

ANALYTICKÁ CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

I.Díl – Úvod

II.Díl – Analýza ovzduší

III.Díl – Analýza vod

IV.Díl – Analýza půd a sedimentů

I.Díl – Úvod

Zemské sféry

Zemské vrstvy - geosféry:

Litosféra(100km)-horniny - zemská kůra(10-50km)+část svrchního pláště

- sedimenty (80% plochy , malá tloušťka – 8% hmotnosti) – břidlice, jíly
- metamorfované horniny (27% hmotnosti) – rula,
- vyvřelé horniny (65%) – čedičový typ 2/3, žuly 1/3

Pedosféra – několik centimetrů až několik metrů - půdní pokryv, vznik díky živým organismům – půda složitý systém na rozhraní mezi neživou a živou přírodou
horizonty: A – humusový, B- metamorfovaný, C

Hydrosféra - vodstvo - 2/3 zemského povrchu (0.2% hmotnosti Země)
96% oceán, zbytek řeky, jezera, podzemní vody, ledovce
sladká voda (0,04-5g solí/l) – 3%, z toho 3/4 sníh a led
braktická voda (5-30g/l)
slaná voda (35g/l)

Atmosféra - vzdušný obal Země:

troposféra(do 10-17km), **stratosféra**, **mezosféra**, **termosféra**
ve stratosféře (asi ve 25km) tenká vrstva **ozonosféra**
atmosféra – obvykle do 200-300km, dále velice zředěno
„počasí“ se odehrává v troposféře

troposféra - 90% hmotnosti atmosféry

N₂(78%) O₂(21%) Ar(0,9%) CO₂(0,03%) (Σ 99.93%)

dále Ne He CH₄ Kr H₂ Xe O₃ J Rn

proměnlivé množství vodních par

složení atmosféry nezávisí na nadm. výšce, hustota ano

Biosféra – přítomnost života - troposféra (10km), pedosféra, hydrosféra
jediný složitý propojený celek

BIOGEOCHEMICKÉ CYKLY

Uhlík

zemská kůra 0.5% - sedimenty, fosilní paliva

hydrosféra - HCO_3^- , CO_3^{2-} , rozpuštěný CO_2 , organické látky

atmosféra - 0.03% CO_2 , methan, CO, uhlovodíky, org.látky, saze
vedle vody základní složka živých těl

1) Biochemický cyklus (20 let) – hlavní cyklus: fotosyntéza, dýchání
cyklus vyrovnaný – stálý obsah CO_2 v ovzduší; cyklus neuzavřený(!)

2) Biogeochemický cyklus (20 000 let) – 0.5% biomasy:
biomasa – ukládání sedimentů – větrání – CO_2

3) Geochemický cyklus (200 mil. let):

vznik nerozp. CaCO_3 - ukládání v sedimentech - zvětrávání

Kolísání CO_2 v ovzduší během roku – léto klesá, zima stoupá (opad listů)

4) Antropogenní děje

- **spalování fosilních paliv** (uhlí, ropa, zemní plyn)- analogie zvětrávání, ale
1000x rychlejší

- **pálení vápna** ($\text{CaCO}_3 - \text{CaO} + \text{CO}_2$) nemá vliv, při tuhnutí malty se CO_2
opět spotřebuje

Polovina celkové produkce CO_2 se hromadí v atmosféře, polovina je rozpuštěna
v oceánech.

Stoupá obsah CO_2 v atmosféře : do r.1850 – 0.029%, v r. 1980 – 0.034%

Nepropouští IR odražené od Země –globální oteplování- „**skleníkový efekt**“

Kjótský protokol snížení emisí skleníkových plynů

- 141 signatářů, bojkot USA a Austrálie (Kanada a Japonsko přijaly)
- ČR souhlas již 10 let
- Podmínka platnosti, aby podepsalo alespoň 55zemí, jejichž produkce je alespoň 55% celosvětových emisí skleníkových plynů, což bylo splněno až přistoupením Ruska (na podzim 2004)

Platnost od 16. února 2005

Závazky z toho vyplývající:

EU (včetně nás) sníží emise o 8% - do r. 2012 se tak emise skleníkových plynů sníží pod úroveň roku 1990. Nemá to být dosaženo omezením výroby, ale zavedením lepších, tj. šetrnějších technologií.

Kvóta pro ČR 97.5 mil. tun ročně.

Kyslík

Kyslík (spolu se železem) - nejhojnější prvky na Zemi
živé organismy >50% (hlavně jako voda)
ovzduší – O₂ (21%), O₃, oxidy C,H,N,S

1)Kyslíkový cyklus

Kyslík je reaktivní – kdyby nebylo stálého přísunu z fotosyntézy, ubýval by.
Fotosyntézou je produkováno o něco více O₂, než se spotřebuje dýcháním a oxidací. To odpovídá malé části org. hmoty pohřbené v sedimentech. Důsledkem toho bylo v historii Země nahromadění kyslíku v atmosféře.

2)Antropogenní děje

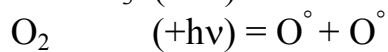
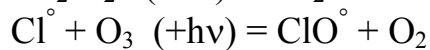
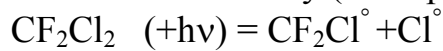
Spalování fosilních paliv snižuje množství O₂ v atmosféře, ale úbytek je zanedbatelný – fosilní paliva jsou jen malou částí „pohřbeného uhlíku“.

Větším nebezpečím je kácení tropických deštných pralesů (4 miliony ha ročně!!), ale ani to není z hlediska produkce O₂ významné (klimaxový ekosystém se zanedbatelnou produkcí kyslíku).

(Spíš je nebezpečí vzniku pouští na místě vypálených pralesů.)

Ozon

Narušení ozonosféry (filtru proti pronikání UV záření) působením freonů:



1 molekula CF₂Cl₂ rozštěpí až 10⁵ molekul O₃ .

Pasivace Cl[°] je až vznikem HCl.

Omezení a zákaz používání freonů – viz *legislativa*.

Dusík

v troposféře 78% N₂ – inertní, málo NO_x, NH₃, NO₃⁻

litosféra, hydrosféra – málo (horniny 0.002%)

biosféra – (4. nejhojnější po C, H, O) bílkoviny (aminokyseliny), nukleové kyseliny

dusík jako limitující živina

1) Biogeochemický cyklus v půdě a vodě - hlavní cyklus – přeměna rostlinných a živočišných zbytků amonizačními bakteriemi na NH₃, NH₄⁺, dále nitrifikačními bakteriemi na NO₂⁻, nitrifikačními bakteriemi na NO₃⁻, což je hlavní zdroj dusíku pro rostliny, které jsou dále potravou pro živočichy. Vedle toho dochází k určitým ztrátám NH₄⁺ a NO₂⁻ solí usazováním v sedimentech.

2) Biochemický cyklus částečně v ovzduší – méně významný – přeměna NO₃⁻ na vzdušný dusík, který je poután bakteriemi na kořenech některých rostlin (vikvovitě)

3) Antropogenní děje - výroba minerálních hnojiv
- pěstování luštěnin se symbiotickými bakteriemi
- při spalování vznik NO_x (automobilismus)

Urychlování dusíkového cyklu, zvyšování obsahu dusíkatých sloučenin – ve vodě dusičnany, v ovzduší oxidy (kyselá dešť - vedle síry)

Síra

Není příliš rozšířena – hlubší části Země (plášť) – sulfidy

Hydrosféra – sírany

Atmosféra – SO₂, sírany

Biosféra – rostliny 0.1%, živočišné až 1% (bílkoviny)

1) Biogeochemický cyklus

Zdrojem živin pro rostliny jsou rozpustné sírany v půdě. Ty vznikají v aerobním prostředí ze sirovodíku, který je produktem anaerobního rozkladu živočišných a rostlinných zbytků. Přirozeně je v atmosféře přítomno menší množství SO₂, SO₄²⁻, H₂S zejména sopečného původu. Naprostá většina těchto sloučenin v atmosféře však je antropogenního původu.

2) Antropogenní děje: Spalování fosilních paliv (2% S)
Výroba hnojiv (sírany)

90% sloučenin síry (zejména v ovzduší) má antropogenní původ

Nerovnoměrné rozložení na Zemi (max. exhalací-Evropa, Severní Amerika)

Fosfor

Zemská kůra – 0.1% nerozpustné fosforečnany Al, Ca, Fe - apatity, fosfority
rozpustné fosforečnany (minimum) vznik erozí, guano

Hydrosféra – velmi nízký obsah rozpustných fosforečnanů

V živé hmotě v každé buňce vysoký obsah fosforu (ATP) - klíčová úloha při přeměnách energie (glukóza – kyselina pyrohroznová - Krebsův cyklus).

Zdroj P pro rostliny – půda, voda – využití jen malé.

Ve vodě (spolu s N) je P limitující živina.

1) Biogeochemický cyklus

Zdrojem fosforu pro výživu rostlin (které jsou potravou živočichů) jsou rozpustné fosforečnany vznikající působením bakterií z rostlinného a živočišného odpadu. Rozpustné fosforečnany vznikají rovněž erozí hornin, což je proces dlouhodobý. Nezanedbatelná část rozpustných fosforečnanů přechází ve formě nerozpustných fosforečnanů do sedimentů. Ptáci poskytují guano, které bylo používáno jako jedno z prvních hnojiv. Živočišné kosti, ve kterých je fosfor v nerozpustné formě, jsou zdrojem pro rozpustné fosforečnany jen z hlediska dlouhodobého, obdobně jako horniny.

Vyvazování fosforu z biogeochemického cyklu:

Ztráty rozpustných fosforečnanů převedením na nerozpustné a jejich ukládání ve formě sedimentů.

Fosfor je k dispozici prakticky jen z neobnovitelných zdrojů.

Obavy z vyčerpání zásob (100-150 let). Přitom bez hnojení fosf. hnojivy by nebyla možná dnešní nutná produkce rostlin.

2) Antropogenní děje:

Výroba fosforečných hnojiv od 19. století (spotřeba 90% vytěžených fosfátů) – superfosfát aj. Již v 18. st. hnojení popelem z kostí.

Rostliny využijí jen malou část, většina zůstává v půdě, nevyplavuje se.

Zvýšení obsahu P ve vodě z rozpustných sloučenin z pracích prášků (organofosfáty) způsobuje **eutrofizaci vod**.

TĚŽKÉ – TOXICKÉ KOVY

Kontaminace životního prostředí

Lidskou činností (např. těžba a zpracování kovů) jsou do životního prostředí vnášeny prvky, jejichž přítomnost v takové míře a podobě není v životním prostředí přirozená (ačkoli některé z nich se řadí mezi nutné stopové prvky!) a organismy nemají mechanismy k jejich vylučování. Tyto prvky (případně sloučeniny) se ve tkáních hromadí a působí toxicky.

Nejčastější kontaminanty – **Hg, Pb, Cd**, resp. další těžké kovy **Cu, Zn, Cr, Mn, Fe, Ni**, ale i **Ag, Sn, Mo, Rh, Pd, Au, Bi, Pt** a některé polokovy jako **As, Se** a **Sb, Te**.

Toxicita těchto prvků je závislá na formě jejich přítomnosti – roztoky anorganických sloučenin, kovový prach, organokovové sloučeniny.

Při manipulaci s jadernými materiály může dojít ke znečištění radioaktivními prvky ^{90}Sr , ^{239}Pu .

Hg

Přirozeně uvolňována **sopečnou činností** resp. z půdy (ovzduší Hg^0) podstatně více **antropogenní činností** :

ovzduší - spalování fosilních paliv Hg^0 (CH_3Hg^+), zpracovávání rud Hg^0

vody – zemědělství – fungicidy, moření osiv (arylmerkurislučeniny)

- elektrochemické procesy (výroba alkalií) - Hg^0 , Hg^{2+} , Hg_2^{2+}

- kožedělný průmysl - Hg^{2+}

půda - mikrokomponenty hnojiv – Hg^{2+} , fungicidy (organortuťnaté slouč.)

- okolí skládek - teploměry, výbojky, baterie, - Hg^0

V ovzduší: $\text{Hg}^0 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Hg}^{2+}$ - s deštěmi do vod a půdy

V sedimentech (půdě, vodě) **mikrobiální methylace:** $\text{Hg}^{2+} = \text{CH}_3\text{Hg}^+$, $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ -(příp. vypaření), ale především vstup do potravního řetězce: plankton – bíložravé ryby – dravé ryby – člověk

Kumulace organortuťnatých slouč. (DMM) v tucích, vazba na SH skupiny v bílkovinách .

Toxicita organortuťnatých sloučenin mnohem větší než anorganických sloučenin (nervový jed) - – problematika speciace!

Pb

Převážně **antropogenní** činností: Dříve olověné nádoby, vodovodní trubky (Pb^{2+}), nyní převážně olověné akumulátory a především **tetraethylolovo** (TEL) z automobilismu (zvyšování oktanového čísla – antidetonační vlastnosti, lubrikanty – mazadla) a jeho rozkladné produkty.

Hromadění olova v kostech. Toxické především TEL – mentální retardace.

Od r. 2001 zákaz používání TEL – „bezolovnatý benzin“ - náhrada jinými přípravky (terc.Bu Me ether). Přesto stále vysoký obsah Pb:

Tráva u silnic až 200 mg/kg, vody průměrně 0.04 mg/l.

Cd

Přírodní výskyt - doprovází Zn v nepatrném množství.

Antropogenní zdroj Cd – spalování fosilních paliv a plastů

- odpadní vody ze zpracování rud
- kadmiové články

Jed – zesiluje toxické účinky jiných kovů (Zn, Cu).

Výskyt též ve formě organických komplexů.

Působí anemii, odvápnění kostí, vytěsňuje Zn v živých organismech.

Netvoří těkavé alkylsloučeniny, zadržuje se v organismu.

As

Přírodní výskyt

- poměrně hojné rudy – arsenopyrit (FeAsS), auripigment ((As_2S_3)),
- v půdách jako arseničňany
- v mořských živočiších v organické formě - arsenobetain, arsenocholin

Toxické jsou anorganické formy – kys. arsenitá (As^{3+}), méně As^{5+} .

Organické slouč. (arsenobetain, arsenocholin,..) jsou netoxické.

Sn

Kovový cín je prakticky neškodný a byl dlouho používán na nádoby (talíře, konvice). Silně toxické jsou především **organociničité sloučeniny** pocházející z **antropogenní činnosti** – změkčovadla plastů a zejména fungicidy a insekticidy, též součást barev pro ochranné lodní nátěry.

Výskyt především ve vodách (moří). Užívání nyní již zakázané!

Užívány byly **mono, di a trialkyl**(resp.**aryl**)**ciničité sloučeniny**. Nejvyšší toxicita di- a tri- substituované sloučeniny. V přírodě dochází k odbourávání alkylovaných slouč. až na anorganické sloučeniny.

ORGANOPOLUTANTY

OVZDUŠÍ

Lehké uhlovodíky

Přírodní zdroje:

Methan - součást ovzduší ($1\text{mg}/\text{m}^3$), anaerobní rozklad org. l., zemní plyn

Terpeny – vylučovány jehličnatými stromy do ovzduší

Antropogenní činnost:

Těžba a zpracování ropy, spalovací motory, spalování fosilních paliv.

Lehké uhlovodíky jsou v podstatě v ovzduší netoxické, stálé. V kombinaci s oxidy dusíku jsou (reaktivnější nenасыčené uhlovodíky) příčinou tvorby fotochemického smogu ve městech.

Halogenované uhlovodíky

Chladiva – porušování ozonové vrstvy! – zákaz – viz *legislativa*

„Freony“ – CFC (chlorfluoruhlovodíky), HCFC - zakázány

HFC – povoleny

Halony – BFC, HBFC – zakázány

Aromatické uhlovodíky

Lehké aromáty – „BTX“

Přítomny v ovzduší v plynném stavu, jako aerosol zanedbatelně.

Zdroj - automobilový benzin

Polycyklické aromatické uhlovodíky – PAH (PAU)

Výskyt jako skupina látek, převážně sorbované na prachu.

Původ – hoření fosilních paliv, benzínu a nafty, nedokonalé spalování org. materiálů (pyrolýza), saze, kamenouhelný dehet.

Mnohé PAU karcinogenní – benzo(a)pyren aj.

Kokarcinogeny – látky zvyšující škodlivé účinky.

Formaldehyd

Původ : fenol-formaldehydové pryskyřice - dřevotřískové desky, barvy, močovino-formaldehydové těsnicí pěny.

Velmi rozšířený kontaminant, zejména v uzavřených prostorech – nábytek.

VODA

Tenzidy

Detergenty –smáčedla-povrchově aktivní látky – z pracích prostředků , emulgátorů pesticidů v zemědělství a emulgátorů mazacích kapalin z průmyslu

Tenzidy aniontové – LAS - alkylbenzensulfonany = $R R CH C_6H_4 SO_3^-$

Tenzidy neiontové - APEO – allylfenolpolyethoxyláty

Těkavé organické látky

Halogenuhlovodíky – CHX_3 , CH_2X_2 , $C_2H_3Cl_3$, C_2H_4 – chlorací vody

BTX - z benzínu

VODA , PUDA, SEDIMENTY

Ropné produkty

Havárie cisteren, ropovodů, úniky topných olejů a pohonných hmot.

Nejsou toxické, ale zhoršují sensorické vlastnosti vod a přestup kyslíku do vody i v půdě a tím způsobují úhyn ryb a vodních živočichů i narušují mikrobiální činnost v půdě.

Fenoly

Jednomocné fenoly jsou obsaženy v odpadních vodách z koksáren, plynáren, chemického průmyslu a rafinerií. Vícemocné fenoly nejsou tak běžné.

Chlorfenoly vznikají chlorací vod obsahujících fenoly a při bělení papíru chlorem.

Pentachlorfenol – „Pentalidol“ – dříve nejužívanější prostředek na ochranu dřeva, dnes zakázán.

Fenoly (zejména chlorované) mají nepříjemný intenzivní pach, toxicita je malá a působí mikrobicidně. Ve vodě podléhají oxidaci až na nenasycené dikyseliny.

Alkylfenoly s dlouhým alkylem ($C_{8,9}$) vznikají odbouráváním neionogenních tenzidů.

PAU

Polyaromatické uhlovodíky ve vodách jsou málo rozpustné, pokud jsou obsaženy ve vyšší míře, jsou sorbovány na suspendovaných částicích.

V půdách se vyskytují v okolí koksoven, plynáren, spaloven, podél silnic, vznikají při nedokonalém spalování (naftové motory), na prachových částicích jsou přítomny i v ovzduší, prach kontaminuje celá okolí jejich vzniku.

Řada z nich je karcinogenní.

PCB

Polychlorované bifenyly zahrnují 209 **kongenerů** – látek s 1-10 atomy chloru v molekule a v různém izomerním postavení - pod obchodním názvem **Delor** (ČSR), Aroclor (USA) Clophen (BRD), Sovol (SSSR) aj.

PCB mají výborné fyzikální a chemické vlastnosti –nehořlavé, nepatrně těkavé, tepelně stálé, odolné vůči chemikáliím, mají vysoké povrchové napětí.

PCB byly používány jako transformátorové oleje, hydraulické kapaliny, teplotnosná media, přidávány do barev.

Jsou velmi toxické a potenciálně kancerogenní. Zákaz jejich výroby i užívání v USA a Japonsku (1972-3) po velkých otravách (chlorakné,.....) U nás v té době intenzifikace výroby (Chemko Strážské). V ČSR zákaz až v r. 1984 !!!

Jsou stálé, rozpouštějí se v tukách, kumulují se v těle. Byly obsaženy v mléku, másle, vejcích, mase. Prokázány i v mateřském mléce velryb a tkáních tučňáků.

Odbourávání PCB spalováním problematické – vznik dioxinů, proto možno spalovat jen ve specializovaných spalovnách.

Alternativa – biodegradace.

PCDD a PCDF

Polychlorované dibenzodioxiny a dibenzofurany jsou látky nesmírně **toxické!** Mají teratogenní, mutagenní a kancerogenní účinky.

PCDD mají 75 a PCDF 135 kongenerů s 1-8 atomy chloru v molekule.

Nejtoxičtější jsou 2,3,7,8,TCDD a 2,3,7,8 TCDF (planární molekula)

Jsou málo rozpustné ve vodě, lipofilní, velmi stabilní, kumulativní.

Vznikají především spalováním PCB, resp. PCP – nutné speciální spalovny!

Pesticidy

Pesticidy (biocidy) – látky na hubení škodlivých organismů
(v zemědělství):

A) **Herbicidy** – přípravky poroti plevelům

též **Desikanty** – látky způsobující usychání listů a stonků

Defolianty - látky způsobující opadávání listů

B) **Fungicidy** - přípravky poroti houbovým chorobám

též **Fungicidní mořidla** – ochrana obilí a semen před výsevem

C) **Zoocidy** - přípravky poroti živočišným škůdcům

Insekticidy – přípravky proti hmyzu

kontaktní

požerové

respirační

Rodenticidy - přípravky proti hlodavcům

Akaricidy - přípravky proti roztočům

Moluskocidy -přípravky proti slimákům

Nematocidy - přípravky proti hád'átkům

D) **Regulátory** (ovlivňující růst rostlin), **repelenty** (odpuzující hmyz),

feromony, atraktanty (lákadla)

Herbicidy:

- 1) deriváty kyseliny fenoxycetové – př. Agent Orange
- 2) deriváty kyseliny benzoové
- 3) chlorované alifatické kyseliny
- 4) deriváty močoviny
- 5) karbamáty
- 6) triazoly – př. Amitrol = triazolamin
- 7) triaziny – př. Simazin, Atrazin =
2,4-bis(alkylamino)-6-Cl-1,3,5-triaziny
- 8) deriváty bipyridilu
- 9) organofosfáty – př. TEP = triethylfosfát

Fungicidy:

Systémové fungicidy:

- 10) sulfonamidy – př. Sulfanilamid = aminofenylsulfonamid
- 11) antibiotika – př. Streptomycin B = 4-amino-6-Cl-pyrimidin
- 12) benzimidazoly
- 13) piperaziny
- 14) piperidiny
- 15) organofosfáty

Povrchové fungicidy:

- 16) organortuťnaté sloučeniny – př. Merkuron = fenylmerkuriacetát
- 17) organociničité sloučeniny – př. TBTO = tributylcínoxid
- 18) organické sloučeniny mědi
- 19) dithiokarbamáty
- 20) deriváty fenolu – př. Dinofan = 2,4-dinitrofenol

Insekticidy:

- 21) chlorované deriváty – př. Lindan = HCH = hexachlorcyklohexan
p,p'-DDT = dichlordifenyltrichlorethan
- 22) organofosfáty – př. Sarin, Tabun
- 23) karbamáty
- 24) thiokyanáty
- 25) pyrethroidy (pyrethriny – přírodní z řimbaby – př. Pyrethron)

Transport, kumulace a přeměny polutantů, toxicita

- smývání přípravků s rostlin do půdy
- vymývání z půdy do vodních toků
- ukládání polutantů v říčních sedimentech
- přeměny (anaerobní methylace, degradace UV zářením, oxidace)

Bioakumulace - biologické zakoncentrovávání v potravních řetězcích (plankton/rostliny – bíložravci – predátoři – člověk)

Ukládání polutantů (bez degradace a odplavování z organismu) v jednotlivých orgánech dle typu sloučeniny (kosti, játra, tuky)

Biokoncentrační faktor = konc. organismus / okolí

Akutní otrava – letální (smrtná) **dávka LD₅₀** – úhyn 50% organismů (bakterie, dafnie, myši,...)

Chronická expozice – malé trvalé dávky látek, které se nevyklučují, ukládají se a způsobují postupné trvalé změny – poruchy krvetvorby, mutace, ztráta rozmnožovacích schopností, nádorová onemocnění, ...

Synergismus – násobení účinků spolupůsobením

Typy zpracovávaných vzorků, transport vzorků

Reprezentativní vzorek – volba vhodného místa, doby odběru, vhodného organismu resp. orgánu, kde dochází k zakoncentrování polutantu.

Ovzduší a voda bývají homogenní, organismy a půda nehomogenní – obsah analyzované látky se mění dle místa odběru.

Kalibrační standardy – roztoky stanovované látky (v různých koncentracích) ve vhodném rozpouštědle nebo matrici. Slouží ke kalibraci příslušného signálu přístroje.

Terenní slepé vzorky – (*blank samples*) – týž materiál bez stanovované složky. Umožňují zjistit, zda jiná látka obsažená ve vzorku neruší stanovení a též zda nedochází během transportu a zpracování vzorku ke kontaminaci stanovovanou složkou (např. z nádobí, atmosféry laboratoře, rozpouštědel).

Terenní slepé vzorky se standardním přídatkem – umožňují stanovit výtěžnost zvoleného postupu (c_N / c_P) - ! výtěžnost přídatku na rozdíl od výtěžnosti původního obsahu látky !

Terenní vzorky – vzorky, jejichž analýzou máme zjistit potřebné údaje

Terenní vzorky s přídatkem standardu – (*spiked samples*) umožňují analýzu metodou standardního přídatku (v případech, kdy se uplatňuje vliv matrice na analyzovaný signál)

Pracovní standardy – homogenizované vzorky, jejichž opakovaná analýza je statisticky vyhodnocena

Certifikované referenční materiály (CRM) – **standardní referenční vzorky** – (*reference samples*) mají podobné složení jako analyzovaný materiál a známý obsah stanovované látky v „přirozené formě“ – (mezilaboratorní testy stanovení)

Transport a příprava vzorků

Nutno vyloučit

- **sorpce analytu** na použitých nádobách (plast, teflon, sklo),
- **rozklad analytu** (UV – tmavé nádoby, oxidace – plnění po uzávěr, přeprava chlazených vzorků, rychlé zpracování),
- **kontaminaci z okolí** (cestou nebo v prostředí laboratoře – ultračisté pracoviště).

Nutno vyloučit též **změny vzorku při analýze** (tepelná degradace při zahřátí vzorku pro GC, změny úpravou pH,..) - je vhodné použít pro kontrolu jako srovnávací jinou analytickou metodu .

Mez detekce a mez stanovitelnosti -

důležité charakteristiky analytické metody:

Mez detekce –(**LOD** –*Limit of detection*) - nejmenší koncentrace stanovované složky, kterou je možno ve vzorku spolehlivě zjistit.

Mez stanovitelnosti – (**LOQ**- *Limit of quantitation*) - nejmenší koncentrace stanovované složky, kterou je možno ve vzorku spolehlivě stanovit.

Čistý signál stanovované látky

$$S_x = S_t - S_b$$

S_t – celkový signál (total)

S_b – signal základní linie (base)

Mez detekce

$$LOD = K_D \cdot \sigma$$

σ směrodatná odchylka S_b , tj. směrodatná odchylka slepého terenního vzorku, tj. „rozsah šumu základní linie přístroje“

K_D zvolená konstanta, obvykle $K_D = 3$

Mez stanovitelnosti

$$LOQ = K_Q \cdot \sigma$$

K_Q zvolená konstanta $K_Q > K_D$, obvykle $K_Q = 10$

Signál pod mezí detekce uvádět jako „**nenalezeno**“ s udáním meze detekce.

Volba metody

Stanovovaná složka může být ve vzorku obsažena v různé koncentraci a případně v přítomnosti dalších doprovodných složek, které mohou ovlivnit stanovení (buď ruší stanovení nebo naopak poskytují interferující signál ve shodě se sledovaným analytem). Proto je nutno odhadnout předem předpokládanou úroveň kontaminace (obsahu sledovaného analytu) a podle ní volit i použítou analytickou metodu. (Volumetické metody obvykle méně citlivé, ale někdy rychlejší, instrumentální metody obvykle citlivější, ale časově i na zvládnutí techniky obvykle náročnější.)

Pro rutinní analýzy – monitoring – existují standardní metody (normy) národních (mezinárodních) organizací. Tyto metody obvykle popisují nejen experimentální procedury, ale též oblast použitelnosti (koncentrační rozsah a typ vzorku).

Normy: ČSN (česká), EN (evropská), ISO (mezinárodní ISO), EPA (USA) a jejich kombinace: **ČSN EN ISO** (mezinárodní, zařazená do systému v EU a ČR) a pod.

Firmy, které vyrábějí analytické přístroje vydávají tzv. aplikační listy.

(Supelco, Sigma – Aldrich, ...)

Pro řadu analýz jsou požadované metody a metody referenční přímo součástí zákonů. - (viz *legislativa*)

Metodu na daném přístroji, za daných podmínek a při daném typu vzorků je třeba ověřit a vypracovat závazný způsob analýzy v dané laboratoři, tzv. **SOP** –

Standardní Operační Proceduru

a při analýze dodržovat podmínky

GLP - Good Laboratory Practice - správné laboratorní praxe .

Některé často užívané zkratky:

NIST – National Institute of Standards and Technology (USA)

ASTM – The American Society for Testing and Materials (USA)

BS – The British Standards Institute (UK)

EA – The Environment Agency (UK)

EPA - The Environmental Protection Agency (USA)

ISO – The International Standards Organisation (Schweiz)

NAMAS – The National Accreditation Management Service (UK)

OECD – Organisation of Economic Co-operation and Development

IV.Díl – Analýza půd a sedimentů

Půda – souhrnné označení heterogenního souboru látek anorganického i organického původu. Složení půd se liší podle místa odběru i podle hloubky, ze které byl vzorek odebrán: půdy humózní, podzolové, hlinité, písčité, jílovité.

Sediment – usazenina drobných částic, které byly splaveny vodou a unášeny ve formě suspenze. Na částicích bývají sorbovány kontaminanty, které byly obsaženy ve vodě.

Půda se proti ovzduší a vodám vyznačuje omezenou migrací kontaminantů.

To vede k mylné představě, že do půdy lze ukládat či vypouštět jakékoli odpady. Důsledkem toho však bývá znečištění podzemních vod. Dekontaminace půd je velmi složitá a drahá záležitost a proto je třeba ukládat odpady s velkým rozmyslem a na dobře zakládané řízené skládky, kde je zajištěn minimální průsak.

Vzorkování půdy

Půda sama je heterogenní a v důsledku omezené migrace je znečištění v půdě lokální, ojedinele plošnou záležitostí – na rozdíl od vod a ovzduší, kde kontaminace bývá homogenní. Proto ve vodách a v ovzduší postačuje odebrat malý počet vzorků ze sledované lokality, zatímco u půd závisí zjištěná kontaminace na přesném místě odběru. Proto je u půd nutné odebírat velký počet vzorků s přesným zakreslením místa a hloubky odběru.

Vzorky odebíráme speciálním rýčem, vrtákem, vzorkovačem, obvykle do hloubky asi 20cm, u (ve vodě dobře rozpustných kontaminantů) i hlouběji.

Terenní vzorek odebíráme poměrně velký, hned na místě jej dobře promísíme a z něj odebereme menší část – **laboratorní vzorek**. V laboratoři tento vzorek zbavíme hrubých nečistot (kameny, dřevo, rostliny) usušíme (na vzduchu nebo lyofilizací), zhomogenizujeme (rozmělníme) a přesijeme (síto 2 - 0.2 mm). Tento vzorek rozdělíme na několik **analytických vzorků**.

Při dělení vzorků postupujeme tzv. **kvartováním**. Jeden z analytických vzorků vysušíme (v sušárně) do **konstantní hmotnosti**, což slouží k přepočtu výsledků dalších analýz na suchou půdu – **sušinu**.

Vzorky se převážejí a uskladňují ve skleněných vzduchotěsně uzavíratelných širokohrdlých nádobách (prachovnicích) chráněných před zvýšenou teplotou a světlem. U některých analytů je třeba přechovávat vzorky zmrazené.

Zpracování vzorků půd

Zpracování vzorků půd je složitější než vzorků vod a ovzduší:

- 1) Izolace kontaminantů z půdy (extrakce)
- 2) Přečištění
- 3) Zakoncentrování
- 4) Vlastní analytická koncovka - často shodná jako u vod

A. Anorganické kontaminanty

1) Těžké kovy Hg, Cd, Pb, Cu

Typická koncentrace v půdě: Hg (0.1ug/g), Cd (0.5ug/g), Pb a Cu (20ug/g)

Extrakce kovů z půdy (i vlhké) vodouředitelnými rozpouštědly:

- kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA) „Chelaton II“ - 0.05M
- kyselina octová 0.5M
- lučavka královská za varu (dle ISO)
- kyselina dusičná 2M (dle ČSN)

Půdu není třeba rozpustit, předpokládá se, že kovy nepronikly do křemičitanové matrice.

Tyto vzorky není třeba sušit, přečišťovat, obvykle ani zakoncentrovávat.

Stanovení : AAS, u Hg metodou studených par ($\text{Hg}^{2+} + \text{Sn}^{2+} = \text{Sn}^{4+} + \text{Hg}^0$)

2) Speciační analýza

Toxicita různých typů sloučenin daného prvku může být rozdílná. Proto je někdy nutné stanovit jednotlivé sloučeniny odděleně.

As

As^{3+} nejtoxičtější, As^{5+} méně, některé organické sloučeniny As jsou zcela netoxické (arsenobetain, arsenocholin).

Extrakce směsí methanol-voda, odpaření do sucha, rozpuštění ve vodě.

Separace a stanovení: HPLC – (HHPN/HG) – ICP – MS/AES

HPLC – vysokotlaká kapalinová chromatografie

HHPN – hydraulický vysokotlaký zmlžovač

HG – hydridový generátor

ICP – atomizace pomocí indukčně vázaného plazmatu (budicí zdroj)

MS – hmotnostní spektrometrie

AES – atomová emisní spektrometrie

Sn, Hg, Pb

Anorganické slouč. Sn - netoxické, Pb - málo, Hg - jedy.

Organokovové sloučeniny typu R_mMX_n , kde

M je kov –Sn, Hg, Pb

R je alkyl (C_{1-4}) nebo fenyl

X je halogen, oxid, hydroxid

jsou velmi toxické. Toxicita závisí na typu a délce substituentu .

Zpracování půd a sedimentů (i organického materiálu):

Loužení MeOH/HCl nebo MeOH/NaOH , ultrazvuková lázeň, třepání.

(Pro všechny organokovy v iontové podobě, tj. X_n , kde $n > 0$)

Zpracování výluhů je shodné s analýzou vod:

A . Zpracování klasickou extrakcí a derivatizací:

1) **Extrakce** z výluhu do nepolárního org. rozpouštědla (hexan, benzen, dichlormethan...) s komplexací polárních látek na nepolární komplex tropolonem (zejména pro R_2SnX_2 , R_3SnX_3).

2) **Derivatizace** extrahovaných iontových sloučenin R_mMX_n v bezvodém prostředí

- alkylace **Grignardovým činidlem** ($RMgX$)
- tvorba hydridů pomocí **NaBH₄**

3) **Zakonzentrování extraktu**

B. Zpracování metodou SPME :

2) **Derivatizace** (alkylace) pomocí **NaBEt₄** (**NaBR₄**) ve vodném roztoku

3) **Mikroextrakce** tuhou fází (Solid Phase Microextraction)- **SPME**

Separace a stanovení jednotlivých složek :

GC MS

GC ICP-AES

GC-ICP-MS

ICP – Inductively Coupled Plasma – indukčně vázaný plazmový výboj- typ budicího zdroje pro **AES** (místo jiskry nebo oblouku). Plazma vzniká působením vysokofrekvenčního elektromagnetického pole pomocí indukční cívky v prostředí argonu, teplota 10 000 K.

MS – možnost identifikace separovaných složek,

ICP MS – vyšší citlivost než **ICP AES** a navíc informace o izotopovém složení, v obou případech však identifikace pouze z retenčních časů

B. Organopolutanty

Způsob zpracování vzorku (půdy, sedimentu, biologického materiálu) závisí na těkovosti (bodu varu) kontaminantu a jeho polaritě.

Nejdůležitější metody zpracování vzorku jsou:

- 1) **Extrakce rozpouštědlem** - nejčastější
- 2) **Extrakce tekutinou v nadkritickém stavu** – pro termolabilní látky
- 3) **Statický head-space** (uvolnění analytu zahřátím) – pro těkavé látky
Dynamický head space (extrakce plynem) - pro těkavé látky
Sublimace

Extrakce rozpouštědlem

Volba rozpouštědla pro extrakci závisí na typu (polaritě) sledovaného analytu – „*stejně se rozpouští stejným*“.

Výtěžnost extrakce určíme vždy experimentálně. Je ovlivněna

dobou extrakce,

způsobem extrakce (prosté stání vzorku, míchání, třepání, sonifikace)

teplotou extrakce (za laboratorní teploty, při varu rozpouštědla -

Soxhletův extraktor – vícenásobná extrakce čistým rozpouštědlem)

pH roztoku (zalkalizování nebo okyselení roztoku)

typem matrice a velikostí zrna – půdy humózní, hlinité, jílovité, písčité

Extrakce tekutinou v nadkritickém stavu – superkritická fluidní extrakce (SFE)

Je-li teplota plynu vyšší než jeho kritická teplota, nemůže být zkapalněn žádným tlakem, ale při vysokém tlaku přechází do stavu superkritické (nadkritické) kapaliny. Superkritická kapalina má některé vlastnosti jako kapalina (hustota), některé jako plyn (viskozita). Díky nízké viskozitě proniká superkritická kapalina snadno tuhým vzorkem (zeminou, biologickým materiálem) a dobře extrahuje sledovaný analyt. Pro extrakci nepolárních látek se nejčastěji užívá CO₂ (kritická teplota 31°C, kritický tlak 7.3MPa - pracovní podmínky např. 35°C, 20MPa). Pro polární látky se k CO₂ přidává 10% MeOH.

Dobrá rozpouštěcí schopnost tekutiny v nadkritickém stavu („hustého plynu“) umožňuje vysokou výtěžnost extrakce. Extrakce probíhající při relativně nízké teplotě umožňuje práci s termolabilními látkami.

Plyn je po extrakci oddělen odpařením (za normálního tlaku).

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)

Možnosti zpracování:

- 1) Sušení rozetřením vzorku s bezvodým síranem sodným a extrakce nepolárními rozpouštědly (hexan).
- 2) Bez sušení extrakce směsným rozpouštědlem (cyklohexan+aceton).
- 3) Superkritická fluidní extrakce freonem 22 (chlordifluormethan)

Analytická koncovka:

- 1) GC FID (chromatografická kolona nepolární)
- 2) GC MS
- 3) HPLC UV/VIS, Photo Diode Array (spojitě proměnná vlnová délka)

Fenoly

Fenoly s krátkými alkyly (Me) z koksáren, plynáren,... – jsou kyselé.

Extrakce zředěným alkalickým hydroxidem, okyselení vodného roztoku, extrakce nedisociovaných molekul do diethyletheru nebo Me terc.Bu etheru.

Přečištění na Florisilu (syntetický křemičitan hořečnatý), alumině, silikagelu nebo modifikovaném silikagelu (Separon SGX C18, C6-cyklohexyl).

Fenoly s dlouhými alkyly (C₈, C₉) vznikají odbouráním neionogenních tenzidů ve vodách, ukládají se v sedimentech – málo kyselé, dosti lipofilní.

Výhodná extrakce tekutinou v nadkritickém stavu za současné derivatizace.

Analytická koncovka - HPLC nebo GC. Pro stanovení GC (zejména méně těžkých fenolů) vhodná derivatizace fenolů – např. na fenylacetáty (acetanhydridem) nebo silanizačními činidly na trimethylsililderiváty.

Podobné je stanovení nitrofenolů a chlorfenolů obsažených v pesticidech.

Pesticidy

Skupina pesticidů zahrnuje širokou škálu látek jak po stránce použití (herbicidy, fungicidy, insekticidy aj.), tak po stránce chemické struktury (chlorované látky, dusíkaté heterocykly, deriváty fenolu a fenoxycetové kyseliny, pyretroidy, organofosfáty aj.). S tím souvisí i jejich velmi rozdílná chemická povaha – od látek bazických a neutrálních až po látky kyselé, od látek extrahovatelných nepolárními organickými rozpouštědly (dichlormethan, hexan) až po látky vyluhovatelné vodou nebo s vodou mísitelnými polárními rozpouštědly (methanol, aceton).

Pesticidy se značně liší i svojí stabilitou – od velmi stabilních chlorovaných pesticidů (doba rozpadu desítky let), přes triaziny (1-2 roky) a fenoxycarboxylové kyseliny (několik měsíců) až po karbamáty (s dobou rozpadu několik týdnů).

Často je třeba stanovovat i produkty jejich rozpadu – **rezidua**, neboť ta mohou být rovněž toxická. Rezidua se mohou lišit podle toho, zda k degradaci (oxidací, UV zářením, půdními bakteriemi) dochází ve vodách, půdě nebo živých organismech.

Pesticidy v půdách jsou obvykle pod hranicí meze stanovitelnosti analytických metod a extrakty jsou zatíženy přítomností velkého množství balastních látek z půdy nebo dalšími kontaminanty, které by mohly stanovení pesticidů rušit. Proto bývá nutné zakoncentrování a přečištění a pro řadu (zejména polárních látek) také jejich derivatizace.

S rozdílnou strukturou a vlastnostmi pesticidů souvisí též množství rozdílných způsobů stanovení.

Pesticidy bývají z půdy extrahovány třepáním, sonifikací nebo v Soxhletově ekstraktu. Jako extrakční činidlo bývá použit především methanol, aceton, směsná rozpouštědla - hexan nebo dichlormethan s acetonem nebo MeOH. S úspěchem je používána též superkritická fluidní extrakce (CO₂).

K přečištění bývá nejčastěji použit silikagel modifikovaný C18 (Separon SGX C18) nebo Florisil, pro kyseliny středně polární polymer (Separon SE).

Analytická koncovka:

GC s detekcí

FID – (*Flame Ionisation Detector*) - plamenoionizační d. – obecné použití

AFID – (TID, „NPD“) plameno(termo)ionizační d. s alkalickým kovem – vhodný pro N,P,S

ECD – (*Electron Capture D.*) – d. elektronového záchytu – pro X a P,O,S

FPD – (*Flame Photometric D.*) – plamenový fotometrický d. – pro S,P

MS – kvadrupólový analyzátor nebo iontová past – umožňuje identifikaci

HPLC (pro termolabilní látky) s detekcí

Fotometrickou , Diode Array

MS s elektorsprejem nebo termosprejem

Sorbenty pro čištění extraktů :

Alumina – oxid hlinitý

Florisil – křemičitan hořečnatý

Silikagel – křemelina, hydratovaný oxid křemičitý

U nás obvykle výrobky firmy TESSEK (stacionární fáze pro HPLC) s následujícím označením:

Separon SGX – nemodifikovaný silikagel (mírně kyselý)

Silikagel modifikovaný funkčními skupinami:

Separon SGX CN – kyanoethyl

Separon SGX NH₂ - aminopropyl

Separon SGX C18 – oktadecyl

Separon SGX RPS – oktadecyl s uhlíkem

Separon SGX C6 – cyklohexyl

Separon SGX C8 - oktyl

Separon SGX Phenyl – fenyl

Separon SGX CX – benzensulfonová kys.

Separon SGX AX – alifatický kvarterní amin

Syntetické pryskyřice – polymery/ kopolymery např.:

Separon HEMA - hydroxyethylmethakrylát

Separon SE - kopolymer styren+ethylenglykoldimethakrylát

Některé příklady stanovení pesticidů:

Stanovení triazinů:

Opakovaná extrakce půdy třepáním s acetonem, dekantace, filtrace, odpaření „do sucha“, rozpuštění v malém objemu acetonu (0.3 ml), přečištění na silikagelové kolonce Separon SGX C18 (desorpce acetonem), GC- NPD.

Stanovení fenoxycarboxylových kyselin:

Extrakce půdy třepáním s alkalickou směsí methanol: voda (1:1, 2%KOH), odpaření methanolu (voda zůstane), okyselení kys. fosforečnou na pH 2, oddělení sraženiny filtrací, přečištění a zakoncentrování roztoku nedisociovaných kyselin na kolonce s polymerním sorbentem Separon SE, vymytí kyselin acetonem. Pro stanovení pomocí GC FID se převedou kyseliny derivatizací směsí methanol-kyselina sírová (9:1) na methylestery.

Stanovení organofosfátů a chlorotriazinů:

Extrakce půdy v Soxhletově extraktoru směsí methanol-voda (9:1), zakoncentrování na vakuové rotační odparce (odtéká MeOH, zůstane voda), v děliči dvojnásobná extrakce směsí dichlormethan-ethylacetát (1:1) s přísádkem mravenčanu amonného, odpaření do sucha a rozpuštění v hexanu, přečištění hexanového roztoku na kolonce s Florisilem (vymytí analytů hexanem a ethyletherem), odpaření příslušných frakcí do sucha a rozpuštění v minimálním objemu ethylacetátu. Konečné stanovení provedeno na plynovém chromatografu s N-P detektorem.

Stanovení směsi pesticidů:

Extrakce půdy v Soxhletově extraktoru směsí methanol-voda (2:1), odpaření methanolu na vakuové rotační odparce, naředění vodou a filtrace přes filtr ze skleněných vláken, zachycení analytů na sorpční kolonce se silikagelem modifikovaným C18 (přelití vodného roztoku), vysušení kolonky proudem dusíku, eluce 1 ml ethylacetátu, analytická koncovka GC s N-P detektorem.

Polychlorované bifenyly (PCB)

PCB jsou z půdy i sedimentů extrahovány třepáním nebo sonifikací s acetonem, směsí aceton-hexan, dichlormethan-hexan aj. Při extrakci v Soxhletově extraktoru je nejčastěji používána směs aceton-hexan. Použití samotného hexanu je možné jen u velmi dobře vysušených půd.

Úspěšná je rovněž extrakce tekutinou v nadkritickém stavu (SFE) a extrakce s využitím mikrovlnné energie.

Přečištění půdních extraktů je nezbytné. Bývá užívána adsorpční kapalinová chromatografie (LSC) nebo gelová permeační chromatografie (GPC). V adsorpční chromatografii se nejčastěji používají kolonky s Florisilem (odstranění nepolárních složek vzorku, aromatických kyslíkatých sloučenin a tuků), aluminou (odstranění tuků, alifatických uhlovodíků a PAU) nebo silikagelem. Nejvýhodnější je použití Florisilu.

K zakoncentrování se používá rotační vakuová odparka, koncentrátor Kuderna-Danish nebo odfoukání inertním plynem (dusíkem).

Analytická koncovka bývá především kapilární plynová chromatografie, často s nástřikem „on-column“. Pro lepší separaci bývá použito dělení na dvou chromatografických kolonách různých vlastností (polární-nepolární). Detekce bývá nejčastěji ECD, i když FID může být též použit. Výhodné je použití hmotnostního spektrometru, který umožňuje spolehlivější identifikaci kongenerů.

PCB zahrnují 209 kongenerů, z nichž v průmyslově vyráběných směsích je zastoupeno nejméně 150. Podle způsobu výroby převažují buď kongenery s menším počtem atomů chloru v molekule (Delor 103) nebo vícechlorované molekuly (Delor 106).

Pro kvantifikaci bylo vybráno dle IUPAC sedm nejčtenějších kongenerů s číselným označením 28(Cl₃), 52(Cl₄), 101 a 118 (Cl₅), 138 a 153 (Cl₆) a 180 (Cl₇).

Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a dibenzofurany (PCDD a PCDF)

Podobně jako u PCB jsou to velmi bohaté směsi s 1 – 8 atomy chloru v molekule (75 PCDD, 135 PCDF).

Nejtoxikčtější jsou symetrické kongenery s Cl v polohách 2, 3, 7, 8 – tj. 7 PCDD a 10 PCDF, které jsou sledovány a celková toxicita je přepočítávána pomocí faktoru toxicity (Toxic Equivalency Factor – TEF) uváděného pro každý z vybraných kongenerů.

Obsaženy jsou především v poléťavém popílku a prachu ze spaloven, který se usazuje na okolní půdě.

Zeminy jsou nejčastěji (po usušení) opakovaně extrahovány třepáním nebo sonifikací směsí hexan-aceton (3:1 až 1:1), protřepány roztokem KOH, destilovanou vodou, konc. kyselinou sírovou a opět destilovanou vodou, vysušeny (síranem sodným) a odpařeny v koncentrátoru Kuderna-Danish.

Popílek a prach je extrahován v Soxhletově extraktoru benzenem, extrakt čištěn na silikagelu, odpařen a odparek rozpuštěn v malém množství hexanu.

Extrakty jsou čištěny sloupcovou chromatografií, obvykle na kombinovaných kolonkách, např. :

- 1) silikagel – silikagel s H_2SO_4 - silikagel s NaOH – silikagel s $AgNO_3$,
promytí hexanem
- 2) alumina – bezvodý $NaSO_4$, s elucí hexan – dichlormethan

Jednotlivé frakce s vydělenými skupinami kongenerů jsou odpařeny a rozpuštěny v malém množství oktanu.

Analytická koncovka - téměř výhradně kapilární GC s MS (HRMS) detekcí

S výhodou jsou používány kolony s fází SP 2331 – s kyanosiloxanem, vedle běžných methylfenylsiloxanových stacionárních fází (DB5, HP5,...).

Hmotnostní spektrometrie:

Elektronová ionisace (EI) nebo negativní chemická ionisace (NCI)

Snímání spekter v modu SIM (Selective ion monitoring), méně TIC

Kvantifikace s výhodou metodou izotopového zředování – použití izotopicky značených standardů (standarty obsahující uhlík ^{13}C přidány před extrakcí, standard $^{37}Cl_4$ – 2,3,7,8 TCDD v konečné fázi zpracování).

Mez detekce tohoto stanovení 5pg PCDD pro EI a nízké rozlišení, pro NCI mez detekce až 0.05 pg.