

Naftalen

Naftalen CAS 91-20-3, patří do skupiny polyaromatických uhlovodíků. Svými fyzikálně-chemickými vlastnostmi se blíží těkavým organickým látkám, a proto jeho stanovení je možné i metodami uvedenými např. pro BTEX. V sedimentech je naftalen biologicky odbouratelný za vzniku cis-1,2-dihydroxa-1,2-dihydronaftalenu, 1-naftolu, kyseliny salicylové a katecholu. Biologický rozklad je velmi rychlý, ke 100% rozkladu dojde za 7 dní (Montgomery J.H., 2007). Poločas rozpadu naftalenu u spraší je 2,2 dny, v případě kontaminace ropnými látkami a naftalenu se poločas rozpadu zvyšuje až na 88 dní (Montgomery J.H., 2007). Hodnota dělicího koeficientu $\log K_{ow}$ se pohybuje v rozmezí 3,23 – 3,43, dělicí koeficient pro organický uhlík a vodu, $\log K_{oc}$ se pohybuje v rozmezí 2,74 – 4,48.

Hodnota přípustného znečištění pro zemědělské půdy je 0,1 mg/kg sušiny (Vyhláška č. 13/1994 Sb., o ochraně zemědělského půdního fondu).

Standardizované metody stanovení

ISO 15009:2002 Soil quality – Gas chromatographic determination of the content of volatile aromatic hydrocarbons, naphthalene and volatile halogenated hydrocarbons. Purge-and-trap method with thermal desorption

ISO 15009:2002 popisuje metodu pro kvantitativní stanovení těkavých uhlovodíků, naftalenu a těkavých halogenovaných uhlovodíků v půdách metodou plynové chromatografie. Je použitelná pro všechny typy půd. Při dodržení specifikovaných podmínek lze dosáhnout těchto detekčních limitů (stanoveno na sušinu):

- Pro těkavé uhlovodíky a naftalen: 0,1 mg.kg⁻¹;
- Pro těkavé halogenované uhlovodíky: 0,01 mg.kg⁻¹.

Nižších detekčních limitů lze dosáhnout výběrem vhodné analytické techniky a kvalitou methanolu použitého pro extrakci analytů ze vzorků.

ISO 22155:2005 Soil quality – Gas chromatographic quantitative determination of volatile aromatic and halogenated hydrocarbons and selected ethers. Static headspace method

ISO 22155:2005 popisuje statickou headspace metodu pro kvantitativní stanovení těkavých aromatických a halogenovaných uhlovodíků a vybraných alifatických etherů v půdách metodou plynové chromatografie. Je použitelná pro všechny typy půd. Detekční limit stanovení je dán typem použitého detekčního limitu a kvalitou methanolu použitého pro extrakci půdního vzorku. Při dodržení specifikovaných podmínek lze dosáhnout těchto limitů (vyjádřeno na sušinu vzorku):

- je-li použit plynový chromatograf s plamenovým ionizačním detektorem (GC/FID), je detekční limit 0,2 mg.kg⁻¹ pro těkavé aromatické uhlovodíky a 0,5 mg/kg pro alifatické ethery, např. methyl(*terc*-butyl)ether (MTBE) a *terc*-amyl(methyl)ether (TAME),
- je-li použita metoda plynové chromatografie s detektorem elektronového záchytu (GC/ECD), je detekční limit stanovení 0,01 – 0,2 mg/kg pro těkavé halogenované látky.

Nižších detekčních limitů lze dosáhnout použitím hmotnostního detektoru pracujícího v SIM modu.

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 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 naftalenu 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).

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 pro těkavé látky. Pro kvantitativní stanovení tetrachloreтанu 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. 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-d₅, 1,4-dichlorobenzen-d₄, doporučené surrogate standardy jsou toluen-d₈, 4-bromfluorbenzen, 1,2-dichlorethan-d₄.

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 zachytu 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 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 Methods 3540, 3541, 3550. Pro přečištění extraktů může být použita metoda U.S. EPA Method 3640.

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 5000 Sample Preparation for Volatile Organic Compounds

Metoda je obecným návodem pro výběr metod pro stanovení těkavých organických látek (purge and trap metoda, extrakce, azeotropická nebo vakuová destilace, zředování, headspace) z různých matric, např. půdy, vody, vzduchu, odpadních materiálů, organických rozpouštědel atd.

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 metodou plynové chromatografie (GC) nebo plynové chromatografie ve spojení s hmotnostní detekcí (GC/MS) z půd, sedimentů, pevných odpadních materiálů, vodných nebo s vodou mísitelných kapalných vzorků. Metoda je vhodná pro organické sloučeniny, které jsou dostatečně těkavé, aby mohly být z půdních vzorků získány prostřednictvím rovnovážného headspace postupu. Detekční limity závisí na jednotlivých těkavých látkách, na použité matrici a analytickém přístroji. Pohybuje se v rozmezí 0,1 – 3,4 µg/kg. Aplikační koncentrační rozmezí této metody je přibližně 10 – 200 µg/kg. Látky, které jsou extrahovány z matrice s nedostatečnou účinností, nebudou detekovány, jestliže budou přítomné v nízkých koncentracích.

U.S. EPA Method 5032 Volatile organic compounds by vacuum distillation

Metoda je použitelná pro stanovení těkavých organických látek v kapalných, pevných nebo olejových odpadních matricích a živočišných tkáních. Metoda je použitelná pro všechny matrice, včetně půd, a pro většinu těkavých organických látek, které mají bod varu pod 180 °C a jsou nerozpustné nebo mírně rozpustné ve vodě.

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 vytěkáním a biodegradací. Koncentrační rozsah pro půdy s nízkým obsahem těkavých organických látek závisí na použité konečné metodě analýzy, na matici a jednotlivých složkách. Pohybuje se v rozmezí od 0,5 – 200 µg/kg. Může být použita i pro vzorky s obsahem těkavých organických látek nad 200 µg/kg. Je použitelná pro těkavé organické látky, které mají bod varu pod 200 °C a jsou nerozpustné nebo jsou slabě rozpustné ve vodě. Těkavé, ve vodě rozpustné látky mohou být rovněž extrahovány touto metodou, ale detekční limit je přibližně desetkrát vyšší kvůli slabé účinnosti vyublání.

U.S. EPA Method 3815 Screening solid samples for volatile organics

Metoda popisuje screeningovou metodu pro odhad celkového obsahu těkavých organických látek v půdě a pevných vzorcích. Je navržena pro použití v terénu, a aby byla efektivní, musí být přítomnost VOC, které jsou předmětem zájmu, zjištěna předem a musí být detekovatelné fotoionizačním detektorem. Výsledky tohoto postupu mohou být použity pro následné zpracování odběrů vzorků, např. zjištění, jestli se jedná o vzorky s nízkou nebo vysokou kontaminací těkavými organickými látkami a umožňuje tak výběr následné extrakční metody. Avšak tato metoda nemůže být použita k rozhodovacímu procesu, jedná-li se o půdu kontaminovanou nebo nekontaminovanou těkavými organickými látkami nebo, že není potřeba v této lokalitě provádět odběr půdy pro kvantitativní stanovení těkavých organických látek. Na jejím základě lze rozhodnout o množství odebraného vzorku s cílem dosažení maximální citlivosti, a zároveň chránit analytické přístroje před přetížením.

U.S. EPA Method 3820 Hexadecane extraction and screening of purgeable organics

Metoda je screeningovou metodou pro použití purge and trap metody ve spojení s plynovou chromatografií (GC) nebo s plynovou chromatografií ve spojení s hmotnostní detekcí (GC/MS). Výsledky jsou výlučně kvalitativního charakteru a nelze je použít jako alternativu k přesnější kvantifikaci. Alikvót vzorku je použit k extrakci hexadekanem a extrakt je analyzován metodou plynové chromatografie s plamenově ionizačním detektorem. Výsledek screeningu ukazuje, je-li nutno použít extrakci methanolem před purge and trap metodou ve spojení s GC nebo GC/MS. Citlivost halogenovaných látek je však 10 – 20 x nižší na GC/FID než aromatických nehalogenovaných látek.