

# Ověření kritických míst analytického postupu při analýze vzorku stavebního materiálu na obsah PAH



Pavel Bernáth, Jan Leníček, Martin Kováč ZU UL

Petr Kohout, Forsapi s.r.o.



Profesní seminář

**Manažerů vzorkování odpadů,**

který se koná dne 5. června 2014

V areálu ČOV Brno - Modřice, akciové společnosti  
Brněnské vodárny a kanalizace, Chrlická 552,  
664 42 Modřice

<http://www.bvk.cz/o-spolecnosti/odvadeni-a-cistení-odpadnich-vod/cov-brno-modrice/>



Seminář je zaměřen na trénink vzorkování kalů z čištění odpadních vod pro účely dalšího nakládání s nimi a pro nácvik technik odběru a úpravy terénního vzorku pro přípravu laboratorního vzorku.

Seminář je určen pro manažery vzorkování (MVO), vzorkaře a hodnotitele odpadů (VHO), pověřené osoby k hodnocení nebezpečných vlastností odpadu a další osoby zabývající se touto problematikou.

### **Trenéři:**

Ing. Milena Veverková, UNIVERZA – SoP, s.r.o.

Ing. Pavel Bernáth, ZÚ se sídlem v Ústí n. Labem

RNDr. Petr Kohout, Forsapi s.r.o.

Ing. Zdeněk Veverka, UNIVERZA-SoP, s.r.o.

# Raspenava 2012

Cílem školicího semináře bylo zhodnotit různé druhy postupů odběru vzorku z uměle připravené hromady stavební suti a zjistit, zda-li byl překročen LL pro PAU pro uložení na povrch terénu..

Testování vlivu terénní úpravy vzorku stavebního materiálu na analytické výsledky stanovení v sušině,  
Kohout P., Veverka, Z., Bernáth P.

<http://www.forsapi.cz/download>

## Raspenava 2012





## Raspenava 2012



# Vzorek – část odpadu vybraná z jeho většího množství

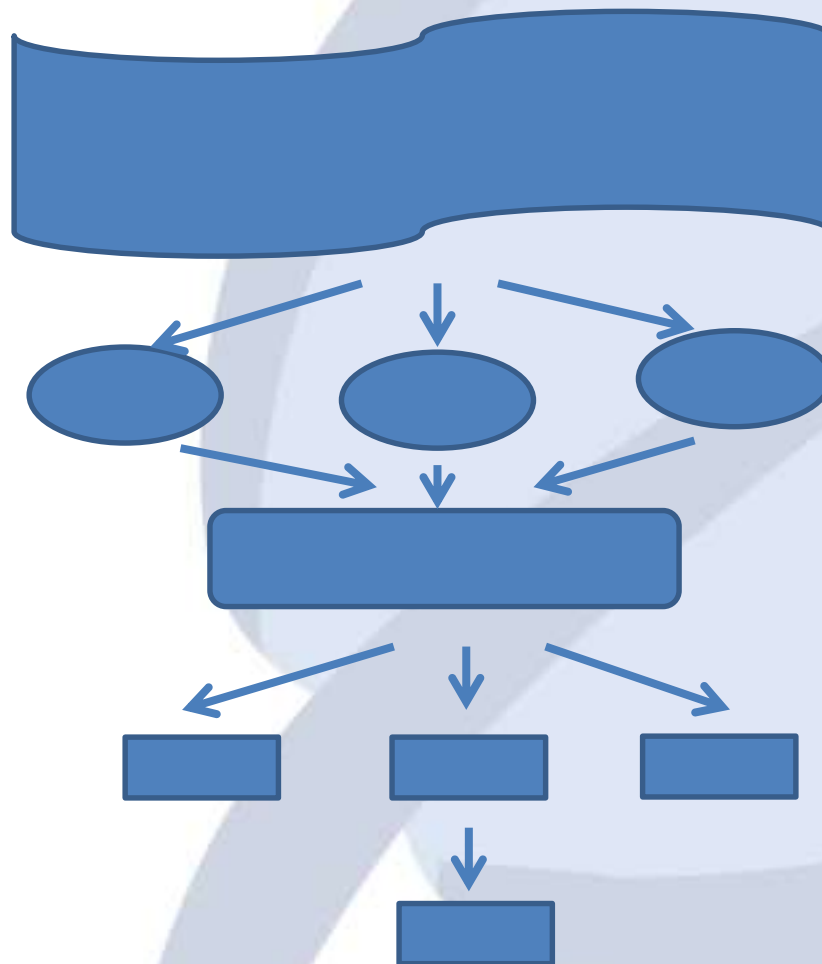
Vzorkovaný soubor

Dílčí vzorky

Směsný vzorek (terénní vz.)

Podvzorky

Laboratorní vzorek



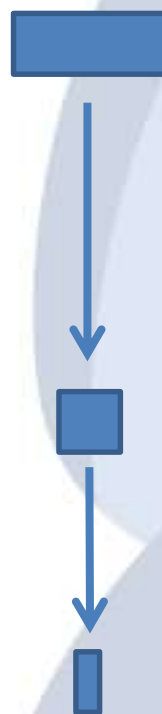
# Laboratorní vzorek

vzorek předaný do laboratoře nebo v ní přijatý

Laboratorní vzorek

Zkušební vzorek (anal. vzorek)

Zkušební podíl (anal. podíl)





Označení vzorku	Σ PAU [mg/kg]									
	Dodané laboratorní vzorky (v terénu zmenšeno pod 10 mm)					Vzorky upravené v laboratoři (velikost pod 1mm)				
	L a b o r a t o ř					L a b o r a t o ř				
	L1	L2	L3	L1	L2	L3	L1	L2	L3	
A2	22,6	9,1	7,2	13,2	18,9	7,31	9,54	6,62	6,22	
C3	7,2	24,3	138	26,8	15,9	7,1	8,1	13	8,4	

# Dotazník

- **Velikost frakce** použité k analýze (mm)
- **% vody** v analyzovaném vzorku:
- **Navážka vzorku** pro analýzu (zkušební podíl):
- Způsob transportu a uchovávání vzorku, použité vzorkovnice, místo a podmínky skladování:
- **Extrakční činidlo** (polární, nepolární, směsné):
- **Způsob extrakce**- (třepání, ultrasonická extrakce, Soxhlet, popřípadě jiné):
- Způsob zakoncentrování extraktů na jak velký zbytkový objem (RVO, odpaření):
- Zda nebyly extrakty odpařeny k suchu a použitý postup při převádění do jiného solventu:
- **Čištění extraktů** (bez čištění, sloupcová chromatografie, L/L extrakce atd.):
- Finální objem extraktu před analýzou, použitý solvent:
- Standardy použité pro kalibraci, koncentrační rozsah, použitý solvent:
- **Analytická koncovka** (HPLC UV, HPLC-FLU, GC, GC-MS):
- Nastavené parametry přístroje, podmínky analýzy:
- **Způsob kalibrace** (externí kalibrace, vnitřní standard, standardní přídavek):
- Prokázané analyty a **výtěžnosti použité metody pro jednotlivé analyty**:
- Počet analýz jednotlivých frakcí:
- **Opakovatelnost** použité metody pro jednotlivé analyty v každé frakci:
- Meze stanovitelnosti pro jednotlivé analyty:
- Lineární rozsah koncentrací pro jednotlivé analyty:

Laboratoř	I.	II.	III.
Navážka vzorku	10 g	20 g	1-2 g
Frakce	< 4 mm	neuvedeno	jemná frakce
%vody	0,5-0.9%	4-9%	0.5-8.2 %
Extrakce	mikrovlnná extr. nebo soxhlet	třepáním	mikrovlnná extr.
Extr. činidlo	hexan-aceton 1:1	aceton	hexan-aceton 2:1
Čištění extraktů	sloupcová chromatografie	nečištěno	nečištěno
Anal. koncovka	GC-MS	HPLC-FLU	HPLC-FLU
Kalibrace	externí kalibrace deuterované PAH korigováno na výtěžnost	externí kalibrace	externí kalibrace
RSD	< 9%	-	-
Výtěžnost	-	<b>Odhad 92%</b>	39-131 %

# Ukládání na povrch terénu řeší vyhláška č. 294/2005 Sb.

Referenční analytické metody pro stanovení jednotlivých ukazatelů jsou stanoveny v příloze č. 12.

Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Teil 23: Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) und Fluoreszenzdetektion (S 23)

(Draft standard) DIN ISO 18287 Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) - Gaschromatographisches Verfahren mit Nachweis durch Massenspektrometrie (GC-MS) (ISO/DIS 18287:2003)

ISO 13877 Soil quality - Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons - Method using high-performance liquid chromatography

DIN ISO 13877 Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen - Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie-(HPLC-)Verfahren (ISO 13877:1998)

TNV 75 8055 Charakterizace kalů - Stanovení vybraných polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU) metodou HPLC s fluorescenční detekcí

Limit **6mg/kg sušiny** je pro:

$\Sigma$ PAU<sub>12</sub> - polycyklické aromatické uhlovodíky (suma antracenu, benzo(a)antracenu, benzo(a)pyrenu, benzo(b)fluoranthenu, benzo(ghi)perylenu, benzo(k)fluoranthenu, fluoranthenu, fenanthrenu, chrysenu, indeno(1,2,3-cd)pyrenu, naftalenu a pyrenu)

ČESKÁ TECHNICKÁ NORMA

ICS 13.030.01; 71.040.50 Leden 2009

**Charakterizace odpadů – Stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH) v odpadech plynovou chromatografií s hmotnostním spektrometrem (GC/MS)**

**ČSN**  
**EN 15527**  
83 8029

Characterization of waste – Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in waste using gas chromatography mass spectrometry (GC/MS)

Caractérisation des déchets – Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les déchets par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (GC/SM)

Charakterisierung von Abfällen – Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Abfall mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS)

Tato norma je českou verzí evropské normy EN 15527:2008. Překlad byl zajištěn Českým normalizačním institutem. Má stejný status jako oficiální verze.

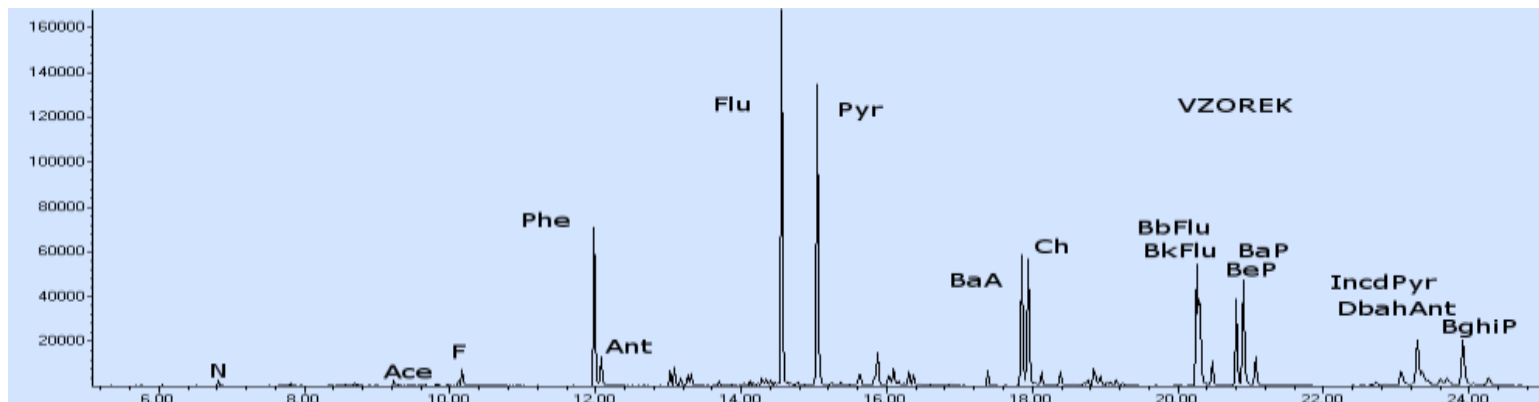
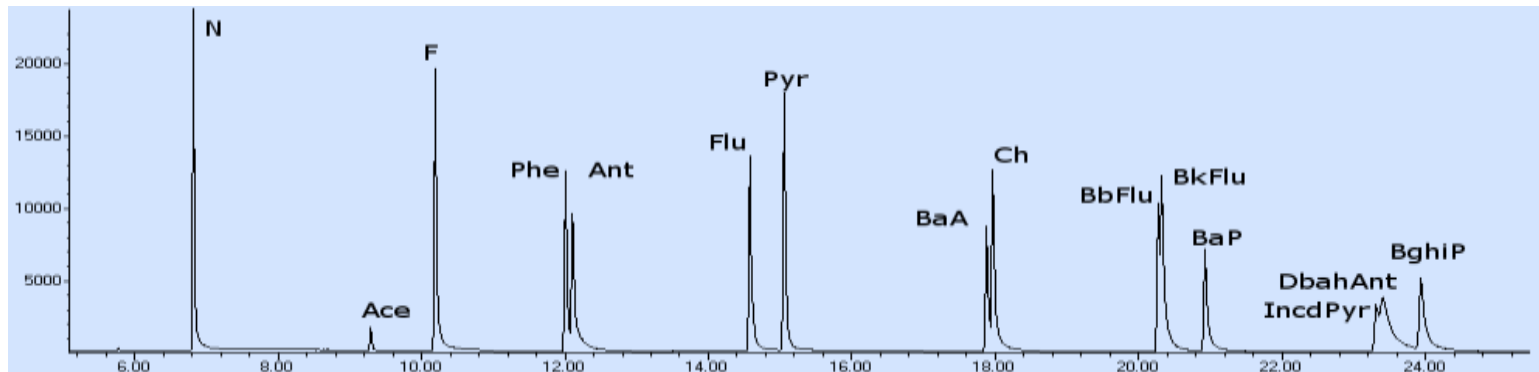
This standard is the Czech version of the European Standard EN 15527:2008. It was translated by Czech Standards Institute. It has the same status as the official version.



## EPA 16 PAU

<b>naftalen, NAP (NA)</b>	<b>acenaftylen, ACL</b>
<b>acenaften, ACE</b>	<b>fluoren, FLE (FL)</b>
<b>fenantren PHE</b>	<b>antracen, ANT (AN)</b>
<b>fluoranten, FLU (FA)</b>	<b>pyren, PYR (PY)</b>
<b>benz(a)antracen, BaA</b>	<b>chrysen, CHR</b>
<b>benzo(b)fluoranten, BpF (BbFA)</b>	<b>benzo(k)fluoranten, BkF (BkFA)</b>
<b>benzo(a)pyren, BaP</b>	<b>indeno(123cd)pyren, IP</b>
<b>dibenz(ah)antracen, DBA (DBahA)</b>	<b>benzo(ghi)perylene, BPE (BghiP)</b>

# GC-MS chromatogram PAH



# ČSN EN 15527 Stanovení PAU....

Předúprava je popsána v ČSN EN 15002

dezintegrace částic – drcení, mletí

pro „reprezentativnost“ zkušebního podílu je zásadní velikost částic vzhledem k jejímu množství

## Empirické pravidlo

Pro odhad minimálního množství spíše homogenního (pod)vzorku s částicemi vysoké hustoty (např. písek), je dáno tímto vztahem:

$$\text{Hmotnost (kg)} = 0,06 \cdot \text{maximální rozměr částic (mm)}$$

Pro dosti homogenní druhy odpadu a malá množství (pod)vzorku bylo prokázáno, že lze aplikovat toto pravidlo obzvlášť na vzorky s velikostí zrna menší než 1 cm.

Minimální množství vzorku,  $M_{\text{sam}}$  v g

$D_{95}$ = 4 cm	$D_{95}$ = 1 cm	$D_{95}$ = 0,4 cm	$D_{95}$ = 0,2 cm	$D_{95}$ = 0,1 cm	$D_{95} = 0,02$ cm
2 400	600	240	120	60	12

# Čištění extraktu

**Mělo by být povinné – sloupcová chromatografie**

U.S. EPA Method 3600 Cleanup

U.S. EPA Method 3620 Florisil Cleanup

U.S. EPA Method 3630C Silica Gel Cleanup

U.S. EPA Method 3640 Gel-Permeation

U.S. EPA Method 3660B Sulfur Cleanup



## Sušení vzorku

Sjednotit sušení před síťovou analýzou a stanovení vlhkosti v analyzovaném vzorku

Porovnáme dvě varianty

1) Rozetření vzorku s bezvodým síranem sodným a extrakce nepolárním extrakčním činidlem (n-hexan).

2) Extrakce směsným činidlem aceton-hexan

# Velikost částic

- 1) 1,000 - 0,500 mm
- 2) 0,500 - 0,250 mm
- 3) 0,250 - 0,125 mm
- 4) 0,125 - 0,000 mm,

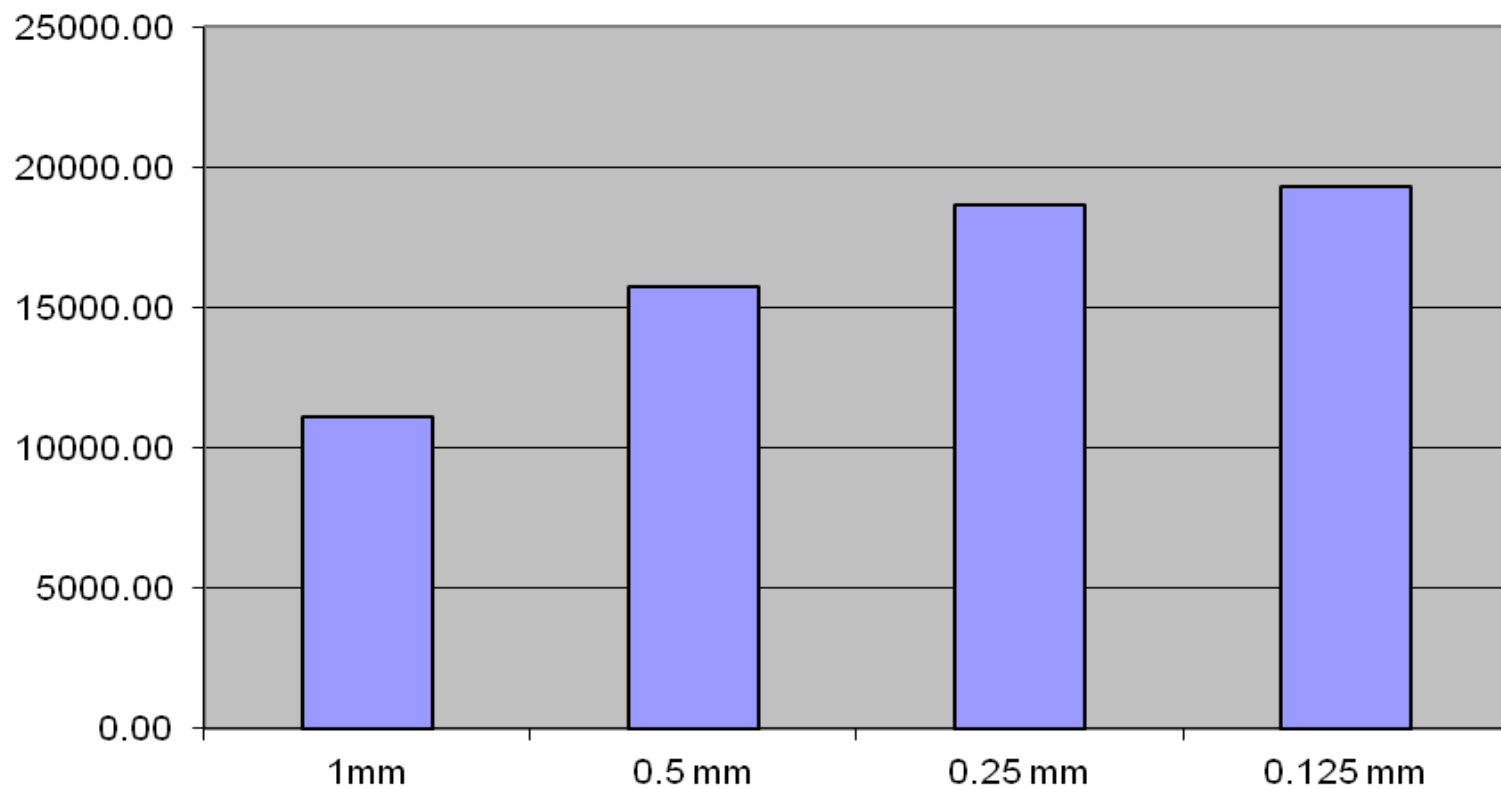
- Navážka o velikosti 1,0 g byla 2x extrahována 15 ml směsí methanol/dichlormethan (7:93) v ultrazvukové lázni po dobu 20 minut. Oba extrakty byly spojeny, bylo přidáno 30 ml směsí diethyleter/hexan (1:9) a 3,0 ml cyklohexanu. Roztok byl zahuštěn na rotační vakuové odparce na objem 1,0 ml. Jako vnitřní standard byl použit směsný standard deuterovaných PAHs o koncentraci 1 µg/g vzorku (prioritní polutanty dle EPA).
- Roztok vzorku byl analyzován metodou plynové chromatografie s hmotnostní detekcí. Pro výpočet byl nakonec zvolen vnitřní standard PAHs s obsahem všech sledovaných polycyklických aromatických uhlovodíků.
- Stanoveno bylo 13 tří- a vícejaderných PAH. Nižší než tříjaderné PAHs nebyly ve vzorcích prokázány.

Tab. 1: Výsledky analýz PAHs jednotlivých frakcí z terénního síťování

Analyt	Jednotky	Zrnitost (frakce)			
		1mm	0,5 mm	0,25 mm	0,125 mm
Phe	ng/g	872	1433	1805	1443
A	ng/g	207	328	396	334
Flu	ng/g	1773	2686	3263	3352
Py	ng/g	1564	2257	2834	2881
BaA	ng/g	792	1120	1238	1385
Ch	ng/g	903	1302	1507	1705
BbFlu	ng/g	777	1116	1279	1351
BkFlu	ng/g	698	1005	1158	1342
BeP	ng/g	764	941	1077	1138
BaP	ng/g	881	1173	1353	1439
IncdP	ng/g	850	1081	1246	1350
DbahA	ng/g	249	267	281	288
BghiP	ng/g	790	1005	1219	1312
<b>Σ PAHs</b>	ng/g	<b>11 119</b>	<b>15 714</b>	<b>18 657</b>	<b>19 320</b>

### Σ PAHs [ng/g] v jednotlivých frakci - terén

[ng/g]

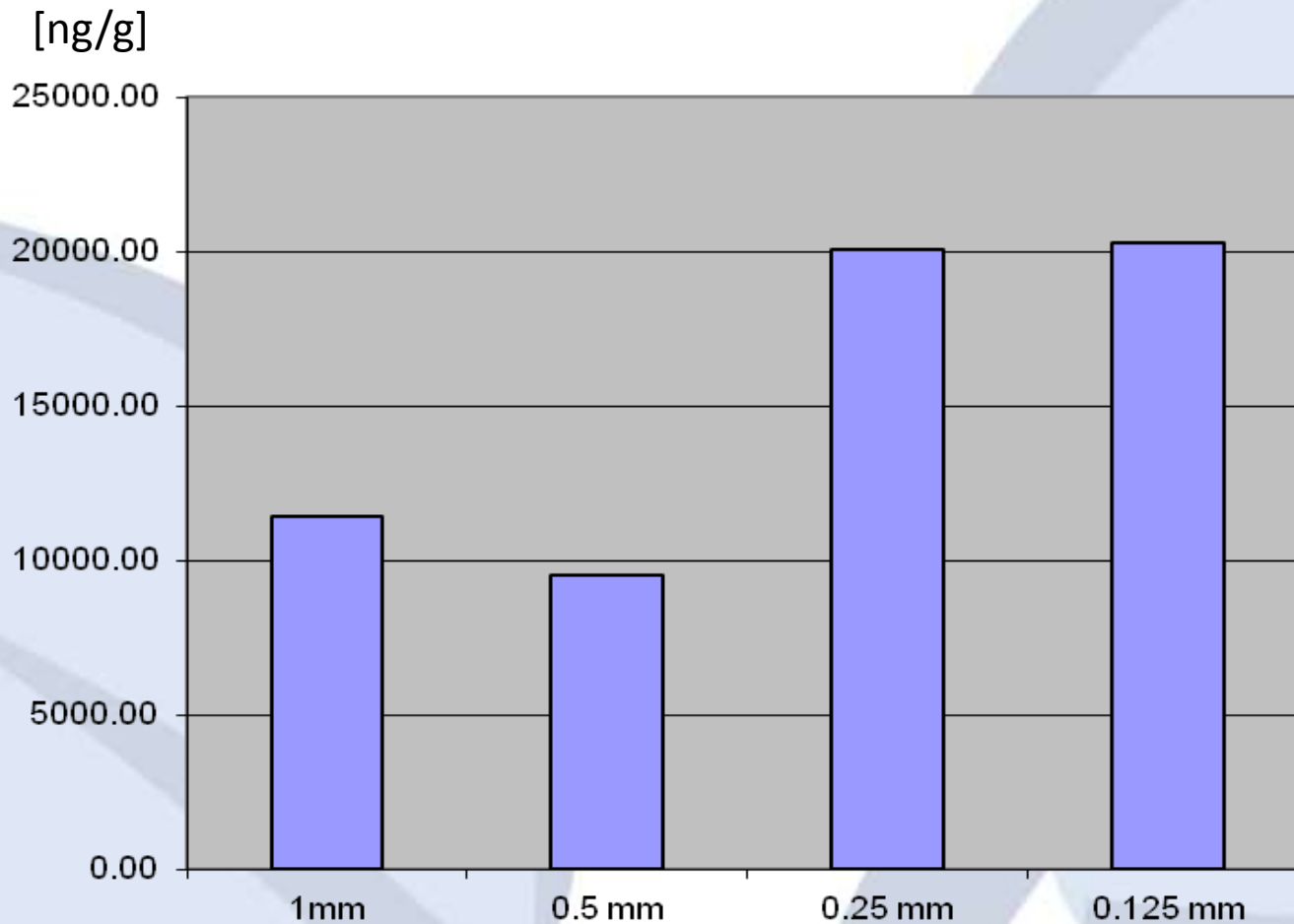




Tab. 2: Výsledky analýz PAHs jednotlivých frakcí z laboratorní úpravy vzorku

Analyt	Jednotky	Zrnitost (frakce)			
		1mm	0,5 mm	0,25 mm	0,125 mm
Phe	ng/g	640	623	2169	2118
A	ng/g	408	313	744	647
Flu	ng/g	1897	1350	3325	3630
Py	ng/g	1645	1231	2954	3070
BaA	ng/g	1115	884	1680	1586
Ch	ng/g	1028	848	1581	1648
BbFlu	ng/g	780	719	1347	1369
BkFlu	ng/g	778	677	1230	1226
BeP	ng/g	685	613	1069	1117
BaP	ng/g	844	739	1410	1350
IncdP	ng/g	637	595	1097	1095
DbahA	ng/g	330	316	419	416
BghiP	ng/g	606	586	1022	999
<b>Σ PAHs</b>	ng/g	<b>11 392</b>	<b>9 496</b>	<b>20 047</b>	<b>20 270</b>

### Σ PAHs [ng/g] v jednotlivých frakcích - laboratoř



## Závěr

- Při shodném způsobu zpracování vzorku bylo dosaženo u materiálu rozšířovaného na místě a nadsítného podrceného a rozšířovaného v laboratoři shodných výsledků v rozmezí preciznosti metody.
- Nalezené množství PAHs ve vzorku, resp. celkové extrahované množství PAHs závisí na zrnitosti, přičemž s klesající velikostí zrn celkové extrahované množství PAHs v souladu s naším očekáváním roste.
- Množství PAHs extrahované z materiálu zrnitosti 0,250 – 0,125 mm a  $\leq 0,125$  mm je téměř srovnatelné a proto lze předběžně považovat pro analýzy PAHs v směsném stavebním odpadu při navážce 1 g jako dostatečnou velikost zrna  $\leq 0,250$  mm.

• Domníváme se, že pro správné posouzení odpadu bude nutno sjednotit metodiky a zaměřit se především na přípravu vzorku k analýze (homogenizace, obsah vody, zrnitostní frakce a její množství použité k analýze) ale pravděpodobně i na použitý analytický postup (extrakce, čištění extraktu, analytická koncovka) a vzhledem k možné nehomogenitě síťovaného vzorku i počet analýz.

Děkujeme za pozornost

