

Hexachlorbutadien (HCBD)

Hexachlorbutadien je patří mezi chlorované organické uhlovodíky. Jedná se o látku syntetizovanou člověkem. Z hlediska karcinogenních vlastností je zařazen do skupiny 3 (IARC).

Je to bezbarvá olejovitá nehořlavá kapalina, s mírným terpentýnovým zápachem. Fyzikální a chemické vlastnosti: bod varu je 215 °C, bod tání je 9 °C nebo -21 °C (<http://toxnet.nlm.nih.gov/>). Hustota je 1675 kg/m³ při 15,5 °C. Rozpustnost ve vodě je nízká – 3,2 mg/l při 25 °C a dobře se rozpouští v organických rozpouštědlech. Log K_{OW} 4,78, log K_{OC} je 6,1.

Používá se jako činidlo při řadě průmyslových procesů, byl využíván a v některých zemích se stále používá při výrobě maziv a některých komponent v gumárenském průmyslu (chloroprenový kaučuk), dále se používal jako vykuřovací pesticid v zemědělství a jako teplotnosná a hydraulická kapalina a jako náplň gyroskopů. Vzniká jako vedlejší produkt při průmyslové výrobě některých chlorovaných uhlovodíků, může se tvořit na skládkách během rozkladných procesů odpadů obsahujících chlor a v malé míře při spalování odpadů. Jedná se o vysoce persistentní látku, která v půdním prostředí má velice nízkou, téměř žádnou mobilitu, má vysoký bioakumulační potenciál. Je velmi toxický pro vodní organismy i pro zdravý člověka. <http://toxnet.nlm.nih.gov> a <http://www.recetox.muni.cz/>.

Standardizované metody

Obecný princip stanovení hexachlorbutadienu v půdách je dán buď použitím postupu pro polotěkavé organochlorované látky nebo metodou, která je použitelná pro těkavé chlorované sloučeniny. Konečné stanovení se provádí plynovou chromatografií s hmotnostní detekcí GC – MS, s detektorem elektronového záchyty (GC – ECD).

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 hexachlorbutadienu z půdy se provádí metodou purge and trap (U.S. EPA Methods 5035), headspace (U.S. EPA Methods 5021) nebo vakuovou destilací (U.S. EPA Methods 5032). Stanovení je provedeno plynovou chromatografií s fotoionizačním detektorem (PID) a 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).

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 1 chromatografická kolona/1 detektor nebo v duálním systému dvě kolony (stacionární fáze různé polarity)/dva 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 sloupcovou chromatografií na Florisilu, nebo gelová permeační chromatografie U.S. EPA Methods 3620, 3640. Pro odstranění elementární síry se používá U.S. EPA Method 3660. Po zakoncentrování a výměně rozpouštědla za hexan se

provádí analýza metodou plynové chromatografie s detektorem elektronového záchytu (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. V případě použití duálního chromatografického systému je nutné ověřit koeluci hexachlorbutadienu, 1,2,4-trichlorbenzenu a benzalchloridu např. analýzou podle U.S. EPA Method 8270D.

U.S. EPA Method 8260C Volatile organic compounds by gas chromatography – mass spectrometry (GC – MS)

Metoda je použitelná pro mnoho pevných matric bez ohledu na obsah vlhkosti (půdy, sedimenty, sorbenty pro analýzu ovzduší, kaly, odpadní rozpouštědla, olejové odpady atd.). Pro přípravu vzorku je možné použít běžné extrakční postupy. Metoda uvádí řadu možností pro extrakční postupy (U.S. EPA Method 5030, 5035, 5021, 5041). Pro extrakci hexachlorbutadienu z pevných vzorků uvádí zajištění dostatečné odezvy při použití U.S. EPA Method 5035 a 5021. Ostatní extrakční metody neposkytovaly odezvu pro tuto látku. Těkavé organické látky jsou do plynového chromatografu přivedeny pomocí „purge and trap“ metody nebo jiné metody (headspace extrakce). Pro analýzu je možné použití kryofokuse. Detekce analytů se provádí hmotnostním detektorem (GC – MS). 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. Plynový chromatograf má být vybaven split/splitless nástřikem. Hmotnostní detektor musí mít rozmezí scanu od 35 do 270 amu každou sekundu nebo rychleji s použitím elektronové ionizace (70 eV). Detektor musí poskytovat spektrum pro 4-bromfluorbenzen. Možné je použití i MS detektoru s iontovou pastí. Doporučené vnitřní standardy jsou fluorbenzen, chlorbenzen- d_5 , 1,4-dichlorbenzen- d_4 , doporučené surrogate standardy jsou toluen- d_8 , 4-bromfluorbenzen, 1,2-dichlorethan- d_4 .

U.S. EPA Method 8261A Volatile organic compounds by vacuum distillation in combination with gas chromatography – mass spectrometry (VD – GC – MS)

Metoda se používá pro stanovení těkavých organických látek, a některých polotěkavých organických látek s nízkým bodem varu. Používá se především pro odpadní materiály, ale je použitelná i pro extrakci těchto látek z půdních vzorků. Metoda je založena na vakuové destilaci analytů ze vzorku, následném kryogenním záchytu a stanovení plynovou chromatografií s hmotnostní detekcí (GC – MS). Analyty jsou ze vzorku odpařeny za vakua, odpařené látky procházejí kondenzační kolonou, kde zkondenzuje většina odpařené vody. Nekondenzované páry jsou zachyceny v kovovém trapu neobsahujícím žádný sorbent, chlazeném na nízkou teplotu kapalným dusíkem. Po ukončení destilace jsou látky termicky desorbovány do plynového chromatografu. Použitý hmotnostní detektor musí mít rozmezí scanu od 35 do 270 amu každou sekundu nebo rychleji s použitím elektronové ionizace (70 eV). Možné je použití MS detektoru s iontovou pastí.

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. Vhodným extrakčními metodami pro extrakci hexachlorbutadienu z půdy jsou metody U.S. EPA 3540, 3541, 3545, 3546, 3550, 3560. 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 (70 eV). Hmotnostním analyzátozem může být iontová past nebo kvadrupólový analyzátor. Pro vyhodnocování se používají deuterované vnitřní standardy, pro vyhodnocení hexachlorbutadienu naftalen- d_8 . V případě hexachlorbutadienu lze jako čistící metodu použít U.S. EPA Methods 3620, 3640. Vyčištěný extrakt je analyzován. Podmínky GC – MS analýzy musí splňovat určitá kritéria, která jsou detailně popsána v metodě.

U.S. EPA Method 8410 Gas chromatography – Fourier transform infrared (GC – FT – IR) spectrometry for semivolatile organics: capillary column

Metoda je použitelná pro polotěkavé organické látky v odpadních materiálech, půdách a sedimentech. Stanovení se provádí plynovou chromatografií s detekcí analytů infračervenou spektrometrií a Fourierovou transformací (GC – FT – IR). Je vhodným doplňkem pro analýzu plynovou chromatografií s hmotnostní detekcí (GC – MS), např. pro rozlišení izomerů, které nejsou GC – MS dobře separovány. Analyty jsou extrahovány z půd použitím U.S. EPA Method 3540, 3541, 3550. Pro přečištění extraktů může být použita metoda U.S. EPA Method 3640.

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.

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 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 5021A Volatile organic compounds in various sample matrices using equilibrium headspace analysis

Metoda se používá pro extrakci těkavých organických látek před analýzou GC nebo GC – MS z půd, sedimentů, pevných odpadních materiálů, vodných nebo s vodou mísitelných kapalných vzorků. Pro extrakci se využívá principu rovnovážné headspace analýzy. Metoda je vhodná pro látky, které jsou dostatečně těkavé, aby byly extrahovány headspace metodou ze vzorku.

U.S. EPA Method 5035A Closed – system Purge and Trap and extraction for volatile organics in soil and waste samples

Tato metoda popisuje přípravu analytů pro analýzu těkavých organických látek využitím uzavřeného systému purge and trap z pevných materiálů (půd, sedimentů, pevných odpadů). Metoda může být použita pro vzorky s nízkým i vysokým obsahem VOC. Metoda minimalizuje ztráty VOC vytěkáváním a biodegradací.

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 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 kyselé, neutrální a bazické. Používá se pro separaci látek různé polariry 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. Kyselé 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. Kyselé 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 by měl být v případě hexachlorbutadienu petrolether nebo směs aceton/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 polaridy. 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. Prášková měď může způsobit degradaci některých pesticidů.