

Halogenované organické sloučeniny

Stanovení halogenovaných organických sloučenin (AOX)

Toxicita halogenovaných organických látek, z nichž řada patří mezi prioritní škodliviny, a jejich poměrně častý výskyt ve vodách vedla ke snaze o jejich sumární stanovení, aniž by byla ihned nutná identifikace jednotlivých individuí. Při tomto sumárním stanovení se halogenované organické látky obvykle napřed izolují adsorpcí nebo extrakcí a podle potřeby se rozlišují i těkavé a netěkavé podíly. Základním principem sumárního stanovení organických halogenderivátů je jejich spalování v proudu kyslíku (nebo směsi kyslíku a inertního plynu) při teplotě asi 1 000 °C, obvykle s koncovou mikrocoulometrickou argentometrickou titrací uvolněných halogenovodíků HCl, HBr a HI (fluorované organické sloučeniny tímto postupem nelze stanovit vzhledem k rozpustnosti AgF, avšak existují varianty analytické koncovky, kdy lze stanovit i AOF). Lze tak odlišit stanovení AOCl, AOBr, AOI a AOF. **Výsledky se obvykle vyjadřují v ekvivalentní hmotnostní koncentraci chloridů.** K dispozici jsou analyzátory různých firem.

Obvykle se pro halogeny používá značka X. Rozlišují se následující základní skupiny organicky vázaných halogenů:

- TOX** - celkové organicky vázané halogeny,
- DOX** - celkové rozpuštěné organicky vázané halogeny,
- AOX** - adsorbovatelné organicky vázané halogeny,
- EOX** - extrahovatelné organicky vázané halogeny,
- POX** - těkavé organicky vázané halogeny, vytěsnitelné při 60 °C
- VOX** - totéž jako POX, ale vytěsnitelné při 95 °C.
- TX** – celkové halogeny, organické i anorganické

Nejčastěji se stanovují AOX. Při tomto stanovení se organické halogenderiváty napřed izolují adsorpcí na aktivním uhlí v kyselém prostředí (při hodnotě pH asi 2). Adsorpci lze provádět buď vsádkovým způsobem, nebo na koloně. Lze stanovit AOX asi od 10 µg l⁻¹. Při tomto postupu se ztrácí část těkavých halogenderivátů. Výtěžnost některých halogenderivátů, zejména silněji polárních, může být poměrně malá (např. chloroctových kyselin, chlorovaných alkoholů, trichlorethenu aj.).

Při stanovení **VOX**, resp. **POX** se vzorek vody v baňce při zvolené teplotě probublává kyslíkem, který se vede přímo do spalovací trubice analyzátoru.

Při stanovení **EOX** se organické nepolární halogenderiváty napřed izolují extrakcí (např. pentanem, hexanem, cyklohexanem, petroletherem) a extrakt se pak dává přímo do spalovacího prostoru. Nedostatkem tohoto postupu je poměrně malá výtěžnost celé řady organických halogenderivátů (např. chlormethanů, chlorfenolů, chloroctových kyselin, dichlorethanu, trichlorethenu, dichlorfenoxyoctové kyseliny, chlorbutanu, dichlorpropanu aj.).

Hodnoty EOX jsou zpravidla podstatně nižší než hodnoty AOX. Proto se toto stanovení v hydroanalytice příliš neujalo a většinou je nahrazováno stanovením AOX.

Na závěr je nutné dodat, že význam interpretace stanovení AOX byl v posledních letech podroben kritice. Například se ukázalo, že celá řada organických halogenderivátů může být původu přírodního (např. v eutrofizovaných vodách, v říčních sedimentech a kalech), takže

výsledky stanovení AOX nemusí být vždy mírou antropogenního znečištění prostředí toxickými organickými halogenderiváty.

V praxi se nejvíce provádí stanovení AOX. Pro toto stanovení je k dispozici norma:

- ČSN EN ISO 9562 (75 7531) Jakost vod – Stanovení adsorbovatelných organicky vázaných halogenů. Datum vydání: Květen 1995.

AOX je konvenční analytické označení. Ukazatel je použitelný pro kontrolu jakosti vody. Jde o sumu organických látek obsahujících vázaný chlor, brom a jod, které se za specifikovaných podmínek adsorbují na aktivním uhlí, a pokud není vzorek zfiltrován, jsou do výsledku zahrnuty také adsorbáty na nerozpuštěných látkách. Nutno dodat, že ne všechny organické halogenderiváty se účinně sorbují na aktivním uhlí. Tato evropská norma určuje metodu přímého stanovení obvykle od 10 µg/l ve vodě organicky vázaného chloru, bromu a jodu (vyjádřeno jako chlorid) adsorbovatelných na aktivním uhlí. Podstata zkoušky spočívá v okyselení vzorku kyselinou dusičnou. Organické látky se sorbují na aktivním uhlí buď postupem vsádkového třepání, míchacím postupem nebo adsorpcí na koloně. Uhlí s adsorbátem se spálí v proudu kyslíku. Po adsorpci vzniklých halogenvodíků v roztoku akceptoru se ionty halogenů stanoví argentometrickou titrací. Ruší vyšší koncentrace chloridů. Pomocí mikrocoulometru. Výsledek se vyjadřuje v hmotnostní koncentraci chloridů. Výsledky se vyjadřují v mg/l nebo µg/l na dvě platné číslice. V normě je uvedena modifikovaná metoda stanovení AOX za přítomnosti vyšších koncentrací chloridů a organických látek. V tomto případě se jako sorbent se používá kopolymerizovaná styren-divinylbenzenová pryskyřice.

- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Vydání 21. APHA, AWWA a WEF, Washington 2005.

V amerických standardech se popisuje metoda na stanovení DOC a ostatních modifikací uvedených v úvodu tohoto článku. Jde o klasickou adsorpčně-pyrolytickou-titrační metodu. Žádné zásadní změny nejsou uvedeny. Anorganické halogenidy zadržené na aktivním uhlí jsou odstraněny promytím roztokem dusičnanu sodného. Koncentrace chloridů vyšší než 500 mg/l ruší. Nedostatečně se sorbují např. chloroctové kyseliny. Meze detekce AOX závisí do značné míry na druhu analyzátoru a charakteru odpadních vod. Pohybují se obvykle od 5 µg/l do 10 µg/l.

Pro toto stanovení je k dispozici také norma U.S. EPA:

- U.S. EPA 1650 Adsorbable Organic Halides by Adsorption and Coulometric Titration

Zdroj informací:

ČSN EN ISO 9562 (75 7531) Jakost vod – Stanovení adsorbovatelných organicky vázaných halogenů. ČNI Praha 1995.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Vydání 21. APHA, AWWA a WEF, Washington 2005.

U.S. EPA 1650 Adsorbable Organic Halides by Adsorption and Coulometric Titration

Metody EPA jsou dostupné na CD:
EPA Methods and Guidance For Analysis of Water
CD-ROM Version 2.0
United States Environmental Protection Agency
Office of Water
Washington, D.C. 20460