

# Řešení falešně pozitivních detekcí ropných uhlovodíků pocházejících z přírodních organických látek

Dřevní odpad, hnůj nebo rašelina či kompost jsou typickými původci falešně pozitivních výsledků stanovení celkového množství ropných uhlovodíků (TPH; C10-C40), a to díky přítomnosti organických sloučenin přírodního původu.

Přečištění půdního extraktu Florisilem by mělo vést k odstranění většiny interferujících sloučenin přírodního původu (na základě rozdílné polaritě látek) od uhlovodíků pocházejících z minerálních olejů. V některých případech však adsorpční kapacita použitého Florisilu není dostačující.

## Proč je důležité stanovovat C10-C40 TPH?

Stanovení ropných uhlovodíků je neselektivní metodou, sloučeniny bývají součástí různých TPH směsí.

Obsah uhlovodíků C10-C40 je zákonem sledovaný parametr. V EU platí [Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2003/33/ES](#), které stanovuje podmínky, za nichž lze odpad ukládat na příslušné skupiny skládek. Pro inertní odpad je stanovena limitní hodnota C10-C40 (500 mg/kg).

## Falešně pozitivní výsledky TPH vlivem přítomnosti přírodních látek

Principem analýzy pevných nebo vodných matric za účelem stanovení TPH je jejich extrakce do organického rozpouštědla, a poté je Florisilem přečištěný extrakt analyzován na plynovém chromatografu s plamenově ionizačním detektorem (GC-FID). Změří se celková plocha píků mezi n-dekanem (n-C10H22) a n-tetrakontanem (n-C40H82) a kalibruje na odezvy směsi motová nafta: minerální olej (1:1).



Obrázek 1: Rašeliniště

Podle norem ČSN EN ISO 16703, ČSN EN ISO 9377-2 a ČSN EN 14039 se jako uhlovodíky v destilačním rozsahu C10-C40 takto stanoví všechny uhlovodíky s bodem varu od 175 °C do 525 °C, n-alkany od C10H22 do C40H82. To obvykle zahrnuje alkyly, izo-alkany, cyklo-alkany, alkybenzeny, alkylnaftaleny a polycyklické aromatické uhlovodíky, pokud se při čištění neadsorbují na Florisil.

Nicméně na GC-FID může být detekována i řada extrahovatelných sloučenin, které nemusí být nutně ropného původu. Při stanovení TPH zejména v přírodních materiálech nebo organických půdách tak mohou interferovat právě polárnější sloučeniny ze skupiny mastných kyselin, alkoholů a sterolů, nebo jiné steroidní látky a další.

Rašelina vzniká nahromaděním částečně rozložené vegetace nebo organické hmoty tvoří ekosystémy na mnoha místech České republiky. Odběry z těchto míst mohou pak jednoduše překračovat nejpřísnější místní regulační normy pro TPH právě kvůli interferenci biogenními sloučeninami, které jsou charakteristické svými chromatografickými profily.

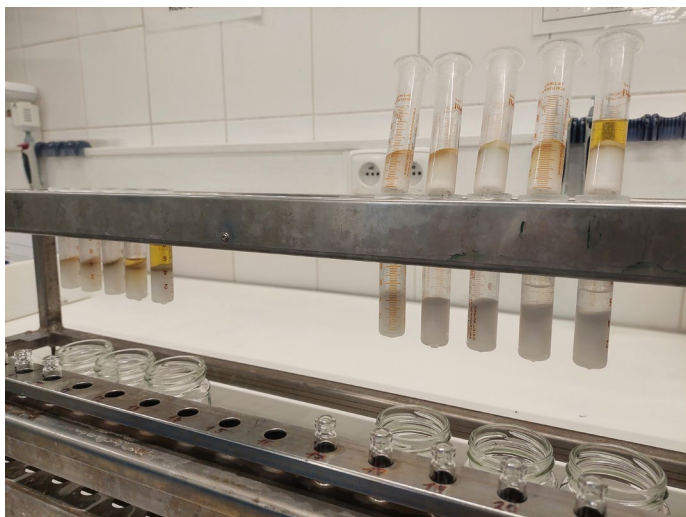
Signifikantní vliv na falešně pozitivní výsledky TPH mohou mít i dřevní odpad, kompost, hnojivem ošetřené půdy nebo také jehličí ze stromu a dřevní štěpky. Florisil je neméně důležitou součástí metodiky i u analýzy TPH ve vodných vzorcích. Dokáže eliminovat i některé nebiogenní polární interference, jimiž mohou být například různé povrchově aktivní látky obsažené v některých čisticích prostředcích.

## Metodiky Florisilového čištění při stanovení TPH

Florisil je vysoce polární a díky velkému aktivnímu povrchu molekul je tato amorfni forma křemičitanu hořečnatého ( $MgO \cdot XSiO_2 \cdot H_2O$ ) vysoce účinná pro zachycení polárnějších sloučenin, typicky jejich kyslíkatých forem. Na druhou stranu nepolární sloučeniny typické pro TPH v extraktu zůstávají a jsou analyzovány na GC-FID. Postup Florisilového přečištění extraktu vzorku vychází ze standardů uvedených v ČSN EN ISO 16703, ČSN EN ISO 9377-2 a ČSN EN 14039, kde je doporučeno použití 2g Florisilu pro přečištění přes kolonu (sloupcová chromatografie), alternativně pak lze použít i komerčně dostupné cartridge se stejnou náplní. ISO 9377-2 také uvádí, že k čištění extraktu lze použít i jiné postupy se stejnou dávkou Florisilu (např. třepání extraktu se 2 g Florisilu na mechanické třepačce) za předpokladu, že výsledky jsou ekvivalentní výsledkům zkoušky s Florisilem na koloně.

## Minimalizace falešně pozitivních TPH

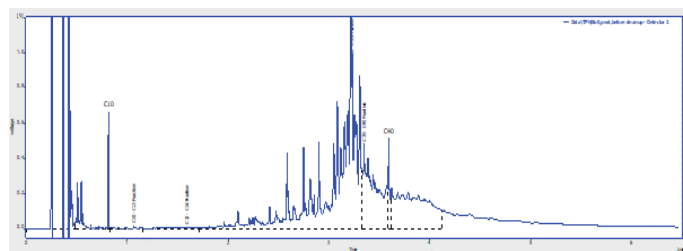
V laboratořích ALS byly porovnány a interpretovány výsledky rozdílné účinnosti čistícího kroku mezi vsádkovým a kolonovým přečištěním extraktu od polárních sloučenin. Na základě provedených experimentů je možné potvrdit, že přečištění extraktu přes kolonu naplněnou Florisilem je pro eliminaci interferujících polárních sloučenin účinnější. Postupný průtok extraktu přes kolonu naplněnou Florisilem poskytuje větší potenciál pro interakci s více molekulami aktivního Florisilu, než je tomu při vsádkovém přečištění. Laboratoře ALS samozřejmě nabízí tuto efektivnější metodu eliminace interferujících látek. Pro dosažení účinnějšího přečištění vzorků, ve kterých jsou biogenní interferující látky očekávány, byla u nás vyvinuta nadstandardní forma čistícího kroku, která využívá dvě kolony - tedy dvojnásobné množství Florisilu, než které je standardizováno v ISO normách. Na Obrázku 2 je zobrazena kompletní aparatura pro standardní (vlevo) i nadstandardní (vpravo) čištění extraktů.



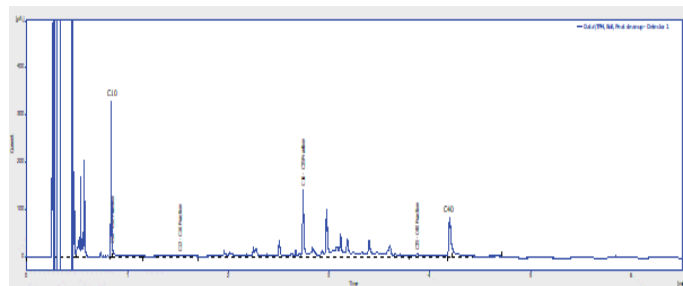
Obrázek 2: Jedokolonová a dvoukolonová aparatura pro čištění extraktů před stanovením TPH na GC.

Příkladem toho, jak účinně Florisilové přečištění funguje, mohou být výsledky stanovení TPH u reálného vzorku zeminy. Na Obrázku 3 je uveden chromatografický profil typický pro přítomnost rašeliny ve vzorku, kdy extrakt nebyl přečištěn přes Florisil před analýzou na GC-FID (C10-C40: 428 mg/kg suchého vzorku).

Naopak, na Obrázku 4 je možné vidět, jak účinné přečištění bylo (C10-C40: 33.3 mg/kg suchého vzorku). U tohoto příkladu reálného vzorku bylo prokázáno, že nejméně 93 % nálezu v oblasti C10-C40 bylo biogenního původu.



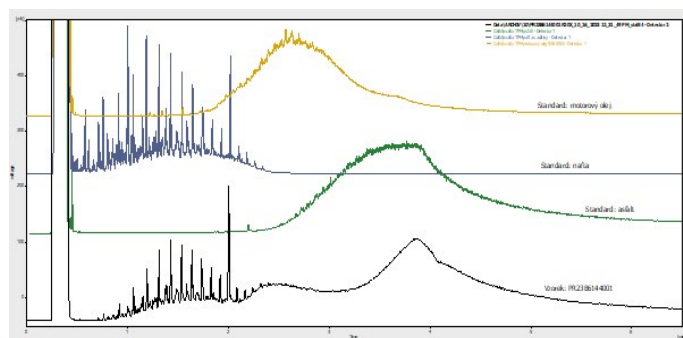
Obrázek 3: Chromatografický profil extraktu před přečištěním s Florisilem (TPH pro C10-C40: 428 mg/kg DW)



Obrázek 4: Chromatografický profil extraktu po přečištění s Florisilem (TPH pro C10-C40: 33.3 mg/kg DW).

## Chromatogram a kvalitativní posouzení kontaminace - ropného znečištění

Díky vysoce kvalifikovanému a odbornému personálu jsou laboratoře ALS schopny kdykoliv poskytnout odborné poradenství a ve většině případů dokonce i podrobněji specifikovat původ ropného znečištění. Po dohodě s klientem je také možné doložit chromatogram nebo provést důkladnější kvalitativní posouzení kontaminace. Toho lze dosáhnout porovnáním chromatografického profilu s naměřenou knihovnou standardů na GC-FID. Příkladem takového reportu k výsledkům může být například srovnání prezentované na Obrázku 5 níže, kde je možné sledovat překryv hned tří charakteristických skupin znečištění (nafta, motorový olej, asfalt) v jediném vzorku.



Obrázek 5: Výsledné srovnání chromatografických profilů při kvalitativním zhodnocení původu kontaminace vzorku.

Kontaktujte naše  
experty

