu je za ionizace funkcí ionizační energie (IE) analytu a excitační energie metastabilního stavu plynu (Flaubert et al., 1993). MAB zdroj poskytuje vyšší stupeň fragmentové selektivity. Metodika byla testována pro vzorky vod použité pro vzorky půd a sedimentů je nutné ověřit.

#### **Renth M., Zencak A., Oehme M.(2005): New quantification procedure for the analysis of chlorinated paraffins using electron capture negative ionization mass spectrometry, J.Chromatogr. A 1081, 225-231.**

Chromatografická separace probíhá na plynovém chromatografu HP 5890 II na kolonách naplněných silikagelem (15 m x 0,25 mm, tloušťka filmu 0,25 μm) a pokrytých filmem DB5-MS (5% fenylmethylpolysiloxan). Injektuje se 1,5 μl vzorku, teplota injektoru je 275 °C, jako nosný plyn se používá hélium (tlak 68,9 kPa). Teplotní program – 100 °C se udržuje po dobu 2 min., poté se teplota zvyšuje 15 °C/min. do 280 °C isotermálně, zdrží se 8 min. Hmotnostní spektrometr HP 5989 B s ECNI využívá jako reakční plyn methan při tlaku 127 kPa (0,95 torr). Energie elektronů je 100 eV. Teplota iontového zdroje je udržována na 200 °C, teplota kvadrupólu na 100 °C a teplota transferační linie na 280 °C. Nejvíce vyskytujícím izotopem monitorovaným v SIM módu je iont [M-Cl]<sup>+</sup>, který je

od chlorparafínů a iont  $[M]^-$  [ $^{13}C_{10}$ ] trans-chlordanu. Ve výsledcích je zohledněn vliv délky uhlíkového řetězce a obsah chloru. Kvantifikační proces je detailně popsán v práci Renth et al., 2005.

**Renth M., Oehme M. (2004): Limitations of low resolution mass spectrometry in the electron capture negative ionization mode for the analysis of short- and medium-chain chlorinated paraffins, *Anal. Bioanal.Chem.* 378, 1741-1747.**

Chromatografická separace se uskutečňuje na plynovém chromatografu HP5890 II s kapilárními kolonami s náplní silikagel (15 m x 0,25 mm), které jsou pokryty filmem (0,25  $\mu$ m) DB-5MS (5% fenyl-95% methylpolysiloxan). Injektuje se 2  $\mu$ l vzorku, teplota injektoru je 275 °C. Jako nosný plyn se používá hélium (tlak 68,9 kPa). Teplotní program je následující: 100 °C (počáteční teplota), isotermálně po dobu 2 min., poté rychlost zvýšení 10 °C/min a 260 °C, isotermálně po dobu 10 min. Hmotnostní spektrometr HP5989 B s ionizací ECNI, používá methan jako reakční plyn při tlaku 1 – 1,6 mbar. Hmotnostní spektrometr je nastaven na optimální výkon použitím perfluorotributylaminu ( $m/z$  283, 414 a 452). Elektronová energie – 100 eV. Teplota iontového zdroje je udržována na 200 °C a teplota kvadrupólu 100 °C, teplota transferační linie 280 °C. Komponenty jsou detekovány v SIM módu ( $[M-Cl]^-$ ).