



Riešenie falošne pozitívnych detekcií ropných uhľovodíkov pochádzajúcich z prírodných organických látok

Drevný odpad, hnoj alebo rašelina, či kompost sú typickými pôvodcami falošne pozitívnych výsledkov stanovenia celkového množstva ropných uhľovodíkov (TPH; C10-C40), a to vďaka prítomnosti organických zlúčenín prírodného pôvodu.

Prečistenie pôdneho extraktu Florisilom by malo viesť k odstráneniu väčšiny interferujúcich zlúčenín prírodného pôvodu (na základe rozdielnej polarít látk) od uhľovodíkov pochádzajúcich z minerálnych olejov. V niektorých prípadoch však adsorpčná kapacita použitého Florisilu nie je dostačujúca.

Prečo je dôležité stanovovať C10-C40 TPH?

Stanovenie ropných uhľovodíkov je neselektívnou metódou, zlúčeniny bývajú súčasťou rôznych TPH zmesí.

Obsah uhľovodíkov C10-C40 je zákonom sledovaný parameter. V SR platí [Vyhláška 382/2018, Príloha č. 1 Kritéria pre prijímanie odpadov na skládky odpadov](#), ktorá stanovuje podmienky, za ktorých možno odpad ukladať na príslušné skupiny skládok. Pre inertný odpad je stanovená limitná hodnota C10-C40 (500 mg/kg suš.)

Falošne pozitívne výsledky TPH vplyvom prítomnosti prírodných látok

Princípom analýzy pevných alebo vodných matric za účelom stanovenia TPH je ich extrakcia do organického rozpúšťadla a potom je Florisilom prečistený extrakt analyzovaný na plynovom chromatografe s plameňovo- ionizačným detektorom (GC-FID). Zmeria sa celková plocha pík medzi n-dekanom (n-C10H22) a n-tetrakontánom (n-C40H82) a kalibruje na odozvy zmesi motová nafta:minerálny olej (1:1).



Obrázok 1: Rašelinisko

Podľa noriem ČSN EN ISO 16703, ČSN EN ISO 9377-2 a ČSN EN 14039 sa ako uhľovodíky v destilačnom rozsahu C10-C40 takto stanovujú všetky uhľovodíky s bodom varu od 175 °C do 525 °C, n-alkány od C10H22 do C40H82. To zvyčajne zahŕňa alkány, izoalkány, cykloalkány, alkylbenzény, alkylnaftalény a polycyklické aromatické uhľovodíky, pokiaľ sa pri čistení neadsorbujú na Florisil.

Avšak na GC-FID môže byť detegovaný aj rad extrahovateľných zlúčenín, ktoré nemusia byť nutne ropného pôvodu. Pri stanovení TPH najmä v prírodných materiáloch alebo organických pôdach tak môžu interferovať práve polárnejšie zlúčeniny zo skupiny mastných kyselín, alkoholov a sterolov, alebo iné steroidné látky a ďalšie.

Rašelina vytvorená nahromadením čiastočne rozloženej vegetácie alebo organickej hmoty tvorí ekosystémy na mnohých miestach Slovenskej republiky. Vzorky odobraté z týchto miest môžu potom jednoducho prekračovať najprísnejšie miestne regulačné normy pre TPH práve kvôli interferencii biogénnymi zlúčeninami, ktoré sú charakteristické svojimi chromatografickými profilmi.

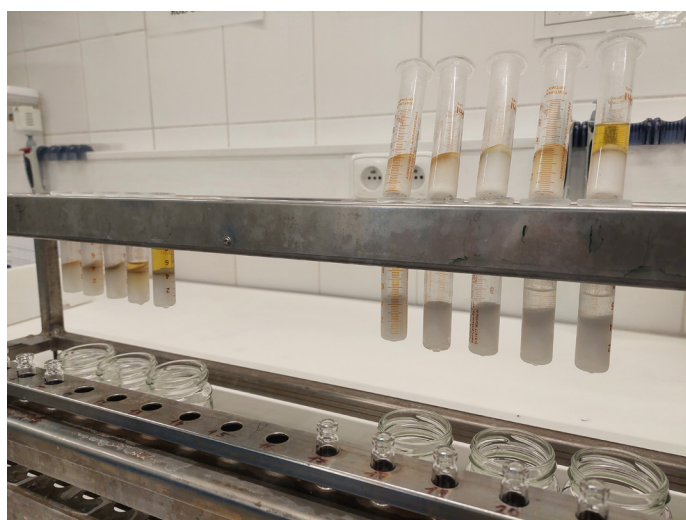
Signifikantný vplyv na falošne pozitívne výsledky TPH môžu mať aj drevný odpad, kompost, hnojivom ošetrované pôdy alebo aj ihličie zo stromu a drevné štiepky. Florisil je nemenej dôležitou súčasťou metodiky aj pri analýze TPH vo vodných vzorkách. Dokáže eliminovať aj niektoré nebiogénne polárne interferencie, ktorými môžu byť napríklad rôzne povrchovo aktívne látky obsiahnuté v niektorých čistiacich prostriedkoch.

Metodiky Florisilového čistenia pri stanovení TPH

Florisil je vysoko polárny a vďaka veľkému aktívnemu povrchu molekúl je táto amorfná forma kremičitanu horečnatého ($MgO \cdot XSiO_2 \cdot H_2O$) vysoko účinná pre zachytenie polárnejších zlúčenín, typicky ich kyslíkatých foriem. Na druhú stranu nepolárne zlúčeniny typické pre TPH v extrakte zostávajú a sú analyzované na GC-FID. Postup Florisilového prečistenia extraktu vzorky vychádza zo štandardov uvedených v ČSN EN ISO 16703, ČSN EN ISO 9377-2 a ČSN EN 14039, kde je doporučené použitie 2g Florisilu na prečistenie cez kolónu (stĺpcová chromatografia). Alternatívne potom možno použiť aj komerčne dostupné cartridge s rovnakou náplňou. ISO 9377-2 tiež uvádza, že na čistenie extraktu možno použiť aj iné postupy s rovnakou dávkou Florisilu (napr. trepanie extraktu s 2g Florisilu na mechanickej trepačke) za predpokladu, že výsledky sú ekvivalentné výsledkom skúšky s Florisilom na kolóne.

Minimalizácia falošne pozitívnych TPH

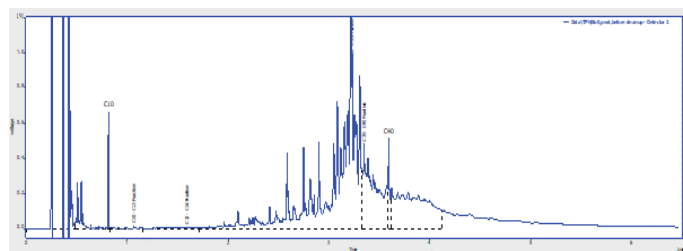
V laboratóriách ALS boli porovnané a interpretované výsledky rozdielnej účinnosti čistiaceho kroku medzi vsádkovým a kolónovým prečistením extraktu od polárnych zlúčenín. Na základe vykonaných experimentov je možné potvrdiť, že prečistenie extraktu cez kolónu naplnenú Florisilom je na elimináciu interferujúcich polárnych zlúčenín účinnejšie. Postupný prietok extraktu cez kolónu naplnenú Florisilom poskytuje väčší potenciál pre interakciu s viacerými molekulami aktívneho Florisilu, než je tomu pri vsádkovom prečistení. Laboratória ALS samozrejme ponúkajú túto efektívnejšiu metódu eliminácie interferujúcich látok. Na dosiahnutie účinnejšieho prečistenia vzoriek, v ktorých sú biogénne interferujúce látky očakávané, bola u nás vyvinutá nadštandardná forma čistiaceho kroku, ktorá využíva dve kolóny - teda dvojnásobné množstvo Florisilu, než ktoré je štandardizované v ISO normách. Na Obrázku 2 je zobrazená kompletná aparátúra pre štandardné (vľavo) aj nadštandardné (vpravo) čistenie extraktov.



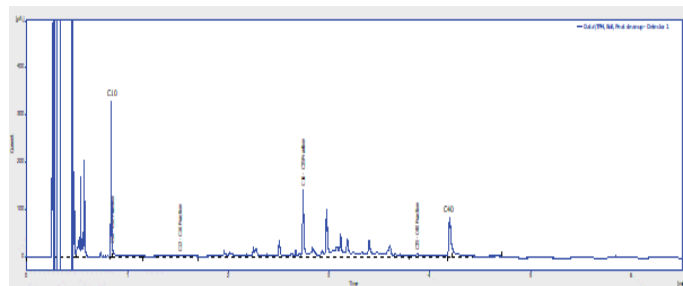
Obrázok 2: Jendokolónová a dvojkolónová aparátúra pre čistenie extraktov pred stanovením TPH na GC.

Príkladom toho, ako účinne Florisilové prečistenie funguje, môžu byť výsledky stanovenia TPH reálnej vzorky zeminy. Na Obrázku 3 je uvedený chromatografický profil typický pre prítomnosť rašeliny vo vzorke, kedy nebol extrakt pred analýzou na GC-FID prečistený cez Florisil (C10-C40: 428 mg/kg sušiny).

Naopak, na Obrázku 4 je možné vidieť, ako bolo prečistenie účinné (C10-C40: 33.3 mg/kg sušiny). Na tomto príklade reálnej vzorky sa preukázalo, že najmenej 93 % nálezu v oblasti C10-C40 bolo biogénneho pôvodu.



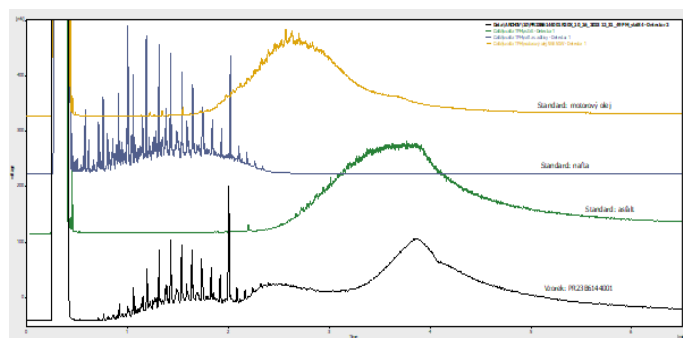
Obrázok 3: Chromatografický profil extraktu pred prečistením s Florisilom (TPH pro C10-C40: 428 mg/kg DW).



Obrázok 4: Chromatografický profil extraktu po prečistení s Florisilom (TPH pro C10-C40: 33,3 mg/kg DW).

Chromatogram a kvalitatívne posúdenie kontaminácie - ropného znečistenia

Vďaka vysoko kvalifikovanému a odbornému personálu sú laboratória ALS schopné kedykoľvek poskytnúť odborné poradenstvo a vo väčšine prípadov dokonca aj podrobnejšie špecifikovať pôvod ropného znečistenia. Po dohode s klientom je tiež možné doložiť chromatogram alebo vykonať dôkladnejšie kvalitatívne posúdenie kontaminácie. To možno dosiahnuť porovnaním chromatografického profilu s namevanou knižnicou štandardov na GC-FID. Príkladom takéhoto reportu k výsledkom môže byť napríklad porovnanie prezentované na Obrázku 5, kde je možné sledovať prekryv hneď troch charakteristických skupín znečistenia (nafta, motorový olej, asfalt) v jednej vzorke.



Obrázok 5: Výsledné porovnanie chromatografických profilov pri kvalitatívnom vyhodnotení pôvodu kontaminácie vzorky.

Kontaktujte našich expertov

