Pentachlorfenol (PCP)

Patří mezi aromatické organické chlorované uhlovodíky. Systematický název je 2,3,4,5,6-chlorfenol. Je to látka přirozeně se nevyskytující (podle HSDB je možná produktem některých plísní), vždy je syntetizovaná člověkem. Je zařazen do skupiny látek VOCs. Z hlediska svých karcinogenních vlastností je zařazen do skupiny 2B (IARC).
Fyzikální a chemické vlastnosti: bod varu je 310 °C, bod tání je 190 °C. Za normální teploty je bez zápachu, při zahřívání se projevuje intenzivním fenolickým zápachem. Hustota při 22 °C je 1 980 kg/m^3 a rozpustnost ve vodě je 10 mg/l při 25 °C. Log K_{OW} je 5,12.
Byl používán jako pesticid a stále je používán jako prostředek pro ochranu dřeva. Dřevo tímto způsobem ošetřené nesmí být ve vnitřních prostorech budov nebo u výrobků, které jsou ve styku s lidskou nebo živočišnou potravou. Používá se dále jako biocid ve zdivu a textilu v náročném prostředí. Do životního prostředí uniká z produktů, které jsou PCP ošetřeny nebo při vlastních procesech ošetřování. Jedná se o nebezpečnou látku, která negativně ovlivňuje životní prostředí i zdraví člověka. V půdách a zeminách podléhá pomalé degradaci a migrace v půdách je velmi nízká, případně žádná. Je však ovlivněna hodnotou pH prostředí, v acidickém prostředí se projevuje jeho silná sorpce na půdní částice. Bioakumulace není významná. http://toxnet.nlm.nih.gov/

Standardizované metody

Obecný princip stanovení pentachlorfenolu v půdách spočívá v extrakci pentachlorfenolu rozpouštědlem (methanol) nebo směsí rozpouštědel (cyklohexan/aceton, n-hexan/aceton), jeho případné derivatizací a následné analýze extraktu metodou plynové chromatografie s detektorem elektronového záchytu (GC – ECD) nebo s hmotnostním detektorem (GC – MS) nebo kapalinovou vysoce účinnou chromatografií s hmotnostní detekcí (HPLC – MS).

ISO 14154:2005 Soil quality – Determination of some selected chlorophenols. Gas – chromatographic method with electron – capture detection
ISO 14154:2005 popisuje stanovení 15 chlorovaných fenolů, mezi nimi také pentachlorfenolu metodou plynové chromatografie (2,3-, 2,4- 2,5-, 2,6-, 3,4- a 3,5-dichlorfenolu; 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- a 3,4,5-trichlorfenolu, 2,3,4,5- a 2,3,4,6-tetrachlorfenolu a pentachlorfenolu) v půdních vzorcích. Metoda je použitelná i pro jiné pevné vzorky, např. sedimenty a pevné odpady. Metoda popisuje acidickobazickou extrakci vzorku kapalinou, která je následována derivatizací fenolů acetylací, a dále extrakcí derivátů fenolů rozpouštědlem. Kvantitativní stanovení je provedeno metodou plynové chromatografie s detektorem elektronového záchytu. Metoda je použitelná pro chlorfenoly od nejnižší koncentrace 0,01 mg/kg do 0,05 mg/kg podle citlivosti sledovaných látek a množství použitého vzorku.

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 8540 Pentachlorophenol in soil by UV – induced colorimetry
Metoda popisuje stanovení pentachlorfenolu v půdách s využitím UV kolorimetrie. Metodu lze použít pro zjištění PCP v půdách, kde je PCP hlavním polutantem. Obsah PCP v půdách by měl být nad 1,5 g/kg. PCP je extrahován z půdy methanolem, alikvót methanolového extraktu je po zfiltrování přidán do okyselené vody (HPLC grade) a směs je převedena na kolonu SPE. PCP je eluován hexanem.

Hexanový extrakt je promíchán se zásaditým vodným roztokem. PCP přechází do vodné fáze, která je dále promíchána s okyselenou vodou, oktanem a chloridem kobaltnatým. Následně je extrahován do oktanu. Výsledný extrakt je vysušen Na_2SO_4 a alikvót je přidán ke komerčně dodávanému reagenčnímu setu (Quick Test Reagent). Koncentrace PCP se měří po protřepání při 260 nm (UV).

U.S. EPA 8041A Phenols by gas chromatography

Metoda popisuje stanovení fenolů kapilární plynovou chromatografií použitím jedné kolony nebo duálního systému dvou kolon a dvou detektorů. Pro extrakci pentachlorfenolu z půdního vzorku lze použít U.S. EPA Methods 3540, 3545, 3546, 3550. Extrakty jsou před chromatografickou analýzou přečištěny například acidobazickým čištěním (po extrakci metodou 3540 a 3550), a dále je provedena případná výměna extrakčního rozpouštědla za rozpouštědlo kompatibilní s detekčním systémem. Metoda popisuje analýzu nederivatizovaných fenolů i přípravu derivatizovaných (methylace diazomethanem) a jejich následnou analýzu. Nederivatizované fenoly lze analyzovat metodou plynové chromatografie s plamenovým ionizačním detektorem (GC – FID), derivatizované lze analyzovat metodou GC – FID nebo GC – ECD (detektor elektronového záchytu).

U.S. EPA Method 8085 Compound – independent elemental quantitation of pesticides by gas chromatography with atomic emission eetection (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 čistící 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 8151A Chlorinated herbicides by GC using methylation or pentafluorobenzylation derivatization

Metoda popisuje extrakci, derivatizaci a podmínky pro chromatografické stanovení pro stanovení chlorovaných acidických herbicidů ve vodách, půdách a odpadech. Vzorky jsou extrahovány a esterifikovány za použití diazomethanu nebo pentafluorbenzylbromidu. Deriváty jsou stanoveny plynovou chromatografií s detektorem elektronového záchytu (GC – ECD) nebo s hmotnostním detektorem (GC – MS). Extrakce se provádí ultrazvukem (dichlormethan:aceton, 1:1) nebo vytřepáním do rozpouštědla (aceton:diethylether, 1:4). Po zakoncentrování extraktu se provádí derivatizace.

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. 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 analyzátorem může být iontová past nebo kvadrupólový analyzátor. Pro vyhodnocování se používají deuterované vnitřní standardy, např. naftalen-d_8, 1,4-dichlorbenzen-d_4 apod. V případě pentachlorfenolu lze jako čistící metodu použít U.S. EPA Methods 3630, 3640,8041. 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 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 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 CO_2 v tuhém stavu. Alikvót této směsi je umístěn do extrakční nádoby a je extrahován CO_2 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 Al_2O_3), 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 Al_2O_3, pro chromatografické čištění je dostupná ve formě kyselé, neutrální a bazické. Používá se pro separaci látek různé polarity 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 polarity. Může být aktivován (zahřátím na teplotu 150 – 160 °C) nebo deaktivován přídavkem 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 sítovém 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.