

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

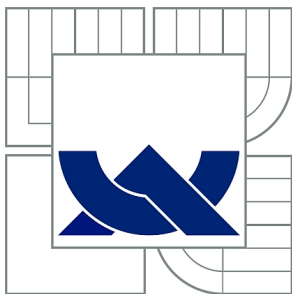
STANOVENÍ ORGANICKÝCH SLOUČENIN V DEHTU

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

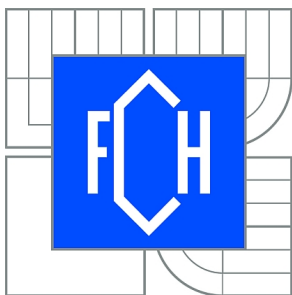
Bc. ANDREA MAGDECHOVÁ

BRNO 2011



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

STANOVENÍ ORGANICKÝCH SLOUČENIN V DEHTU

DETERMINATION OF ORGANIC COMPOUNDS IN THE TAR

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. ANDREA MAGDECHOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. MILADA VÁVROVÁ, CSc.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0498/2010	Akademický rok: 2010/2011
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Bc. Andrea Magdechová	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)	
Vedoucí práce	prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Stanovení organických sloučenin v dehtu

Zadání diplomové práce:

1. Zpracování literární rešerše
2. Odběr vzorků dehtu
3. Optimalizace úpravy vzorku pro analýzu na GC
4. Optimalizace metody analýzy na GC/MS a GC/FID
5. Stanovení obsahu PAH, BTEX, n-alkanů a dalších organických látek přítomných v dehtu

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2011

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Andrea Magdechová
Student(ka)

prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 15.1.2011

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá stanovením organických látek v dehtu. Je zaměřena na polycyklické aromatické uhlovodíky, BTEX a n-alkany. Vzorky dehtů byly odebrány na Fakultě strojního inženýrství VUT v Brně během dvou dnů při rozdílných podmínkách zplyňování biomasy. Byly přefiltrovány a přečištěny přes kolonu se silikagelem. Na stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků byla zvolena plynová chromatografie s hmotnostní detekcí, na stanovení BTEX a n-alkanů plynová chromatografie s plamenově ionizační detekcí.

ABSTRACT

The diploma thesis deals with determination of organic compounds in the tar. It is focussed on polycyclic aromatic hydrocarbons, BTEX and n-alkanes. The tar samples were collected by Faculty of Mechanical Engineering BUT Brno during two days and under different conditions of biomass gasification. The samples were filtrated and refined using column chromatography on silicagel sorbent. Gas chromatography with mass detection was chosen to determine polycyclic aromatic hydrocarbons and gas chromatography with flame ionisation detection was chosen to determine BTEX and n-alkanes.

KLÍČOVÁ SLOVA

Biomasa, zplyňování biomasy, dehet, PAH, BTEX, plynová chromatografie s hmotnostní detekcí, plynová chromatografie s plamenově ionizační detekcí

KEYWORDS

Biomass, biomass gasification, tar, PAH, BTEX, gas chromatography with mass spectrometric detection, gas chromatography with flame ionization detection

MAGDECHOVÁ, A. *Stanovení organických sloučenin v dehtu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 94 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Chtěla bych se poděkovat prof. RNDr. Miladě Vávrové, CSc. za cenné rady při zpracování této práce.

Také bych se ráda poděkovala Ing. Ludmile Mravcové, PhD. za pomoc při zpracování experimentální části této práce, za odborné rady a konzultace.

Dále bych se ráda poděkovala Fakultě strojního inženýrství VUT v Brně za možnost spolupráce a také za odebrané vzorky.

OBSAH

1	Úvod	7
2	Teoretická část	8
2.1	Zplyňování biomasy	8
2.1.1	Biomasa	8
2.1.2	Zplyňování biomasy	9
2.1.2.1	Typy zplyňování	9
2.1.2.2	Výhody zplyňování	10
2.1.2.3	Čištění plynu	10
2.1.2.4	Typy zplyňovacích generátorů	12
2.2	Složení dehtu	13
2.2.1	Polycyklické aromatické uhlovodíky	14
2.2.1.1	Zdroje PAH	14
2.2.1.2	PAH v ovzduší	15
2.2.1.3	Reakce PAH v atmosféře	16
2.2.1.4	Toxikologie PAH	16
2.2.1.5	Legislativa	17
2.2.2	Těkavé organické látky – BTEX	20
2.2.2.1	Benzen	20
2.2.2.2	Toluen	20
2.2.2.3	Ethylbenzen	20
2.2.2.4	Xyleny	20
2.2.3	n-alkany	21
2.3	Analýza organických látek v dehtu	21
2.3.1	Vzorkování	22
2.3.1.1	Vzorkování dehtů	22
2.3.1.2	Vzorkování ovzduší	22
2.3.2	Extrakce	24
2.3.2.1	MAE	24
2.3.2.2	SFE	24
2.3.2.3	SPME	25
2.3.3	Přečištění vzorku	25
2.3.4	Metody analýzy	27
2.3.4.1	Kapalinová chromatografie	27
2.3.4.2	Plynová chromatografie	27
3	Experimentální část	29
3.1	Chemikálie, standardy a technické plyny	29
3.1.1	Chemikálie	29
3.1.2	Standardy	29
3.1.2.1	Příprava kalibračních roztoků	29
3.1.3	Technické plyny	29
3.2	Přístroje, pomůcky, software	30
3.2.1	Přístroje	30
3.2.2	Pomůcky	30
3.2.3	Software	30
3.3	Odběr vzorků	30
3.3.1	Popis vzorků dehtu	31
3.4	Úprava vzorků pro analýzu na GC	32
3.4.1	Úprava vzorků na stanovení PAH	32

3.4.2	Úprava vzorků na stanovení BTEX a n-alkanů.....	32
3.5	Analýza přečištěných vzorků	33
3.5.1	GC-MS	33
3.5.1.1	Seznam sledovaných analytů	33
3.5.2	GC-FID.....	35
4	Výsledky a diskuze.....	36
4.1	Optimalizace metod.....	36
4.1.1	GC-MS	36
4.1.2	GC-FID.....	40
4.1.2.1	Dávkování vzorku	40
4.1.2.2	Teplotní program.....	41
4.1.2.3	Ředění.....	42
4.2	Kalibrace	42
4.2.1	PAH.....	42
4.2.2	BTEX	44
4.2.3	n-alkany.....	44
4.3	Limit detekce a limit kvantifikace.....	45
4.4	Výsledky stanovení organických látek ve vzorcích dehtu	47
4.4.1	PAH.....	47
4.4.2	BTEX	57
4.4.3	n-alkany	59
5	Závěr.....	61
6	Seznam použitých zdrojů	62
7	Seznam použitých zkratk.....	67
8	Seznam příloh.....	68
9	Přílohy	69

1 ÚVOD

Každý člověk žijící na Zemi by si měl uvědomit, že ke svému životu potřebuje energii a to ať ve formě tepla, světla nebo v jiné formě. V současné době si vyspělé země uvědomují, že zásoby fosilních paliv, jako uhlí, ropa a zemní plyn, nejsou nevyčerpatelné a navíc zatěžují životní prostředí (ŽP). Negativní vliv fosilních paliv na životní prostředí spočívá v jejich těžbě, zpracování a ve velké míře při jejich využívání. U fosilních paliv je teplo akumulované jako chemická energie, která se uvolňuje spalováním. Dochází proto k přeměně chemické energie na energii tepelnou. Při této přeměně však může současně dojít i k úniku velkého množství škodlivých látek do atmosféry. Jedná se o oxidy síry, dusíku, uhlíku, popílek a další látky podílející se na skleníkovém efektu. Na podkladě těchto skutečností se v současné době dostávají do popředí zájmu obnovitelné zdroje energie (OZE) – sluneční, větrná, vodní energie a energie z biomasy. Jejich využíváním je možné zabezpečit snižování závislosti na fosilních palivech a rovněž snižování produkce škodlivých látek. Také je to způsob, jak zlepšit kvalitu ŽP [1].

Obnovitelné zdroje energie (biomasa, voda, tepelná čerpadla, solární energie) pokrývají dosud v České republice prozatím asi 2 % energetické bilance. Z toho tvoří podíl biomasy, tj. nejvýznamnějšího obnovitelného zdroje v ČR, asi 70 %. Její energetický potenciál je u nás, a to podle výsledků provedených studií dosti vysoký; znamená to, že do 15 let by mohla biomasa pokrýt až 12 % celkové bilance energie [2].

Biomasa je v podmínkách ČR jedním z velmi perspektivních OZE. Zatímco využitelná kapacita vodních toků pro získávání energie je již téměř vyčerpána a pro využití větru nemáme tak dobré podmínky, jako jiné evropské země, biomasu lze využít ve všech moderních tepelných elektrárnách. Podíl biomasy v palivu může činit až 25 procent.

Sice nelze v podmínkách ČR, a to při realistickém vyhodnocení přírodních podmínek očekávat, že OZE se stanou dominantním zdrojem energie, sehrávají však zcela jistě důležitou roli v energetickém systému ČR. Největší potenciál představuje rozvoj energetického využívání biomasy. Je nezbytné, aby byl tento zdroj energie využíván s maximální hospodárností, což znamená při kogeneraci. Vzhledem k tomu, že biomasa se obtížně skladuje a představuje velké finanční náklady při dopravě paliva, se jako nejvíce efektivní jeví decentralizovaná výroba elektrické energie a tepla, a to přímo v místě zdroje paliva [3].

Nejčastější technologií využití biomasy je její spalování, které je spojeno s výrobou elektrické energie v parní turbíně. V porovnání se spalováním uhlí jsou dosaženy nižší parametry páry, což snižuje elektrickou účinnost cyklů. Dalším podstatným rozdílem je velikost zdroje. Pro jednotky s výkony desítek nebo stovek kW není klasický R-C cyklus ekonomicky ani technicky vhodný, především z důvodu nízké účinnosti a vysokých měrných nákladů [4].

Vhodnou technologií doporučenou pro získání energie z biomasy je zplyňování biomasy. Vznikající plyn je následně využíván ve spalovacích motorech, turbínách, případně v palivových článcích. Aby bylo zplyňování biomasy dostatečně rozšířeno, je nutné vyřešit problematiku čištění vzniklého plynu, zejména z hlediska stanovení a odstranění dehtu [5].

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Zplyňování biomasy

2.1.1 Biomasa

Podle Směrnice Evropského parlamentu a Rady EP č. 2001/77/ES o podpoře elektřiny vyrobené z obnovitelných zdrojů energie na vnitřním trhu s elektřinou, se „biomasou“ rozumí biologicky rozložitelná část výrobků, odpadů a zbytků ze zemědělství, včetně rostlinných a živočišných látek, dále lesnictví a souvisejících průmyslových odvětví a rovněž biologicky rozložitelná část průmyslového a komunálního odpadu [6].

V podstatě lze konstatovat, že biomasa je organická hmota rostlinného nebo živočišného původu. Podle obsahu vody lze biomasu rozdělit na suchou, mokrou a speciální. Suchou biomasu tvoří dřevo a dřevní odpady, do této skupiny patří i sláma a podobné odpady. Je možné ji spalovat přímo nebo po mírném vysušení. Mokrou biomasu představují tekuté odpady jako kejda apod. Nedá se spalovat přímo, a proto se využívá v bioplynových technologiích. Speciální biomasou jsou olejiny, škrobové a cukernaté plodiny, které se využívají na získání energetických látek, jakými je bionafta nebo ethanol [7].

Biomasa je v současné době významným OZE, ve kterém je akumulována energie slunce. Sluneční energie je transformována na tepelnou nebo elektrickou energii.

Proces zpracování biomasy probíhá ve speciálních energetických zařízeních. Před vstupem do energetického zařízení musí být biomasa upravena. Pevná forma biomasy se suší, přičemž nejvýhodnějším sušením je přirozené vysoušení. Před briketováním nebo peletováním je nevyhnutelné umělé vysoušení, jinak se produkty rozpadají. Plyny (energoplyn nebo bioplyn) jsou čištěny, sušeny, případně komprimovány. V případě pevné formy biomasy, jakou je dřevo, je zapotřebí i další úprava, tj. úprava na stejnou velikost, ke které se využívají stříhačky, sekačky a drtiče. Na úpravu různorodé odpadní biomasy se používají především stříhací zařízení. Sekačky dělí biomasu napříč vlákny na kusy o potřebné tloušťce. Pomocí nich se vyrábí štěrka [8]. Upravená biomasa může být zpracována dvěma typy procesů:

- suché procesy – spalování a zplyňování
- mokré procesy – fermentace (produkce ethanolu) a anaerobní vyhnívání (produkce bioplynu).

Z hlediska energetického využití slouží biomasa na výrobu tepla přímým spalováním, pro výrobu kvalitnějších paliv (pelety, brikety) a pro výrobu elektrické energie. S tím souvisí jedna z její důležitých vlastností, kterou je výhřevnost biomasy. Jako příklad lze uvést, že výhřevnost dřeva je srovnatelná s výhřevností hnědého uhlí. Využití biomasy k energetickým účelům je nejen výhodné z hlediska výhřevnosti, ale je také ekologické. Při spalování organické hmoty se uvolňuje CO_2 , který je absorbován při růstu rostlin, a proto nevznikají emise CO_2 . Rostlina při spalování uvolní tolik CO_2 , kolik ho spotřebovala při vlastním růstu [9].

V České republice se z energetických plodin podle přílohy Nařízení vlády č. 80/2007 Sb. o stanovení některých podmínek poskytování platby pro pěstování energetických plodin využívá laskavec, konopí seté, světlice barvířská, slézy, komonice bílá, hořčice sareptská, čirok, ředkev olejná, mužák prorostlý, ještrabina východní, čičorka pestrá, šťovík krmný, sléz vytrvalý, sveřep bezbranný, sveřep horský, spinček veliký, lesknice rákosovitá, kostřava

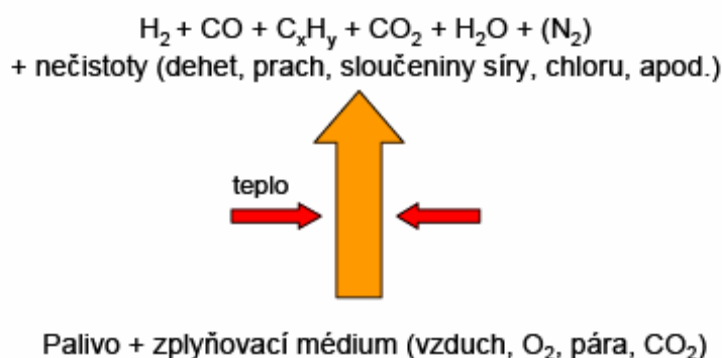
rákosovitá, ovsík vyvýšený, srha laločnatá, proso vytrvalé, ozdobnice, řepa cukrová, lilek brambor a řepice olejná [10].

2.1.2 Zplyňování biomasy

Zplyňování biomasy je proces, při kterém dochází k termochemické přeměně uhlíkatého materiálu v pevném nebo kapalném skupenství na výhřevný energetický plyn za přítomnosti zplyňovacích médií a tepla. Vznikající plyn obsahuje tři typy složek:

- výhřevné složky – H_2 , CO , CH_4 a další minoritní sloučeniny;
- doprovodné složky – CO_2 , H_2O , N_2 ;
- znečišťující složky – dehet, prach, sloučeniny síry, chloru, alkálie aj.

Tento proces probíhá ve zplyňovacích generátorech a jeho princip je znázorněn na Obr. 1.



Obr. 1: Princip zplyňování [11]

Zplyňování je komplexní proces, který je tvořen řadou reakcí. Obecně se jedná o čtyři typy reakcí – sušení, pyrolýza, redukce a oxidace, které mohou probíhat postupně (případ sesuvných generátorů), anebo souběžně (případ fluidních generátorů). První tři procesy jsou endotermní, teplo se při nich spotřebovává. Teplo lze získávat dvěma způsoby:

- oxidací (hořením) části paliva přímo v reaktoru – hovoříme o autotermním zplyňování;
- teplo je přiváděno z okolního prostředí – hovoříme o alotermním zplyňování [11].

2.1.2.1 Typy zplyňování

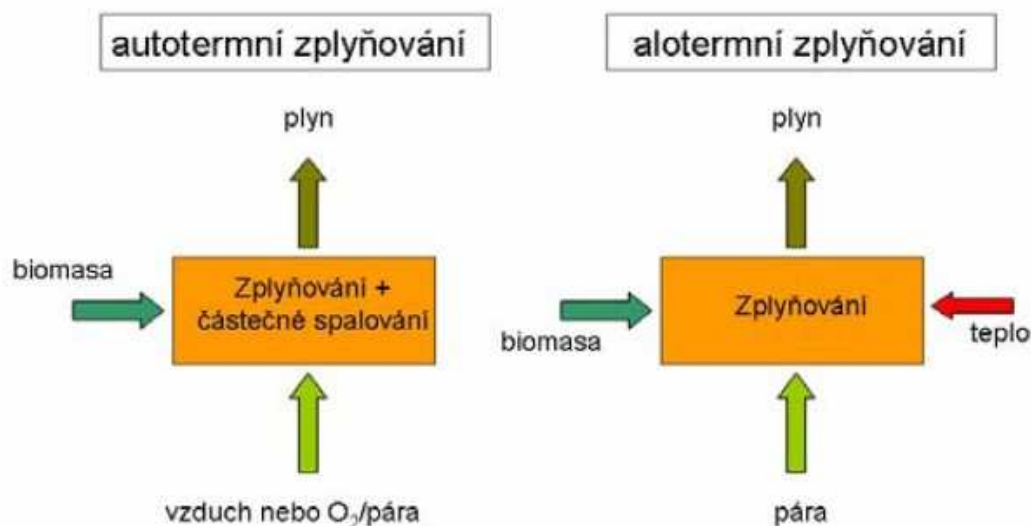
Autotermní (přímé) zplyňování

Při autotermním zplyňování je do reaktoru přiváděn kyslík, díky kterému dochází ke spalovacím exotermním reakcím, které pokrývají potřebu tepla pro zplyňování. Nejčastěji se používá vzdušný kyslík. Ten způsobuje naředění produkovaného plynu dusíkem ze vzduchu a tím i snížení obsahu výhřevných složek. Výhřevnost plynu se pohybuje v rozmezí $2,5-8,0 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$. Použitím čistého kyslíku při autotermním zplyňování je možné předejít naředění generátorového plynu dusíkem. V praxi to znamená zvýšení investičních a provozních nákladů na výrobu čistého kyslíku. Pro pokrytí tepelných nároků bývá v reaktoru spáleno přibližně 20-25 hm. % paliva.

Alotermní (nepřímé) zplyňování

Při alotermním zplyňování je potřebné teplo přiváděno z okolí do reaktoru. Tímto typem zplyňování je produkován plyn o vyšší výhřevnosti (až $14 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$) se širšími možnostmi

využití. Alotermní zplyňování vyžaduje složitější zařízení s vyššími investičními náklady, a to z důvodu přísunu tepla z okolí. Zplyňovacím médiem při alotermním zplyňování je nejčastěji vodní pára. Přísun tepla bývá zajištěn přehřevem zplyňovacího média a paliva, otopem stěn reaktoru nebo přenosem tepla inertním materiálem (např. pískem) přímo do reaktoru. Procesy autotermního a alotermního zplyňování jsou schématicky znázorněny na Obr. 2 [12].



Obr. 2: Autotermní a alotermní zplyňování [12]

2.1.2.2 Výhody zplyňování

Zplyňování je výhodnější než klasické spalování z několika důvodů. Umožňuje transformaci špatně manipulovatelného a málo hodnotného paliva jako je odpadová biomasa a tříděný organický odpad na plynnou formu, snadno použitelnou na další výrobu energie. Při využití malých a středních zdrojů je možná nejen produkce tepla, ale také výroba elektrické energie. Produkovaný plyn pohání plynový spalovací motor napojený na elektrický generátor. Podstatnou výhodou zplyňování je snižování emisí škodlivých látek, a to nejen sloučenin síry, chloru a dusíku, ale také perzistentních organických polutantů (POP), které jsou v životním prostředí pečlivě sledovány [13].

2.1.2.3 Čištění plynu

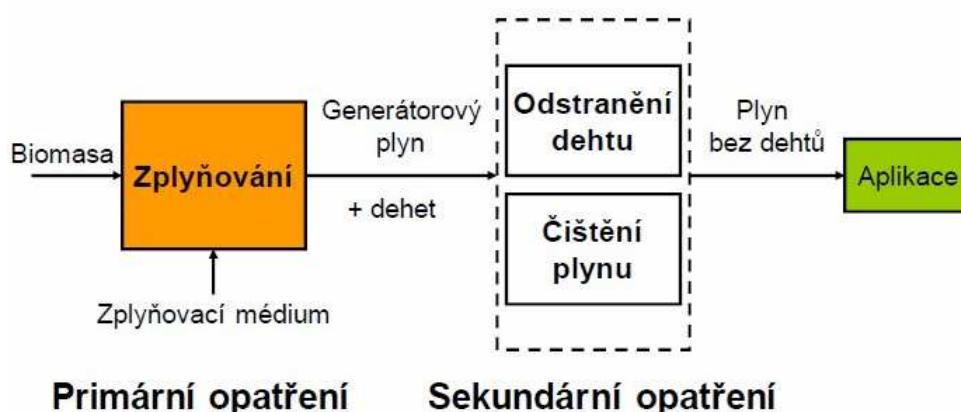
Plyn vznikající zplyňováním je směsí hořlavých plynů jako CO , H_2 , CH_4 , C_2H_6 , a rovněž složitějších uhlovodíků a nehořlavých plynů, jakými jsou N_2 , H_2O , CO_2 . Tyto plyny tvoří zátěž a snižují výhřevnost plynu. Vyráběný generátorový plyn obsahuje také nečistoty, které zabraňují přímému využití plynu. Je doprovázen znečišťujícími látkami, které se musí z plynu odstranit. Jedná se o pevné částice, dehet, prach, sloučeniny dusíku (NH_3 , HCN), síry (H_2S , COS , CS_2), případně další složky. Zastoupení těchto nečistot v plynu závisí na technologii zplyňování a na složení biomasy. Technologie, které jsou určené k výrobě alternativních paliv, vyžadují plyn o vysoké čistotě a definovaném poměru jednotlivých složek plynu. Existují dva základní přístupy k čištění plynu, které se vzájemně doplňují, tj. primární a sekundární opatření [11,14].

Primární opatření

Toto opatření zahrnuje metody, které se týkají samotného procesu zplyňování a uplatňují se přímo v generátoru. Jsou to například volba vhodného zplyňovacího média, vhodné teploty zplyňování, tlaku zplyňování, atd. U fluidních generátorů může být ovlivněna kvalita generátorového plynu, a to použitím katalyzátorů ve fluidním loži.

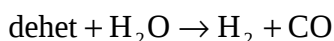
Sekundární opatření

Zahrnují použití návazných technologií, například cyklony, filtry, mokré vypírky (skrubry), katalytické reaktory a jiné. Existují dva základní přístupy k čištění plynu v rámci sekundárního čištění – nízkoteplotní a vysokoteplotní čištění. Při nízkoteplotním čištění dochází ke kontaktu plynu s kapalinou, často také olejem nebo vodou, čímž je plyn ochlazen až pod bod varu těchto kapalin. Pro výrobu elektřiny a tepla pomocí plynové turbíny, případně vysokoteplotního palivového článku a rovněž pro výrobu alternativních paliv, je plyn následně znova zahříván na vyšší teplotu. Ochlazení a následnému zahřívání plynu se dá předejít použitím vysokoteplotního čištění plynu. Při tomto typu čištění jsou jednotlivé nečistoty odstraňovány za vyšších teplot pomocí sorpčních a katalytických metod. Obr. 3 schématicky znázorňuje čištění plynu primárním a sekundárním opatřením [12].



Obr. 3: Čištění plynu [12]

Metod používaných na čištění energetických plynů existuje několik. Nejvíce perspektivní jsou katalytické čisticí metody, zejména katalytický parní reforming. Při reakcích parního reformingu reagují uhlovodíky s vodní parou za vzniku vodíku a oxidu uhlíku. Tím dochází k příznivému ovlivnění vlastností produkovaného plynu. Rovnice čištění je následující:



Katalyzátory, které se používají pro parní reforming, jsou převážně kovy osmé skupiny periodické soustavy. Nejčastěji se používá nikl aplikovaný na různých nosičích. Jako nosiče se používají alumina, aluminosilikáty, žáruvzdorné materiály a kalcinované železité rudy. Nikl má jako katalyzátor pro čištění nesporné výhody, zejména snížení teploty konverze dehtovitých látek, což má za následek velkou aktivitu při odbourávání dehtu. Nevýhodou však je, že niklové katalyzátory jsou daleko náchylnější k deaktivaci dehtovými sloučeninami. Tento problém se v současné době řeší ochranným ložem. Ochranné lože obsahuje většinou dolomit, který je méně aktivní. Na druhou stranu je více odolný proti působení dehtovitých složek plynu.

Aktivita katalyzátorů je ovlivněna několika faktory, jakými jsou přítomnost katalytického jedu, teplota vystupujících plynů, složení plynů, obsah vodní páry a doba zatížení [15].

Při alotermním fluidním zplyňování je nejpoužívanějším materiálem fluidního lože směs křemenného písku s popelem. Křemenný písek nemá aktivní katalytický účinek na proces zplyňovací, avšak má velmi dobré mechanické vlastnosti. Dále se používají olivíny, kalcinované vápence, dolomity, kalcity a magnetity, andezity, zeolity, vypálené jílové materiály, polokoks a vždy přítomný popel. Vápenec (CaCO_3) se často používá jako sekundární materiál fluidní vrstvy, a to z důvodu jeho katalytického účinku na proces zplyňování. Výhodou je jeho dostupnost, cena a aktivita jsou jen o málo nižší, než v případě dolomitu. Dolomit (obecný vzorec $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ v různých poměrech) je minerál s příměsí malých množství dalších minerálů (SiO_2 , Fe_2O_3 a Al_2O_3). Má podobné katalytické vlastnosti jako vápenec, jeho aktivita však vzrůstá se vzrůstajícím obsahem železa a nevykazuje jednoznačnou závislost na poměru Ca/Mg. Hlavním problémem při použití dolomitu nebo vápence je jejich křehkost a náchylnost k otírání. To má za následek velký únos částic do produkovaného plynu a nutnost jeho důkladného odprášení [16].

2.1.2.4 Typy zplyňovacích generátorů

Technologií na zplyňování je několik, jedná se o souproudou, protiproudou a fluidní technologii. Zařízení, ve kterých dochází ke zplyňování, se nazývají zplyňovací reaktory, tzv. generátory. Hlavní typy zplyňovacích reaktorů jsou znázorněny na Obr. 4.

Protiproudový reaktor

V protiproudovém reaktoru proudí plyn v opačném směru jako palivo, přechází spalovacím, redukčním, pyrolýzním a sušícím pásmem. Konstrukce protiproudového reaktoru je jednoduchá, tento typ je schopen zplyňovat materiál s vysokou relativní vlhkostí. Nevýhodou je to, že vyrobený plyn má vysoký obsah dehtu, který zabraňuje přímému využití ve spalovacích motorech. Plyn je nutné čistit na bázi vodní pračky, kde se větší část primárních pyrolýzních produktů oddělí ve formě olejové vrstvy. Vyčištěný plyn obsahuje množství lehkých nenasycených uhlovodíků, které při dlouhodobém provozu spalovacích motorů způsobují problémy technického charakteru [13,17].

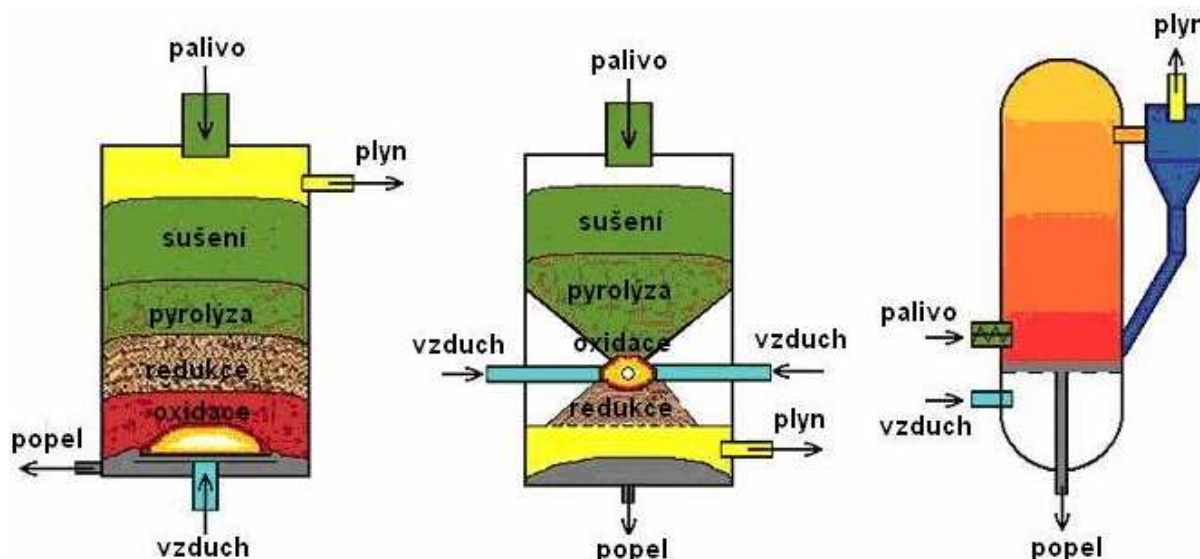
Souproudový rektor

V souproudovém reaktoru proudí plyn ve stejném směru jako palivo. Redukční zóna je pod spalovací zónou a výstup plynu je na dně reakční nádoby. Dehet, který se tvoří v pyrolýzně-oxidační zóně, přechází horkou spalovací zónou ještě předtím, než opustí zplyňovač. Tím se účastní procesu spalování, případně se rozkládá na lehké uhlovodíky. Uhlíková vrstva za redukčním pásmem částečně zachytává prachové částice. Stupeň využití paliva je sice menší (30-70 % nedopalků), výhřevnost plynu je však dostatečně vysoká, až $6,5 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ za normálních podmínek. Vznikající plyn má nízký obsah dehtu a je možné ho využít pro malou kogenerační jednotku se spalovacím motorem [13,17].

Fluidní rektor

Při tomto typu reaktoru dochází ke zplyňování ve fluidní vrstvě, složení produkovaného plynu se pohybuje někde mezi plynem vzniklým pomocí souproudového a protiproudového reaktoru. Díky neomezené konstrukční velikosti a flexibilitě je takto vzniklý plyn

nejvhodnější na průmyslové využití. Produkovaný plyn však obsahuje přibližně pětikrát více dehtu než u souproutového reaktoru. Obsah dehtu je možné snížit nastavením poměru primárního, sekundárního a terciárního vzduchu. Hlavní výhodou fluidního reaktoru je to, že v případě použití vhodného materiálu fluidní vrstvy, která má katalytické účinky a adsorpční vlastnosti, je možné snížit obsah dehtu a rovněž snížit obsah koncentrací nežádoucích sloučenin síry a chloru v plynu [13].



Obr. 4: Hlavní typy zplyňovacích reaktorů (zleva: protiproudový, souproutový, fluidní) [13]

2.2 Složení dehtu

Dehet je hustá olejovitá kapalina tmavohnědé až černé barvy s charakteristickým zápachem [18]. Představuje složitou směs kondenzovaných uhlovodíků s jedním až pěti aromatickými kruhy, spolu s kyslíkovými deriváty uhlovodíků a zejména polycyklickými aromatickými uhlovodíky. Dehet je definován odborníky různě. V roce 1998 v Bruselu byl odborníky definován následovně: jedná se o všechny kontaminanty s molekulovou hmotností větší než benzen. V závislosti na molekulové hmotnosti rozdělují někteří odborníci látky obsažené v dehtu do pěti skupin. V tabulce 1 je prezentován přehled těchto skupin, tzv. tříd dehtů [19].

Tab. 1: Seznam sloučenin dehtu – třídy dehtů [19]

třída	název	charakteristika	zástupci
1	GC-neměřitelné	nejdou detekovatelné GC	-
2	heterocyklické aromáty	obsahují heteroatomy, látky vysoce rozpustné ve vodě	pyridin, fenol, kresoly, quinolin, isoquinolin, dibenzofenol
3	lehké aromáty (1 kruh)	obvykle lehké uhlovodíky s jedním kruhem, dobře kondenzují a rozpouštějí se	toluen, ethylbenzen, xyleny, styren
4	lehké PAH sloučeniny (2-3 kruhy)	sloučeniny se 2 a 3 kruhy, kondenzují při nízkých teplotách i při velmi nízkých koncentracích	inden, naftalen, methylnaftalen, bifenyl, acenaftalen, fluoren, fenanthren, anthracen
5	těžké PAH sloučeniny (4-7 kruhů)	obsahují více než 3 kruhy, kondenzují při vysokých teplotách, při nízkých koncentracích	fluoranthren, pyren, chrysen, perylen, coronen

2.2.1 Polycyklické aromatické uhlovodíky

Polycyklické aromatické uhlovodíky (ang. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons – PAH) jsou nejvíc obsaženou skupinou látek přítomnou v dehtu. Jsou známými kontaminanty životního prostředí, které patří do skupiny perzistentních organických polutantů (POP). Tyto látky obsahují ve své struktuře nejméně dva benzenové kruhy. PAH se třemi nebo více kruhy jsou málo rozpustné ve vodě a mají nízký tlak par. Nejznámější sloučeninou ze skupiny PAH je benzo[a]pyren (B[a]P), který obsahuje pět benzenových kruhů. PAH známé jako karcinogeny a teratogeny jsou benz[a]anthracen a chrysen ($C_{18}H_{12}$); benzo[b]fluoranthren, benzo[j]fluoranthren, benzo[k]fluoranthene a benzo[a]pyren ($C_{20}H_{12}$); indeno[1,2,3-cd]pyren ($C_{22}H_{12}$); a dibenz[a,h]anthracen ($C_{22}H_{14}$) [20].

2.2.1.1 Zdroje PAH

PAH jsou stabilní formou uhlovodíků, které se vyskytují v životním prostředí spíše jako komplex chemických sloučenin, než jako individuální sloučeniny. Většinou vznikají během nedokonalého spalování a vysokoteplotní pyrolýzy uhlí, ropy, plynu, dřeva, fosilních paliv, případně jiných organických látek, vznikajících například z tabáku, vyráběného uzeného masa a zplodin z automobilů [21]. Dalšími zdroji, ze kterých se PAH dostávají do ŽP, jsou prosakování oleje nebo diagenese organické hmoty v anodických sedimentech. Nacházejí se také v uhelném dehtu, ropě a některé z nich se používají v medicíně. Jiné PAH, například naftalen, fluoren, anthracen, fenanthren, fluoranthren a pyren, se vyrábějí vzhledem ke svému komerčnímu využití [22]. Z obecného hlediska lze zdroje kontaminace PAH rozdělit do pěti skupin, a to na domácí, mobilní, průmyslové, zemědělské a přírodní. PAH, které pocházející z domácích emisí, jsou spojeny se spalováním uhlí, ropy, zemního plynu, odpadků a jiných organických látek, jakými jsou tabák nebo pečené maso. Mobilní zdroje zahrnují emise z různých typů dopravy, tj. především z letecké dopravy, lodní dopravy, železniční dopravy, automobilů a průmyslových a zemědělských strojů. Emise z těchto zdrojů závisí na typu

motoru, zatížení a stáří, typu a kvality paliva. Primární průmyslový zdroj PAH souvisí s různými typy výrob, z nichž je možné jmenovat výrobu hliníku, výrobu koksu, ochranu dřeva, spalování odpadů, výroby cementu, petrochemie a s ní souvisejícími odvětvími, výroby pneumatik apod. Spalování odpadů ze zemědělství je převážně zdrojem atmosférických PAH. Ty však můžou vznikat i přírodní cestou při vypalování lesů (úderem blesku, ne činností člověka) nebo vulkanickou činností [20].

2.2.1.2 PAH v ovzduší

V posledních letech je PAH věnována stále větší pozornost z hlediska znečištění ovzduší. Patří do skupiny ubikvitních (všudypřítomných) atmosférických kontaminantů, označovaných jako perzistentní organické polutanty [23]. Některé PAH jsou díky nízkému tlaku par přítomny ve vzduchu již při pokojové teplotě. Atmosférické PAH se vyskytují ve formě plynů, případně jsou adsorbovány na částice přítomné v ovzduší. Lehčí PAH se vyskytují převážně v plynné fázi, jako například velmi těkavý naftalen. Naopak těžší PAH, jako B[a]P, jsou adsorbovány na částicích [24,25]. Díky tomu, že se PAH adsorbují na pevné částice v ovzduší, jsou schopny setrvat v atmosféře dlouhou dobu. Životnost pevných částic se pohybuje od několika sekund až po několik měsíců. Závisí to na rychlosti usazování, velikosti a hustotě částic a na turbulenci vzduchu. Jako příklad možno uvést mraky velmi jemných částic, které jsou unášeny na velké vzdálenosti od místa, kde byly emitovány, i když někdy PAH, detekované v ovzduší, nemusí být přímo toxické. PAH se rovněž podílejí na sekundárních chemických reakcích, které na oplátku produkují fotochemické znečištění ovzduší [26]. Distribuci některých PAH v ovzduší uvádí Tab. 2.

Tab. 2: PAH a jejich distribuce v ovzduší [26]

PAH	distribuce
acenaften	plynná fáze
acenaftylen	plynná fáze
anthracen	sorpce na částicích, plynná fáze
fenanthren	sorpce na částicích, plynná fáze
pyren	sorpce na částicích, plynná fáze
benz[a]anthracen	sorpce na částicích
chrysen	sorpce na částicích
benzo[b]fluoranthen	sorpce na částicích
benzo[j]fluoranthen*	sorpce na částicích
benzo[k]fluoranthen	sorpce na částicích
benzo[a]pyren	sorpce na částicích
benzo[e]pyren	sorpce na částicích
fluoranthen	sorpce na částicích, plynná fáze
fluoren	plynná fáze
dibenz[a,h]anthracen	sorpce na částicích
benzo[ghi]perylene	sorpce na částicích
indeno[1,2,3-c,d]pyren	sorpce na částicích

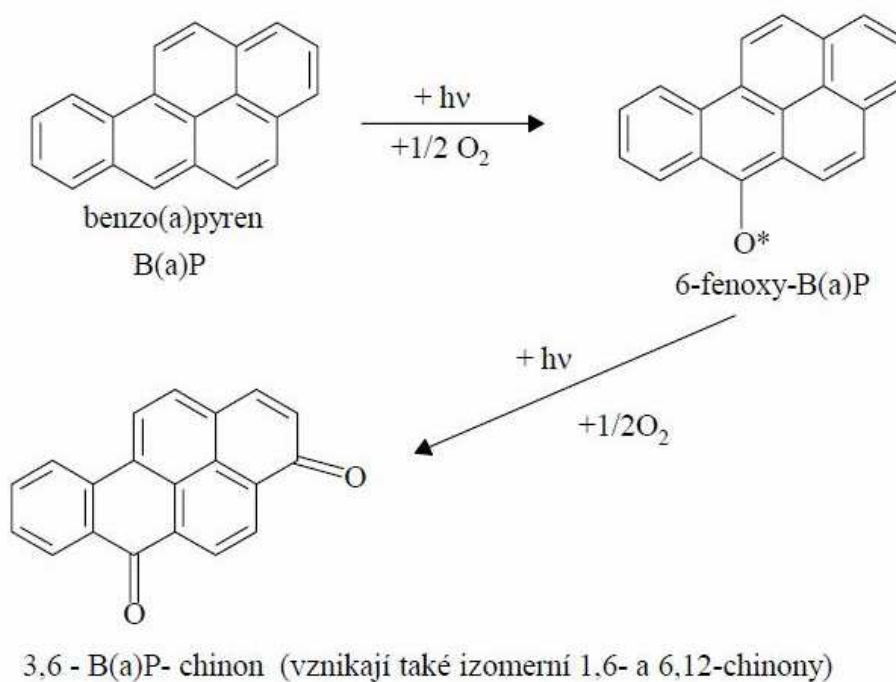
Poznámka: * – nepatří do seznamu 16 PAH podle US EPA

2.2.1.3 Reakce PAH v atmosféře

V atmosféře jsou studovány reakce PAH s ozónem, kyslíkem, oxidem siřičitým, oxidem sírovým, oxidy dusíku a PAN.

Fotooxidace PAH singletovým molekulárním kyslíkem

Zatímco PAH jsou v základním stavu v singletové elektronické hladině, molekula kyslíku je v základním stavu jako triplet. Jedná se o spinově zakázanou reakci, která probíhá i navzdory tomu. Nejprve fotoenergetické kvantum excituje PAH na vyšší hladinu. Tato excitovaná molekula předá energii kyslíku, který převede do singletového stavu. Během této reakce dochází ke tvorbě chinonů. Tvorba chinonů je znázorněna na Obr. 5.



Obr. 5: Reakce PAH v ovzduší - tvorba chinonů

Ozonolýza

Při působení ozónu na PAH dochází ke vzniku tzv. ozonidů. Ozón je zabudován do různých míst, a to jak v aromatických kruzích, tak také na dvojných vazbách vně cyklického systému. Následně se ozonidy rozpadají za vzniku celé řady oxidačních produktů, od dikarboxylových kyselin přes fenoly až po chinony [27].

2.2.1.4 Toxikologie PAH

Pro celou řadu živých organismů jsou PAH toxické. Mohou způsobovat rakovinu (karcinogenita), poruchy reprodukce (teratogenita) a mutace zvířat. PAH jsou látky perzistentní, jsou stabilní a v důsledku toho jsou schopné odolávat přirozeným rozkladným procesům. Pokud se dostanou do ovzduší, jsou schopné transportu na velké vzdálenosti, sorbované na zrna sazí a prachových částic. Řada látek představuje zdravotní riziko pro člověka, a proto jsou PAH v životním prostředí tak důkladně sledovány. Jejich nebezpečí pro člověka spočívá v karcinogenitě a v ohrožení vývoje plodu. Zajímavé je, že běžně se vyskytující koncentrace PAH v životním prostředí jsou tak nízké, že nehrozí bezprostřední

akutní ohrožení lidského zdraví [28]. Toxicita PAH souvisí rovněž s molekulovou hmotností. Se zvyšující se molekulovou hmotností se zvyšuje jejich karcinogenita, akutní toxicita se naopak snižuje [20].

Obavy o zdraví, které mohou PAH způsobovat, se týkají jejich potenciální cytotoxicity, mutagenity a karcinogenity pro člověka. PAH jsou genotoxické sloučeniny a jejich karcinogenita je pravděpodobně zprostředkována jejich schopností poškozovat strukturu DNA. Karcinogenní schopnost jednotlivých PAH se značně liší. US Environmental Protection Agency (US EPA) uvádí 16 prioritních látek PAH, které jsou společně s benzo[a]pyrenem klasifikovány jako nebezpečné podle Mezinárodní agentury pro výzkum rakoviny (International Agency for Research on Cancer, IARC). B[a]P je známý karcinogen pro člověka, zatímco ostatní PAH jsou považovány za pravděpodobné nebo potenciální karcinogeny. Ze seznamu 16 prioritních PAH podle US EPA (Tab. 4) je pravděpodobně nejznámější sloučeninou karcinogen B[a]P. V mnoha studiích, které odhadují riziko karcinogenity pro lidský organizmus, se benzo[a]pyren používá jako náhrada za jiné karcinogenní PAH. Dokonce i stávající evropské právní předpisy pro vnější ovzduší používají B[a]P jako ukazatel pro karcinogenní PAH. Klasifikaci látek podle IARC uvádí Tab. 3 [29].

Akutní toxicita PAH

Obecně platí, že PAH mají nízký stupeň akutní toxicity u člověka. B[a]P, který je nejtoxičtější ze skupiny PAH, může způsobit podráždění kůže a vyrážky, zarudnutí a/nebo pálení. Účinky jmenovaných PAH se mohou zvyšovat, pokud jsou vystaveny slunečnímu a chemickému záření. B[a]P může dráždit nebo pálit oči.

Chronická toxicita PAH

Dopad na zdraví člověka se může objevit po expozici B[a]P, která může trvat měsíce nebo roky. Vzhledem k tomu, že tabákový kouř obsahuje B[a]P, může kouření zvyšovat riziko vzniku rakoviny plic. Za přítomnosti slunečního nebo ultrafialového světla může B[a]P na kůži také zvyšovat riziko rakoviny kůže. Kromě toho může B[a]P poškodit vyvíjející se plod, a proto má vliv na reprodukci. Prostřednictvím mateřského mléka mohou být škodlivé látky převedeny na kojence [30].

2.2.1.5 Legislativa

Podle Směrnice 2005/107/EC Evropského parlamentu a Rady EP je benzo[a]pyren zahrnut v evropské legislativě jako PAH, který je nezbytné sledovat především v okolním ovzduší [32]. V Příloze č. 1 k nařízení vlády č. 350/2002 Sb. (změněno 5. října 2005) je stanovena hodnota imisního limitu pro PAH, vyjádřená jako benzo[a]pyren ve výši $1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ [33].

Množství PAH v ovzduší se udává jako suma vybraných PAH. Do skupiny PAH patří celá řada chemických sloučenin z této skupiny, a proto je nutné upozornit na fakt, že to, které konkrétní PAH se započítávají do sumy PAH ve vzorku, vychází z příslušné legislativy (potravinářství, životní prostředí, aj.). Proto se počet sčítaných PAH pro různé typy vzorků liší. U vzorků z oblasti životního prostředí se sumarizuje obsah devíti, přesně definovaných PAH [28].

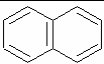
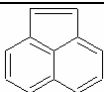
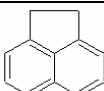
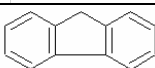
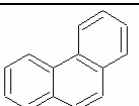
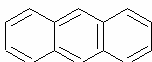
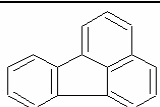
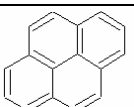
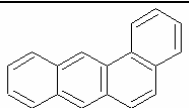
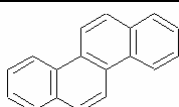
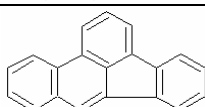
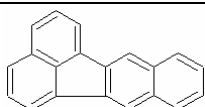
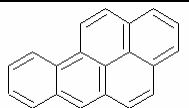
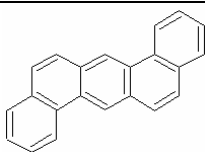
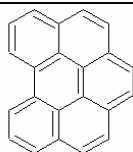
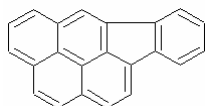
PAH jsou podle Přílohy č. 1 vyhl. č. 356/2002 Sb. zařazeny do skupiny 3 mezi persistentní organické látky (POP). Ve vyhlášce je uvedena suma PAH a deset látek, mezi které patří fluoranthen, pyren, chrysen, benzo[b]fluoranthen, benzo[k]fluoranthen,

benzo[a]pyren, benzo[ghi]pyren, indeno[1,2,3-c,d]pyren, benz[a]antracen a dibenzo[a,h]antracen. Obecný emisní limit je $0,2 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pro celkovou hmotnostní koncentraci těchto látek [34,35].

Tab. 3: IARC klasifikace [31]

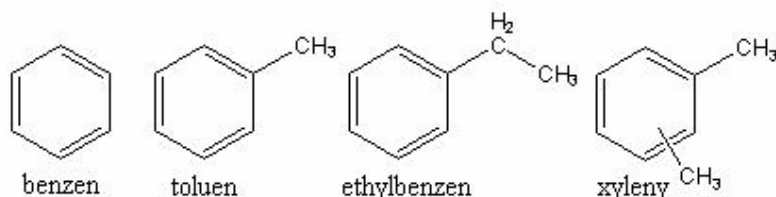
skupina	charakteristika	počet látek
skup. 1	karcinogenní pro člověka	107
skup. 2A	pravděpodobně karcinogenní pro člověka	59
skup. 2B	potenciálně karcinogenní pro člověka	266
skup. 3	není klasifikována jeho karcinogenita	508
skup. 4	pravděpodobně není karcinogenní pro člověka	1

Tab. 4: 16 prioritních polutantů podle EPA [31]

PAH	CAS číslo	skupina IARC	strukturní vzorec
naftalen	000091-20-3	2B	
acenaftylen	-	-	
acenaften	000083-32-9	3	
fluoren	000086-73-7	3	
fenanthren	000085-01-8	3	
anthracen	000120-12-7	3	
fluoranthren	000206-44-0	3	
pyren	000129-00-0	3	
benz[a]anthracen	000056-55-3	2B	
chrysen	000218-01-9	2B	
benzo[b]fluoranthren	000205-99-2	2B	
benzo[k]fluoranthren	000207-08-9	2B	
benzo[a]pyren	000050-3208	1	
dibenz[a,h]anthracen	000053-70-3	2A	
benzo[ghi]perylene	000191-24-2	3	
indeno[1,2,3-cd]pyren	000193-39-5	2B	

2.2.2 Těkavé organické látky – BTEX

BTEX je zkratka pro benzen, toluen, ethylbenzen a xyleny. Jsou to přirozeně se vyskytující chemikálie, které se nacházejí především v ropných produktech, jako je benzín. Kromě benzínu je možné BTEX detekovat ve velkém množství běžných výrobků pro domácnost, které používáme každý den. BTEX patří do skupiny těkavých organických látek (volatile organic compounds, VOC). Většina lidí je vystavena malým množstvím BTEX z okolního vzduchu, v práci i v domácnostech. Jedná se o nízké hladiny, kterým jsou lidé vystaveni během každodenní činnosti. Lidé žijící ve městech, v blízkosti silnic a dálnic jsou vystaveni větším dávkám než lidé žijící na venkově [36].



Obr. 6: BTEX [37]

2.2.2.1 Benzen

Benzen je možné identifikovat také v benzínu a ve výrobcích, jakými jsou syntetický kaučuk, plasty, nylon, insekticidy, barvy, lepidla, detergenty a kosmetika. Výfukové plyny, případně průmyslové emise, představují přibližně 20 % z celkové expozice benzenu. Benzen je možné detekovat také v cigaretovém kouři. Asi 50 % celkové expozice benzenu pochází z kouření tabáku. Benzen je známý lidský karcinogen. V souvislosti s jeho expozicí byl zjištěn zvýšený počet leukémie u pracovníků, kteří byli vystaveni vysokým dávkám benzenu v pracovním prostředí. Dlouhodobé vystavení vysokým dávkám benzenu v ovzduší může vést k leukémii a k rakovině krvetvorných orgánů.

2.2.2.2 Toluen

Je přirozenou součástí mnoha ropných produktů. Používá se jako rozpouštědlo pro barvy, nátěry, gumy, oleje a pryskyřice. Podle EPA a IARC není klasifikován jako lidský karcinogen, jeho karcinogenita nebyla dosud prokázána.

2.2.2.3 Ethylbenzen

Ethylbenzen se většinou používá jako přídatná látka do benzínu a leteckého paliva. Může být rovněž přítomný ve spotřebitelských produktech, jakými jsou například barvy, inkousty, plasty a pesticidy. Podle IARC je ethylbenzen zařazen do skupiny 2B, tj. možný lidský karcinogen. Výzkum v této oblasti je v současnosti založen na studiích laboratorních zvířat.

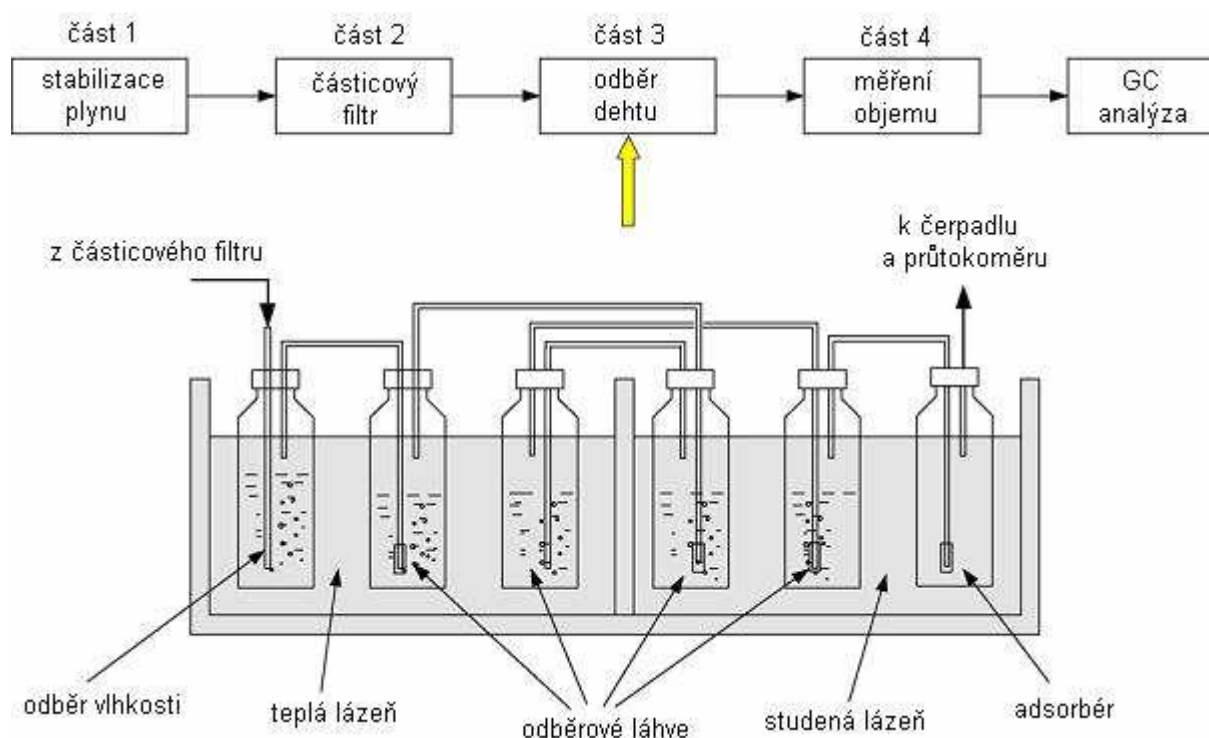
2.2.2.4 Xyleny

Existují tři formy této chemické sloučeniny, ortho-, meta- a para-. O-xylen je jedinou přirozeně se vyskytující formou xyleny, další dvě jsou vyráběny výhradně uměle. Xyleny se používají do benzínu a rovněž jako rozpouštědlo v malířském, gumárenském a kožedělném průmyslu. Podobně jako toluen, nejsou rovněž xyleny klasifikovány jako lidské karcinogeny [38].

2.3.1 Vzorkování

2.3.1.1 Vzorkování dehtů

Na odběr a analýzu dehtů byly vyvinuty on-line a off-line metody. Off-line metody vzorkování jsou založeny na zachycení dehtů na studených površích nebo filtrech, a to prostřednictvím absorpce v chladném organickém rozpouštědle nebo absorpce na vhodných sorbentech. Způsob odběru dehtu udává tzv. „Tar Protocol“, podle kterého se sběr vlhkosti a dehtu provádí pomocí série šesti odběrových lahví; princip vzorkování je znázorněn na Obr. 8. V sérii odběrových lahví slouží první láhev na odběr vlhkosti, v ní voda a dehet kondenzují z plynu absorpcí do isopropanolu. Po odběru vlhkosti prochází plyn čtyřmi lahvemi s rozpouštědlem a jednou lahví prázdnou. Chladicí kapaliny a chladicí teplota jsou zvoleny podle potřeby [19].



Obr. 8: Odběr vlhkosti a dehtu podle „Tar Protocol“

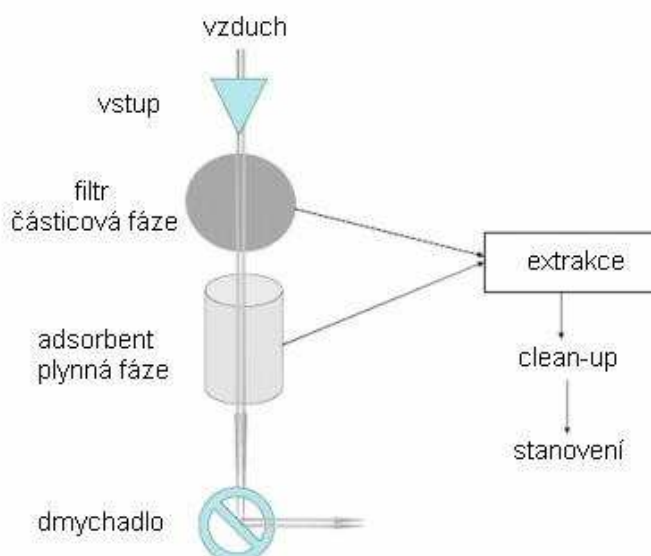
2.3.1.2 Vzorkování ovzduší

Jak již bylo zmíněno, PAH se mohou vyskytovat v plynné formě nebo vázané na prachových částicích. Vzorkování PAH z ovzduší je jedním z hlavních problémů spojených s analýzou PAH. Důvodem je především obtížnost odběru vzorku. Na vzorkování ovzduší se používají aktivní nebo pasivní vzorkovače [42].

Aktivní vzorkování

Při aktivním vzorkování ovzduší je vzorek vzduchu nebo plynu aktivně čerpán/vtahován do nebo přes vzorkovací médium. Médii mohou být filtry a kazety, případně tuby s adsorbenty [43]. Vzduch nebo plyn se pumpují přes filtr, za kterým následuje pevný adsorbent. Látky, které jsou adsorbovány na částicích, jsou zadržovány na filtru, zatímco látky obsažené v plynné fázi, jsou zachyceny na adsorbentu. Vnější ovzduší může být vzorkováno

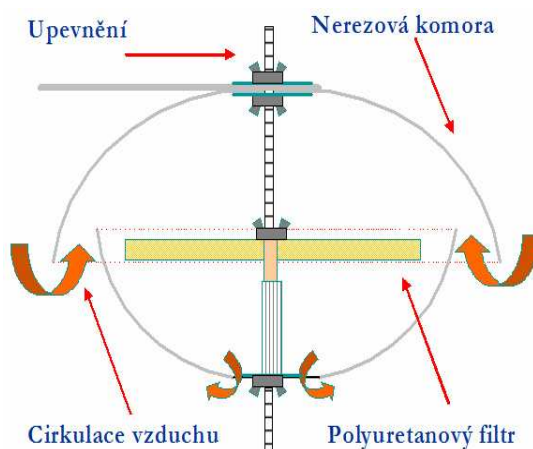
nízko objemovými vzorkovači (low-volume samplers – LVS) nebo vysoko objemovými vzorkovači (high-volume samplers – HVS); příklad aktivního vzorkovače je znázorněn na Obr. 9 [44].



Obr. 9: Aktivní vzorkovač [44]

Pasivní vzorkování

Při pasivním vzorkování jsou chemické látky z ovzduší sbírány bez pomoci čerpadla. Součástí pasivního vzorkovače je akumulární médium, které má vysokou retenční kapacitu pro sledované analyty. Umožňují vzorkování na místech, kde by nebylo praktické možné použít aktivní vzorkovače na dlouhou dobu. Na druhé straně, pasivní vzorkovače jsou schopny zachytávat pouze polutanty z plynné fáze a vzorkování trvá od několika týdnů až po několik měsíců, což je podstatný rozdíl, v porovnání s dobou trvání aktivního vzorkování. Z pasivních vzorkovačů se používají disky PUF (polyuretan foam), SPMD (semi-permeable membrane devices), POG (polymer-coated glass) a XAD pryskyřice [44]. PUF pasivní vzorkovač je znázorněn na Obr. 10.



Obr. 10: Pasivní vzorkovač PUF [45]

2.3.2 Extrakce

Po vzorkování je dalším důležitým krokem izolace analytů z matrice, prováděné nejčastěji extrakce. PAH musí být z ovzduší extrahovány vhodným způsobem [28]. Po odběru vzorků mohou být PAH extrahovány pomocí Soxhletovy extrakce nebo ultrazvuku, které využívají různá organická rozpouštědla jako aceton, benzen, toluen nebo dichlormethan. Jejich nevýhodou je použití velkého množství organických rozpouštědel také poměrně dlouhá doba extrakce [46]. S cílem minimalizovat množství použitých rozpouštědel a zvýšit účinnost extrakce, je vhodnější použití mikrovlnné extrakce (microwave-assisted extraction, MAE), superkritické fluidní extrakce (supercritical fluid extraction, SFE) a tlakové kapalinové extrakce (pressurized liquid extraction, PLE) [47]. Nejčastěji bývá používána modifikovaná Soxhletova extrakce, nazývaná Soxhlet-Warm [48]. V rámci této metody je urychlována extrakce ze vzorku zahřívaným rozpouštědlem. Metoda Soxhlet-Warm přinesla podobné výsledky, v porovnání se SFE nebo extrakcí tuhou fází (solid phase extraction, PSE).

Jako další možností se jeví mikroextrakce tuhou fází. Je to jednoduchá metoda, která kombinuje odběr vzorků a zakoncentrování analytů v jednom kroku. Nevyžaduje používání rozpouštědel a umožňuje desorpci látek přímo do injektoru chromatografického systému. Tato metoda byla úspěšně použita při analýze PAH ve složitých matricích životního prostředí [47].

2.3.2.1 MAE

Mikrovlnná extrakce umožňuje rychlou extrakci z pevných matric (prachových částic) a její účinnost je srovnatelná s klasickými extrakčními metodami. U klasických metod je důležitá teplota varu extrakčních rozpouštědel při atmosférickém tlaku. Výhodou metody MAE, a to na rozdíl od ostatních extrakčních metod je to, že mikrovlnná energie ohřívá vzorky a rozpouštědla v uzavřené tlakové extrakční nádobě. V praxi to znamená, že extrakce vzorků může být dokončena během několika minut, na rozdíl od doby nutné při použití tradičních metod. Kromě toho, MAE je schopna vyextrahovat podle typu MAE více než 10 vzorků současně [49]. Další výhodou je úspora rozpouštědel. MAE používá stejné typy rozpouštědel jako ostatní extrakční metody, tj. dichlormethan, isooktan, acetonitril, aceton nebo směsi rozpouštědel s nízkou permitivitou, např. s acetonem, jakými jsou hexan-aceton nebo voda jako toluen-voda [50]

Mikrovlnná extrakce může být provedena dvěma způsoby, a to jako tlakové mikrovlnné extrakci (pressurized microwave-assisted extraction, PMAE) v uzavřeném systému pod tlakem a extrakce pomocí fokusovaného mikrovlnného pole (focused microwave-assisted extraction, FMAE) v otevřeném systému za atmosférického tlaku. Nevýhodou uzavřeného systému je, že vzorek musí být uzavřen v mikrovlnném zařízení a v tlakové nádobě, ještě před začátkem extrakce. Po skončení extrakce musí být nádoby chlazeny na pokojovou teplotu, až následně mohou být otevřeny, což zvyšuje celkovou dobu extrakce [51].

2.3.2.2 SFE

Superkritickou fluidní extrakcí vznikají extrakty, které jsou hned připraveny k analýze a získané extrakty nevyžadují další úpravu. Díky vysoké selektivitě poskytuje čisté extrakty ve srovnání s extrakcí kapalinou. Po provedení SFE není zapotřebí přečištění vzorku. Superkritické kapaliny poskytují možnost kontroly solvatační síly extrakční kapaliny změnou teploty nebo tlaku. Někdy je vhodné přidat k oxidu uhličitému malé množství rozpouštědla na zvýšení rozpustnosti PAH. [52]

2.3.2.3 SPME

Mikroextrakce tuhou fází (solid-phase microextraction, SPME) je technika přípravy vzorků pro analýzu. Je to univerzální a rychlá metoda, při které není zapotřebí žádné rozpouštědlo. Zařízení pro SPME je snadno ovladatelné, obsahuje vlákno potažené polymerní vrstvou, a to nejčastěji polydimethylsiloxanem nebo polyakrylátem. Princip této metody je založen na rozdělení analytů mezi matricí a stacionární fází, kterou je vlákno potaženo. Na vlákno jsou sorbovány analyty, a to až do ustavení rovnováhy. Různé typy vláken mají různé absorpční vlastnosti pro různé druhy analytů. Extrakce pomocí SPME se skládá ze dvou základních kroků. Prvním krokem je získání analytů z matrice vzorku, druhým je naopak desorpce těchto analytů přímo na GC nebo HPLC kolony pro další analýzu [53,54].

2.3.3 Přečištění vzorku

Vzhledem k tomu, že je nutné akceptovat to, že společně s polycyklickými aromatickými uhlovodíky jsou z matrice extrahovány i další analyty, vesměs balastního charakteru, je nutné vzorky přechistit. Přečištění vzorku, tzv. clean-up, slouží na odstranění koextrahovaných látek ve vzorku [28], které mohou mít negativní vliv na přesnost a správnost analýzy [48].

Sloupcová chromatografie je vhodnou a používanou metodou na přečištění vzorků. Silikagel, florisil nebo alumina (oxid hlinitý) se často používají jako sorbenty, na eluci PAH se využívá směs rozpouštědel hexan:dichlormethan, smíchaných v různých poměrech. Přehled používaných metod a analýz vhodných pro stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků v ovzduší, prezentované v Tab. 5.

Tab. 5: Přehled úpravy vzorků a analytických metod pro stanovení PAH sorbovaných na částice (od roku 2000 se zaměřením na EPA PAH) [55]

analyty	extrakce, přečištění	analytická metoda
14 EPA PAH	dialýza v cyklopentanu/dichlormethanu, 48 hodin, rotační odpařování, přečištění GPC a přes silikagel	GC/MS
15 EPA PAH	dialýza v cyklopentanu/dichlormethanu, 48 hodin, rotační odpařování, přečištění GPC a silikagel	GC/MS
16 EPA PAH	ultrazvuková extrakce dichlormethanem 3×, rotační odpařování, přečištění přes silikagel a aluminu, eluce dichlormethanem/hexanem	GC/MS
16 EPA PAH	žádná přečišťovací metoda	pyrolýza GC/MS
16 EPA PAH	ultrazvuková extrakce dichlormethanem, provedená 3×	GC/MS
16 EPA PAH	ultrazvuková extrakce dichlormethanem, provedená 3×, rotační odpařování, přečištění přes silikagel a aluminu, eluce dichlormethanem/hexanem	GC/MS
16 EPA PAH	extrakce dichlormethanem	HPLC/UVD
16 EPA PAH	extrakce kapalinou	GC
16 EPA PAH	ultrazvuková extrakce dichlormethanem, odpařování	HPLC/FLD
16 EPA PAH	ultrazvuková extrakce dichlormethanem, provedená 3×, rotační odpařování, přečištění přes silikagel	GC/MS
16 EPA PAH	zrychlená extrakce rozpouštědlem dichlormethanem, přečištění	GC/MS
16 EPA PAH	ultrazvuková extrakce dichlormethanem, provedená 3×, rotační odpařování, přečištění přes silikagel, eluce dichlormethanem/hexanem	GC/FID
16 EPA PAH	Soxhletova extrakce dichlormethanem a dimethylsulfoxidem po dobu 18 hodin, přečištění přes silikagel	GC/MS
16 EPA PAH	ultrazvuková extrakce	HPLC/FLD
16 EPA PAH	Soxhletova extrakce dichlormethanem/n-hexanem (1:1) po dobu 8 hodin, rotační odpařování	GC/MS

2.3.4 Metody analýzy

Po extrakci a přečištění vzorku následuje vlastní analýza polycyklických aromatických uhlovodíků. Analýza dehtů se nejčastěji provádí pomocí plynové chromatografie nebo gravimetricky, tj. zvážením odebraných dehtů po pečlivém odpaření rozpouštědla a kondenzované vody. Na stanovení PAH se používají chromatografické metody s různými typy detektorů, jako je plynová chromatografie s plamenově ionizační detekcí (GC-FID), dále plynová chromatografie s hmotnostní detekcí (GC-MS), vysokoúčinná kapalinová chromatografie s UV detekcí (HPLC-UV) nebo vysokoúčinná kapalinová chromatografie s fluorescenční detekcí (HPLC-FLD) [56].

2.3.4.1 Kapalinová chromatografie

Kapalinová chromatografie je úspěšně využívána na analýzu PAH už více než dvacet let. Patří mezi jednu z nejúčinnějších metod pro monitorování PAH v životním prostředí. Ve srovnání s GC, lze v případě HPLC analyzovat sloučeniny bez ohledu na jejich těkavost a molekulovou hmotnost. Poskytuje dobrou selektivitu a citlivost. Používá se ve spojení s UV detektorem nebo fluorescenčním detektorem [55]. Při separaci PAH se používá převážně gradientová eluce [47].

HPLC-FLD

Fluorescenční detekce je vhodným postupem pro kvantifikaci PAH v různých typech vzorků životního prostředí. FLD má vysokou citlivost, přibližně 20 až 320 krát vyšší, než UV detekce a 0,8 až 50 krát vyšší, než MS. HPLC/FLD je preferována pro analýzu PAH zejména na dlouhodobé monitorovací studie. Množství koextrahujících látek může způsobit, že některé z těchto sloučenin budou chemicky podobné PAH. Tyto látky, mající podobné fluorescenční vlastnosti, nelze někdy odstranit sloupcovou chromatografií, a proto negativně ovlivňují přesnost a správnost analýzy. Někdy tyto látky dokonce mohou tlumit fluorescenci PAH [56].

2.3.4.2 Plynová chromatografie

Plynová chromatografie (gas chromatography, GC) je jednou z nejrozšířenějších a nejúspěšnějších chromatografických metod na stanovení koncentrací PAH v environmentálních matricích, především vzhledem ke své vysoké rozlišovací schopnosti. Důležitým aspektem v GC je výběr stacionární fáze na konkrétní separaci PAH. Methyl- a fenylsubstituované polysiloxany jsou nejpoužívanější stacionární fází v GC. Polysiloxanová stacionární fáze poskytuje relativně nízké pozadí z kolonového bleedu (únik stacionární fáze), a to i při vysokých teplotách (více než 300 °C) a při použití nesektivních detektorů, jakým je plamenově ionizační detektor (flame ionisation detector, FID). Kromě plamenově ionizačního detektoru se při analýze PAH používá s velkým úspěchem hmotnostní detektor (mass spectrometric detector, MS) [47, 57].

GC-MS

Plynová chromatografie s hmotnostní detekcí (GC-MS) je široce rozšířenou metodou v kvalitativní a kvantitativní analýze [55]. K detekci PAH ve vzorcích životního prostředí se používá hmotnostní spektrometrie s kvadrupolovým analyzátozem a elektronovou ionizací (GC-EI-MS). Na rozdíl od mnoha jiných kontaminantů, poskytují PAH intenzivní molekulární ionty a malou fragmentaci. V Tab. 6 jsou prezentovány molekulární ionty pro 16 EPA PAH. GC-EI-MS pracuje v modu SIM (selected ion monitoring), který zabezpečuje

stanovení nízkých detekčních limitů. Kromě toho lze k detekci PAH použít hmotnostní detektor s analyzátozem doby letu (GC-TOF-MS). Jeho výhodou je lepší poměr signálu k šumu než má kvadropolový analyzátor [57].

Tab. 6: Molekulární ionty 16 EPA PAH [57]

PAH	Ion (m/z)	PAH	Ion (m/z)
naftalen	128	benz[a]anthracen	228
acenaftylen	152	chrysen	228
acenaften	152,154	benzo[b]fluoranthén	252
fluoren	165,166	benzo[k]fluoranthén	252
fenanthren	178	benzo[a]pyren	252
anthracen	178	benzo[ghi]perylene	276
fluoranthén	202	indeno[1,2,3-cd]pyren	276
pyren	202	dibenz[a,h]anthracen	278

GC×GC

Komplexní dvoudimenzionální plynová chromatografie (GC×GC, 2D GC) byla poprvé uvedena v roce 1991 a jeví se jako jedna z nejefektivnějších analytických metod na separaci směsí obsahujících velké množství volatilních a semivolatilních sločenin. Ve srovnání s 1D GC je za stejných podmínek na primární koloně schopná ukázat vysoké rozlišení a zvýšit odezvu těkavých látek v složitých směsích. [58,59]

GC×GC kombinuje dvě různé chromatografické kolony (vlastnosti kolon udává Tab. 7) s modulátorem umístěným mezi nimi. Na rozdíl od konvenčních multidimenzionálních analýz, při kterých se jen jedna nebo několik frakcí dostává na sekundární kolonu, v GC×GC je celý vzorek podroben separaci na sekundární koloně. To vede k podstatně lepší separaci látek a poskytuje ucelenou komplexní informaci o vzorku a látkách v něm obsažených. Separační mechanismy na dvou kolonách jsou odlišné, látky koeluující na primární koloně jsou separovány na koloně sekundární [60].

Tab. 7: Vlastnosti primární a sekundární kolony [60]

vlastnost	primární kolona	sekundární kolona
polarita	polární	semipolární
separace	separace analytů založená na těkavosti	separace analytů na základě jejich polarity
velikost	desítky metrů (10-30)	krátká (0,5–2 m)

GC×GC-TOF-MS

GC×GC, a to ve spojení s analyzátozem doby letu a hmotnostní detekcí (TOF-MS), vedla ke zvýšení chromatografického rozlišení sloučenin (PAH sorbovaných na částicích) ve vnějším ovzduší a rovněž zlepšila schopnost identifikace píků. Tato metoda se osvědčila při identifikaci složek složitých vzorků. Pomocí ní bylo identifikováno více než 150 sloučenin v tabákovém kouři. Ve vzorcích vzduchu, které byly odebrány na Krétě, bylo identifikováno 150 těkavých organických látek v rozmezí C7-C14. Díky této metodě bylo prokázáno, jak klasifikovat cca 400 sloučenin ve vzorcích vzduchu z městského prostředí. [60]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Chemikálie, standardy a technické plyny

3.1.1 Chemikálie

- aceton, čistota p.a. (Lachner, ČR)
- dichlormethan, for gas chromatography (Merck, Německo)
- isooktan, for gas chromatography (Merck, Německo)
- n-hexan, for gas chromatography (Merck, Německo)
- silikagel 60; 0,063-0,200 mm (Merck, Německo)

3.1.2 Standardy

- AROM > C10, 14 komponent, $100 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ (Absolute Standards, Inc., USA)
- BTEX standard, 6 komponent, $1000 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ (Absolute Standards, Inc., USA)
- CLP Semi-Volatile Internal Standard, 6 komponent, $4000 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ (Absolute Standards, Inc., USA), standard deuterovaných PAH, ozn. D-PAH
- DRO&ORO standard C10-C32, 23 komponent, $2000 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ (Absolute Standards, Inc., USA)
- PAH-mix 183, 16 komponent, $10 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ (Dr. Ehrenstorfer GmbH, Německo)
- PAH standard, 38 komponent, $100 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ (Absolute Standards, Inc., USA)

3.1.2.1 Příprava kalibračních roztoků

Z původních roztoků standardů byly postupným ředěním připraveny roztoky o nižších koncentracích; tyto koncentrace uvádí Tab. 8. Roztoky standardů BTEX standard, případně DRO&ORO standard C10-C32, byly ředěny acetonem, AROM>C10, D-PAH standard a PAH standard 38 byly ředěny isooktanem. Takto připravené roztoky byly použity pro sestavení kalibračních křivek.

Z roztoku standardu PAH-mix 183 byla připravena koncentrace $1 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$. Tento standard byl použitý jen pro identifikaci, nikoliv pro kvantifikaci PAH ve vzorcích dehtu.

Tab. 8: Kalibrační roztoky

standard	původní koncentrace $[\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}]$	připravené koncentrace $[\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}]$
AROM>C10	100	20; 10; 1; 0,5; 0,1
BTEX standard	1000	100; 10; 1; 0,5
D-PAH standard	4000	50; 20; 10; 1 0,5; 0,1
DRO&ORO C10-C32	2000	50; 20; 10; 1 0,5
PAH standard 38	100	20; 10; 1; 0,5 a 0,1

3.1.3 Technické plyny

- dusík, čistota 99,9990% (Linde Gas a.s.,)
- helium, čistota 99,9995% (SIAD, ČR)
- vodík, čistota 99,9995% (SIAD, ČR)
- vzduch technický (SIAD, ČR)
-

3.2 Přístroje, pomůcky, software

3.2.1 Přístroje

- přístroj na zahušťování pod dusíkem EVATERM (Labicom, ČR)
- rotační vakuová odparka Büchi Rotavapor R-205 s vodní lázní B-490 a elektronickým řízením vakua V-800 (Německo)
- UV lampa s vlnovými délkami 254 a 365 nm
- plynový chromatograf Hewlett-Packard 5890 Series II s plamenovým ionizačním detektorem (Hewlett-Packard, USA)
- plynový chromatograf Agilent 6890 N (Agilent, USA)
- hmotnostní spektrometr Pegasus IVD (Leco, USA)

3.2.2 Pomůcky

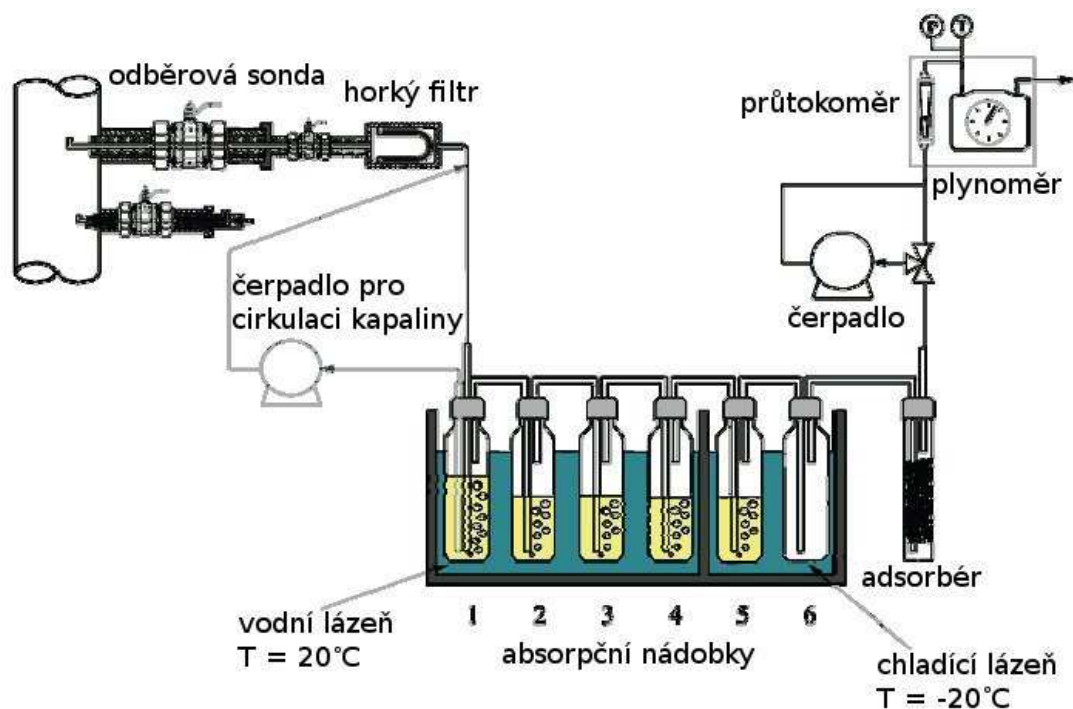
- filtrační papír
- kádinky
- kolony
- mikropipety
- nálevka
- odpařovací baňky se zátkou o objemu 100 ml
- odměrné válce
- pipety
- rychlofiltrační nálevky
- skelná vata
- vialky o objemu 1,8 a 10 ml

3.2.3 Software

- ChemStation,
- LECO® ChromaTOF™ optimized for Pegasus 4D
- Microsoft Windows XP
- Microsoft Office 2003

3.3 Odběr vzorků

Vzorky dehtů byly odebrány na FSI VUT v Brně, kam jsme měli možnost se jít podívat. Odběr se provádí jímáním dehtu do roztoku. Řídí se podle tzv. „Tar Protocol“, který je znázorněn na Obr. 11. Odběrová aparatura na FSI se skládala ze čtyř absorpčních nádob naplněných acetonem. Dvě nádoby byly ponořeny do vodní lázně, další dvě byly umístěné v ethanolové lázni. V nádobách docházelo k ochlazení vstupujícího vzorku plynu a k jeho následné kondenzaci. V případě dehtů 1–3 a 8–11 byly po ukončení odběru obsahy absorpčních nádob převedeny do jedné nádoby. Dehet 4–7 byl odebrán z každé nádoby zvlášť. Vzorky dehtů byly odebrány během dvou dnů, při rozdílných podmínkách zplyňování biomasy (rozdílné katalyzátory, teploty zplyňování, místo odběru, atd.). Seznam odebraných vzorků dehtu uvádí Tab. 9.



Obr. 11: Odběr dehtů podle „Tar Protocol“

Tab. 9: Seznam odebraných vzorků dehtu

dehet	datum odběru	objem vzorku [ml]	plyn [l]	místo odběru	poznámka
1	26.10.2010	210	100	surový	-
2	26.10.2010	182	110	za filtrem	-
3	26.10.2010	166	160	za filtrem	-
4	26.10.2010	71	110	surový	prvá nádoba
5	26.10.2010	5,8	110	surový	druhá nádoba
6	26.10.2010	15	110	surový	třetí nádoba
7	26.10.2010	12	110	surový	čtvrtá nádoba
8	3.11.2010	176	115	-	9:00-10:10
9	3.11.2010	34	115	hadička	9:00-10:10
10	3.11.2010	94	110	-	11:45-12:25
11	3.11.2010	24	110	hadička	11:45-12:25

3.3.1 Popis vzorků dehtu

Dehty ze dne 26.10.2010

- měření s dolomitickým filtrem
- palivo: energetická smrková štěpka
- zplyňovací teplota: 800–810°C
- rychlost zplyňování: 20 kg paliva za hodinu
- surové vzorky byly odebrány před dolomitickým filtrem; je to surový plyn bez čištění, přičemž vzorky za filtrem prošly přes cca 100 kg vrstvu kalcinovaného dolomitu o teplotě 830°C, nicméně vyskytly se problémy s ohřevem filtru
- jeden vzorek neslitý (označení vzorků 4-7), odebrán ze 4 absorpčních nádob

Dehty ze dne 3.11.2010

- měření s přidavkem vodní páry
- palivo: energetická smrková štěpka
- zplyňovací teplota: 810°C
- rychlost zplyňování: 22 kg paliva za hodinu
- vzorek 9:00-10:10 – zplyňování bez přidavku páry
- vzorek 11:45-12:25 – s přidavkem páry cca 4 kg·h⁻¹
- vzorky popsané jako hadička znamená, že byla pouze propláchnutá teflonová hadička před odběrem, která se normálně proplachuje do vzorku; v tomto případě byla propláchnutá zvlášť, abychom zjistili, kolik PAH vykondenzuje ještě před vlastním odběrem.

3.4 Úprava vzorků pro analýzu na GC

Odebrané vzorky dehtů museli být před vlastní analýzou upraveny. Všechny vzorky byly nejdříve přefiltrovány pomocí rychlofiltračních nálevek přes filtrační papír. Tím byly zbaveny pevných prachových částic. Postup úpravy vzorků na stanovení BTEX a n-alkanů byl stejný, se od stanovení PAH lišil. Látky obsažené v dehtu nebylo potřeba extrahovat, vzorky byly pouze přečištěny nebo zředěny.

3.4.1 Úprava vzorků na stanovení PAH

Na analýzu PAH musely být vzorky dehtů přečištěny přes kolonu se silikagelem. Na dno chromatografické kolony byl vložen smotek skelné vaty a za stálého poklepávání o dřevěnou desku byl nasypán 10 cm sloupec aktivovaného silikagelu. 1 ml dehtu byl smíchán s půl lžičkou silikagelu, bylo přidáno 2,5 µl vnitřního standardu a pod proudem dusíku byl ze vzorku odpařen aceton. Vzorek dehtu nasorbovaný na silikagelu byl přidán na vrch sloupce chromatografické kolony. Na eluci bylo použito 10 ml hexanu (nebyl dále zpracován) a 50 ml směsi hexan:DCM v poměru 1:1. K 50 ml eluátu bylo přidáno 100 µl undekanu, eluát byl odpařen na rotační vakuové odparce a zahuštěn pod proudem dusíku (undekan se neodpařil). Vzorek byl doplněn isooktanem na objem, který uvádí Tab. 10. Z takto připravených vzorků byl odebrán 1 ml vzorku do vialky. Z důvodu vysoké koncentrace PAH v dehtu byly přečištěné vzorky dehtů následně ředěny desetkrát. U každého vzorku dehtu byl tento postup zopakován třikrát.

Tab. 10: Ředění vzorků dehtu pro GC-MS

dehet	V (ml)	dehet	V (ml)	dehet	V (ml)
1	1,2,3	5	5	9	5
2	1	6	3	10	3
3	3	7	3	11	5
4	5	8	3		

3.4.2 Úprava vzorků na stanovení BTEX a n-alkanů

Vzorky dehtů byly kvůli vysoké koncentraci látek zředěny acetonem do vialek. Ředění dehtů znázorňuje Tab. 11. Vysoký obsah látek se posuzoval podle zbarvení dehtu, tmavěhnědé až černé dehty byly zředěny více než dehty světlejší. Takto naředěné vzorky dehtů byly proměřeny metodou GC-FID.

Tab. 11: Ředění vzorků dehtu pro GC-FID

dehet	V _{dehet} (μl)	V _{acetone} (μl)	dehet	V _{dehet} (μl)	V _{acetone} (μl)
1	500	500	7	500	500
2	500	500	8	500	500
3	500	500	9	300	700
4	300	700	10	500	500
5	500	500	11	300	700
6	500	500			

3.5 Analýza přečištěných vzorků

Přečištěné vzorky dehtu byly analyzovány pomocí plynové chromatografie, PAH s hmotnostním detektorem, BTEX a n-alkany s plamenově ionizačním detektorem.

3.5.1 GC-MS

Při stanovení PAH byly nastaveny tyto parametry pro plynový chromatograf a pro hmotnostní detektor:

GC metoda

kolona: Rxi-17 (30 m × 0,25 mm ID; 0,25 μm)

- nástřík 1 μl, 290°C, bez děliče toku
- nosný plyn He s průtokem 1,5 ml·min⁻¹
- teplotní program
 - počáteční teplota 80°C, konstantní 1 min
 - rychlostí 60°C·min⁻¹ do 200°C, rychlostí 2°C·min⁻¹ do 220°C, konstantní 2 min
 - rychlostí 3°C·min⁻¹ do 265°C, konstantní 2 min

MS metoda

- solvent delay 150 s
- rychlost sběru dat: 5 sp·s⁻¹
- rozsah m/z 30-400
- teplota iontového zdroje 250°C
- napětí na detektoru 1950 V

3.5.1.1 Seznam sledovaných analytů

Ke vzorkům dehtů byl přidáván vnitřní standard deuterovaných PAH, který byl použitý pro kvantifikaci, jejich přehled uvádí Tab. 12. Tab. 13 uvádí sledované analyty, které byly použity pro kvantifikaci, hvězdičkou jsou označeny analyty použité pro identifikaci.

Tab. 12: Seznam deuterovaných PAH a jejich m/z

PAH	m/z
naftalen-D8	136
acenaften-D10	162
fenanthren-D10	188
chrysen-D12	240
perylene-D12	264

Tab. 13: Seznam analytů, které byly použity pro kvantifikaci nebo identifikaci a jejich m/z

PAH	m/z
indol	117
naftalen	128
isochinolin	129
chinolin	129
thianaften	134
2-methylnaftalen	142
1-methylnaftalen	142
acenaftylen	152
acenaften	153
bifenyl	154
1-ethylnaftalen	156
2-ethylnaftalen	156
1,4-dimethylnaftalen	156
1,7-dimethylnaftalen	156
1,8-dimethylnaftalen	156
2,3-dimethylnaftalen	156
2,6-dimethylnaftalen	156
fluoren	166
karbazol	167
dibenzofuran	168
2,3,5-trimethylnaftalen	170
anthracen	178
fenanthren	178
akridin	179
fenanthridin	179
dibenzothiofen	184
1-methylanthracen	192
2-methylanthracen	192
1-methylfenanthren	192
2-methylfenanthren	192
fluoranthren	202
pyrene	202
7H-benzo[c]fluoren*	216
cyklopenta[c,d]pyren*	226
benz[a]anthracen	228
chrysen	228
5-methylchrysen*	242
benzo[b]fluoranthren	252
benzo[j]fluoranthren*	252
benzo[k]fluoranthren	252
benzo[a]pyren	252
benzo[e]pyren	252
7,12-dimethylbenz[a]anthracen	256
perylene	252
3-methylcholanthren	268
indeno[1,2,3-c,d]pyren	276
benzo[g,h,i]perylene	276
dibenz[a,h]anthracen	278

3.5.2 GC-FID

Při stanovení BTEX byl použit plynový chromatograf a byly nastaveny tyto parametry:

kolona: SLB5MS (60 m × 0,25 mm ID; 0,5 μm)

- nosný plyn H₂ s průtokem 1,6 ml·min⁻¹
- splitovací průtok 50 ml·min⁻¹
- nástřik 1 μl
- teplota inletu 250 °C
- teplota detektoru 300 °C
- teplotní program
 - počáteční teplota 40 °C, rychlostí 5 °C·min⁻¹ do 150 °C, konstantní 5 min
 - rychlostí 30 °C·min⁻¹ do 300 °C, konstantní 1 min
- celková doba analýzy 28 min

Při stanovení n-alkanů byly nastaveny tyto parametry přístroje:

kolona: Rxi®-5Sil MS (28 m × 0,25 mm ID; 0,25 μm)

- nosný plyn H₂ s průtokem 1,3 ml·min⁻¹
- nástřik 1 μl
- teplota inletu 250 °C
- teplota detektoru 310 °C
- teplotní program
 - počáteční teplota 80 °C, rychlostí 15 °C·min⁻¹ do 310 °C, konstantní 8 min
- celková doba analýzy 23,33 min

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Optimalizace metod

4.1.1 GC-MS

Pro vlastní stanovení složení dehtu byla použita klasická 1D plynová chromatografie s hmotnostní detekcí (TOF). Metoda byla optimalizována pro separaci analytů pomocí standardu PAH 38 (viz. podmínky kapitola 3.5.1.). Tyto podmínky byly rovněž aplikovány jako úvodní podmínky pro optimalizaci analýzy ve dvojdimenzionální plynové chromatografii (2D GC, GC×GC) při použití semipolární kolony jako primární (Rxi 17).

V této práci byly také optimalizovány podmínky pro měření ve 2D GC. Touto metodou je možné, v porovnání s konvenční 1D GC, dosáhnout nejen lepší separace, ale také identifikace většího množství jednotlivých analytů. Pro tak komplexní vzorek, jakým dehet je, je použití této metody pro analýzu ideální. Při optimalizaci GC×GC metody byly použity dvě různé nastavení přístroje, které se lišily především v použité sestavě kolon (primární a sekundární). Na základě průběhu analýzy bylo nutné změnit i další parametry. Při prvním nastavení programu a uspořádání kolon (primární – semipolární, sekundární – mírně polární) byla většina píků dobře separována. K separaci však docházelo především v prostoru 1D, protože nebyla pozorována výrazně lepší separace na sekundární koloně (Obr. 15). Tento poznatek byl získán především při měření reálného vzorku. Lze se domnívat, že částečně to mohlo být způsobeno charakterem analytů, který jsou si podobné, a proto nedochází k tak výraznému posunu ve 2D. Na základě toho bylo možné použít modulační periodu 3 s. Z pozorovaných problematických dvojic (možnost koeluce) nedošlo k separaci píků fenantrenu a anthracenu (m/z 178), došlo však k separaci benzo[b]fluorantenu a benzo[k]fluorantenu (m/z 252) (viz. Obr. 13 a 14).

První nastavení GC×GC parametrů

primární kolona: Rxi-17 (25 m × 0,25 mm ID; 0,25 μ m)

sekundární kolona: Rxi-5Sil ms (1,22 m × 0,1 mm ID; 0,1 μ m)

- pulzní splitless, 40 psi po dobu 1 minuty
- průtok 1 ml·min⁻¹
- teplota nástřikového prostoru 290 °C
- napětí na detektoru 1950V
- teplotní program termostatu

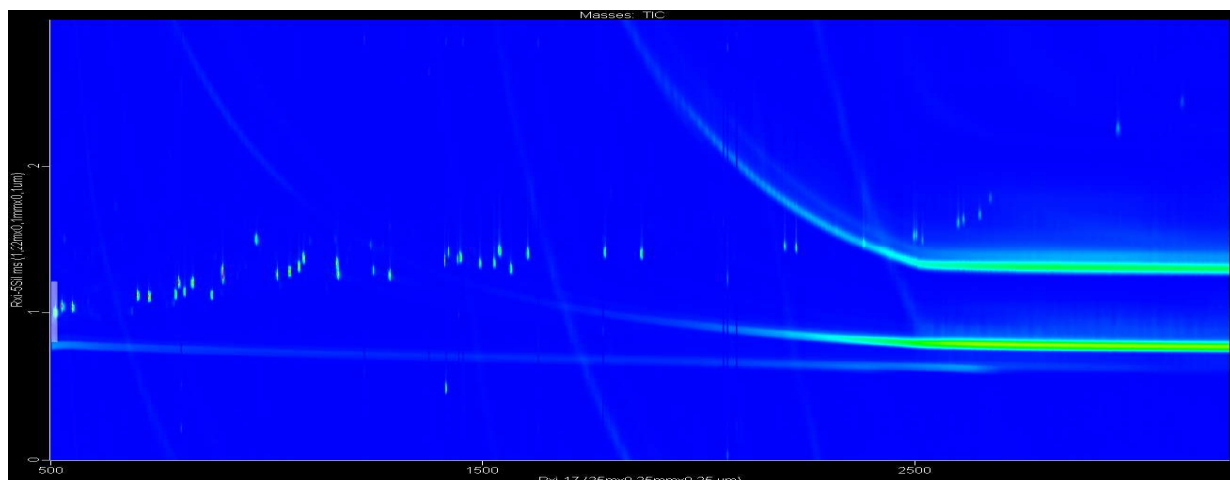
primární kolona:

- počáteční teplota 70 °C, konstantní 1 min
- rychlostí 10 °C·min⁻¹ do 160 °C
- rychlostí 5 °C·min⁻¹ do 320 °C, konstatní 12 min

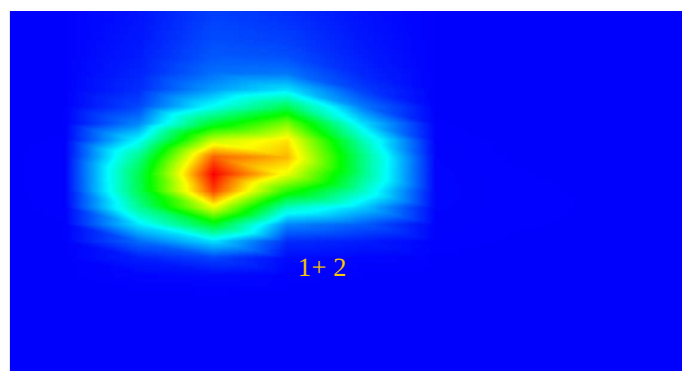
sekundární kolona:

- počáteční teplota 75 °C, konstantní 1 min
- rychlostí 10 °C·min⁻¹ do 165 °C
- rychlostí 5 °C·min⁻¹ do 325 °C, konstatní 12 min

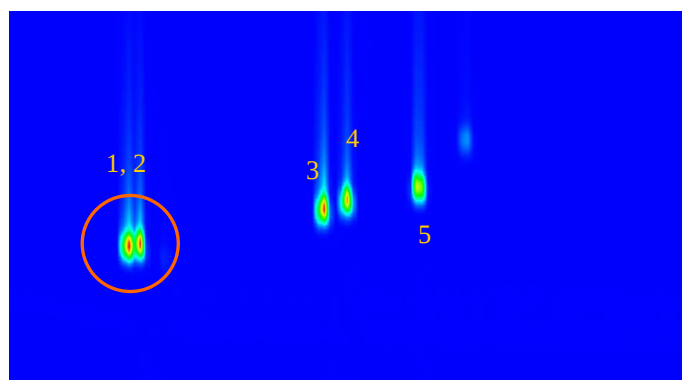
- modulátor
 - teplota + 10 °C
 - modulační perioda 3 s
 - horký pulz 0,4 s
 - studený pulz 1,1



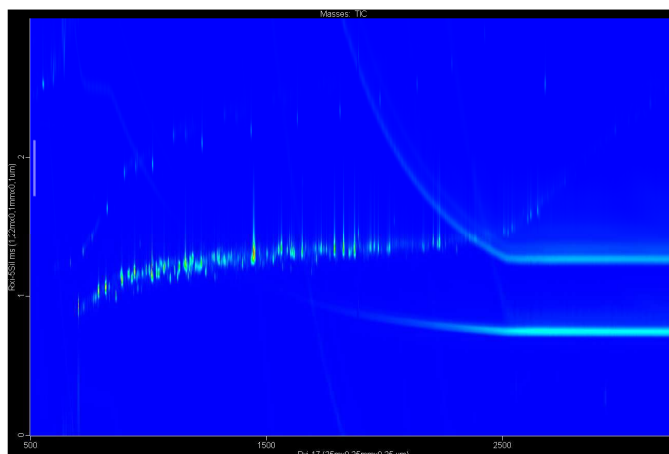
Obr. 12: Chromatogram PAH standardu 38, 1 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, první nastavení



Obr. 13: Koeluze fenanthrenu (1) a anhracenu (2) (m/z 178)



Obr. 14: Separace píků na m/z 252, benzo[b]fluoranten (1), benzo[k]fluoranten (2), benzo[e]pyren (3), benzo[a]pyren (4), perylen (5)



Obrázek 15: Chromatogram vzorku dehtu TIC, dehet D4

Při druhém nastavení byla jako primární kolona použita kolona mírně polární, jako sekundární kolona středně polární, modulační perioda byla změněna na 4 s a rovněž byl upraven teplotní program. Nová volba těchto parametrů měla za následek to, že chromatogram byl lépe rozprostřen v celém prostoru, což znamená, že došlo k lepší separaci na sekundární koloně. U analytů s vyšší molekulovou hmotností docházelo ke koeluci na primární koloně. V tomto uspořádání došlo sice k separaci fenanthrenu a anthracenu (m/z 178), avšak nedošlo k separaci benzo[b]fluorantenu a benzo[k]fluorantenu (m/z 252) (Obr. 16 a 17).

Druhé nastavení GC×GC parametrů

primární kolona: Rxi-5Sil ms (25 m × 0,25 mm ID; 0,25 μm)

sekundární kolona: BPX 50 (1,33 m × 0,1 mm ID; 0,1 μm)

- splitless, průtok $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$
- teplota nástřikového prostoru 290°C
- napětí na detektoru 1950V
- teplotní program termostatu:

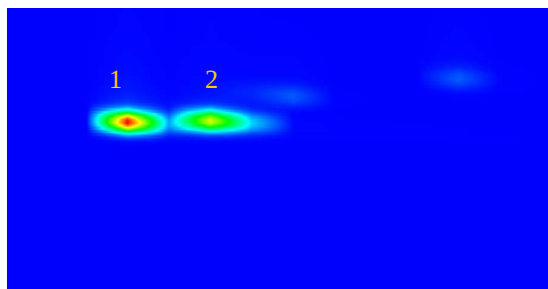
primární kolona:

- počáteční teplota 50°C , konstantní 1 min
- rychlostí $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ do 220°C
- rychlostí $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ do 320°C , konstatní 6 min

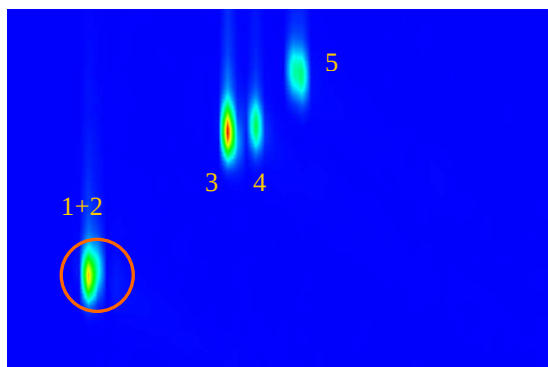
sekundární kolona:

- počáteční teplota 70°C , konstantní 1 min
- rychlostí $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ do 240°C
- rychlostí $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ do 340°C , konstatní 6 min

- modulátor
 - teplota + 30°C
 - modulační perioda 4 s
 - horký pulz 0,8 s
 - studený pulz 1,2

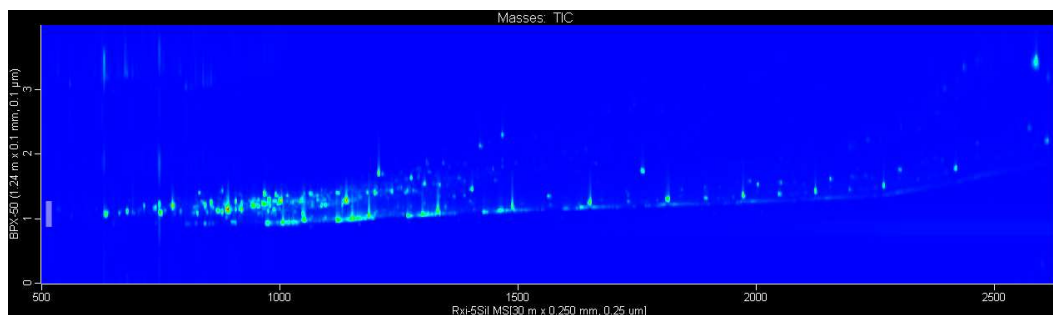


Obr. 16: Separace fenanthrenu (1) a anthracenu (2) (m/z 178)

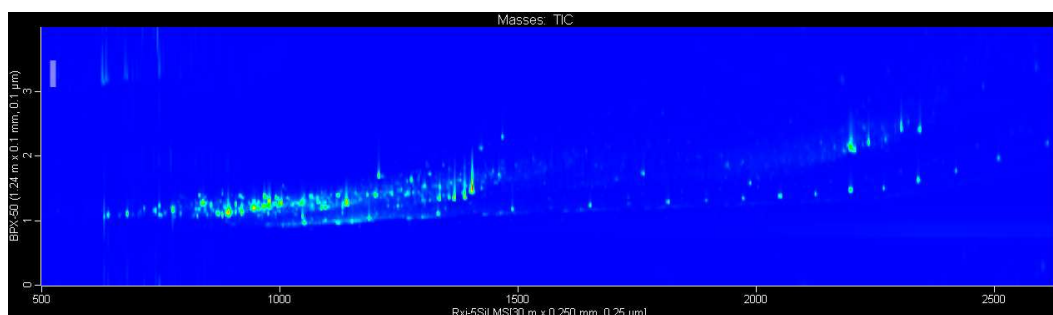


Obr. 17: Separace píků na m/z 252; benzo[b]fluoranthenu (1), benzo[k]fluoranthenu (2), benzo[e]pyren (3), benzo[a]pyren (4), perylen (5)

Pro přečištění vzorků dehtu byly použity dvě rozdílné směsi rozpouštědel. Na eluci byla použita směs hexan:diethylether (95:5) a hexan:DCM (80:20). Vhodnější byla směs hexan:DCM, která se používá na eluci PAH při přečišťování i extrakci PAH z různých druhů matic.

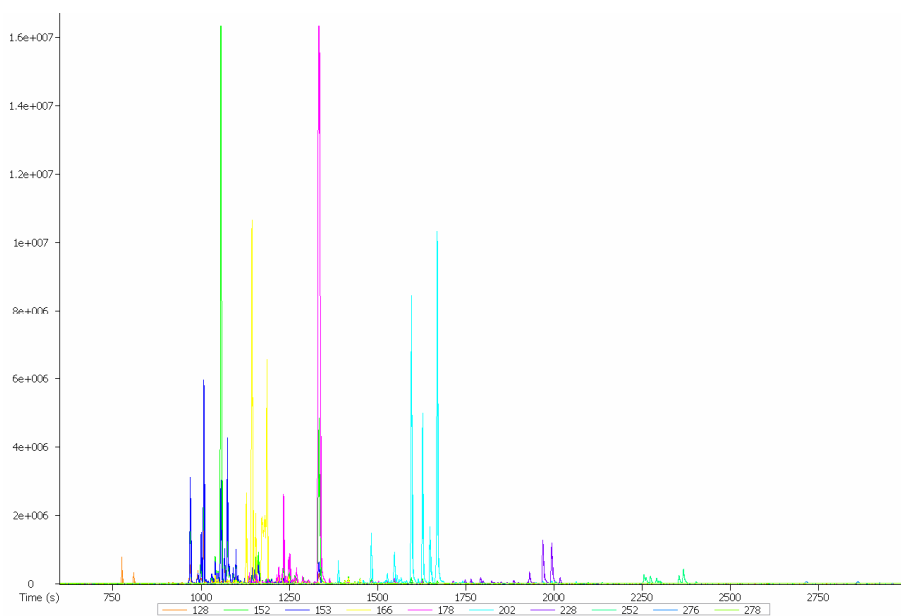


Obrázek 18: Chromatogram vzorku dehtu, eluce hexan:diethylether (95:5), analýza 46 min



Obrázek 19: Chromatogram vzorku dehtu, eluce hexan:DCM (80:20), analýza 46 min

Pro analýzu 1D GC byly při optimalizaci přečišťování vzorku dehtu na silikagelové koloně zachycovány frakce po 10 ml. Nejprve bylo na eluci použito 10 ml hexanu, následně potom směs hexan:DCM (1:1). Šest získaných frakcí bylo proměřeno výše specifikovanou metodou 1D GC a bylo prokázáno, že první frakce neobsahuje PAH; nejvíce sledovaných analytů bylo obsaženo ve frakci 2 a 3. Na přečištění vzorků dehtu se používalo 10 ml hexanu, který se již neanalyzoval a 50 ml směsi hexan:DCM (1:1).

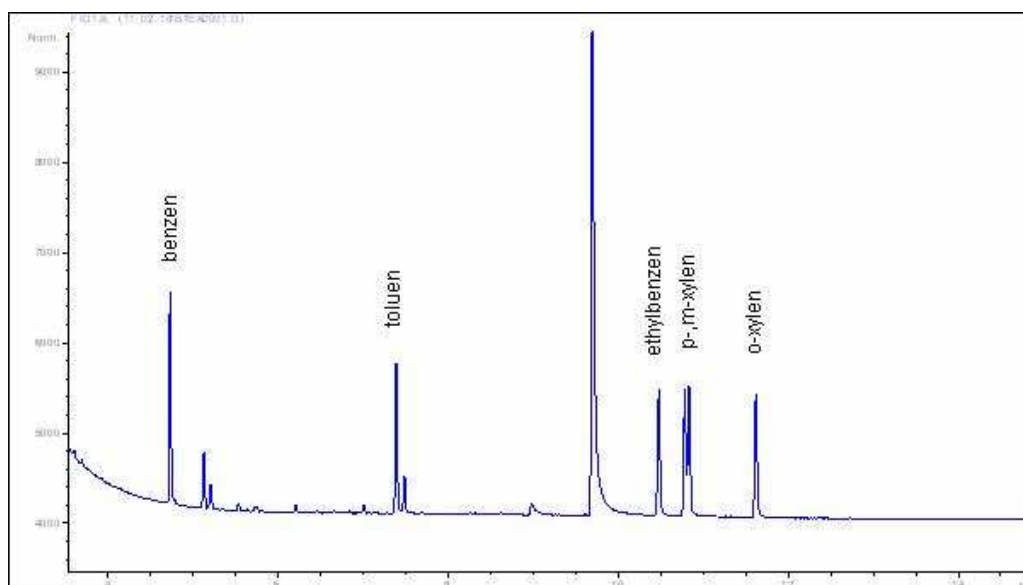


Obr. 20: Chromatogram druhé frakce se zobrazenými hmotami 16 EPA PAH

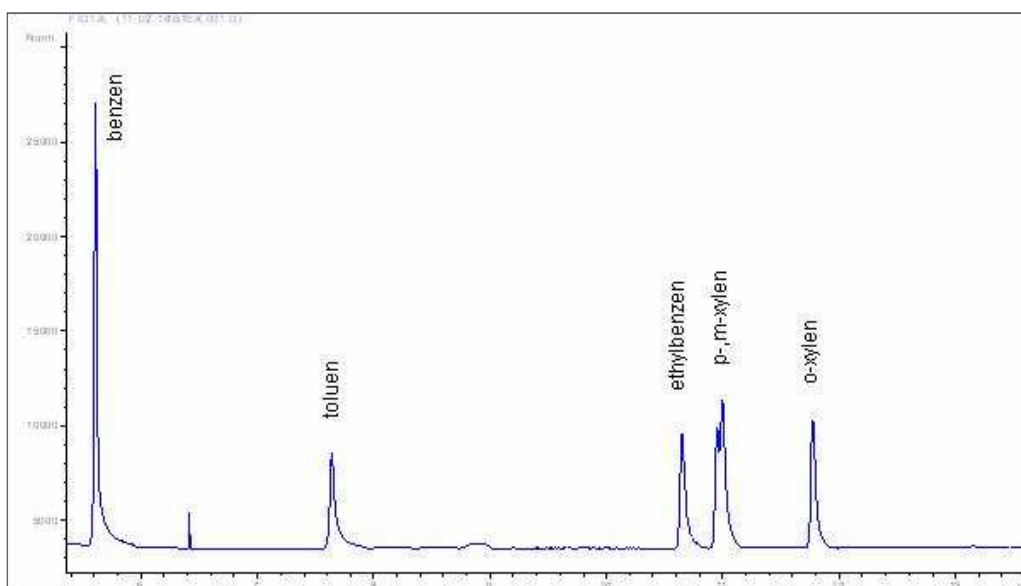
4.1.2 GC-FID

4.1.2.1 Dávkování vzorku

Pomocí standardu BTEX o koncentraci $10 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ bylo optimalizováno dávkování vzorku. Standard byl proměřen s děličem toku (split) a bez děliče toku (splitless). Píky v chromatogramu jednotlivých látek by měly být vysoké a úzké, což v tomto případě lépe splňovalo dávkování ve splitu, tj. s děličem toku.



Obr. 21: Chromatogram BTEX, $10 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, split



Obr. 22: Chromatogram BTEX, $10 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, splitless

4.1.2.2 Teplotní program

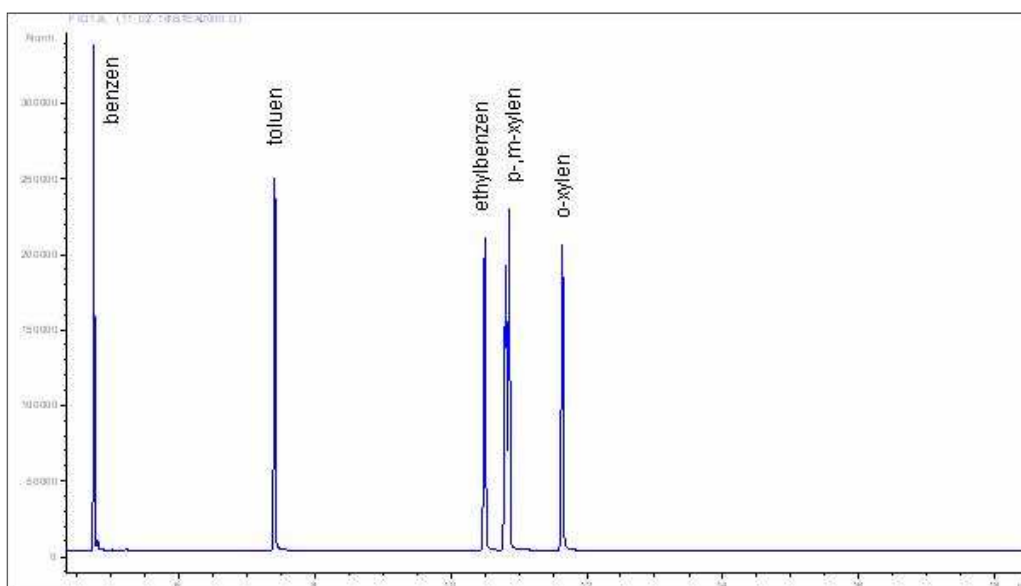
Dále byl optimalizován teplotní program metody. Standard BTEX o koncentraci $1000 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ a také vzorky dehtu byly analyzovány za různých podmínek uvedených níže. Vhodnější pro analýzu byl druhý teplotní program a všechny vzorky byly potom změřeny touto metodou. Při měření reálných vzorků však bylo nutné dosáhnout vyšší teploty, aby došlo k eluci všech látek (i jiných než BTEX).

První teplotní program:

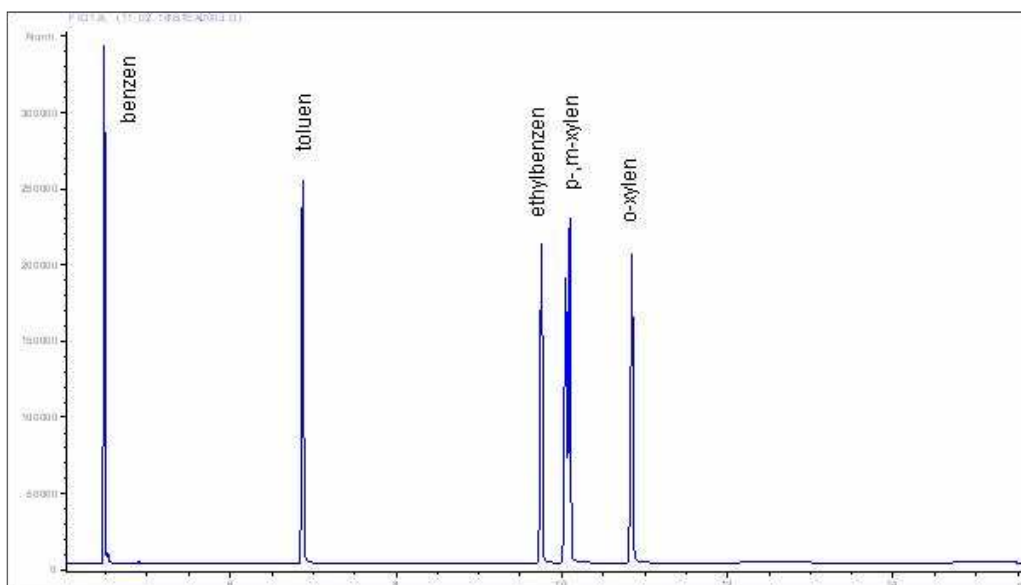
- rychlostí $5 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ do $125 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a potom rychlostí $15 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ do $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Druhý teplotní program:

- rychlostí $5 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ do $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$, konst. 5 min; rychlostí $30 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ do $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, konst. 1 min



Obr. 23: Chromatogram BTEX, $1000 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, split, první teplotní program



Obr. 24: Chromatogram BTEX, $1000 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, split, druhý teplotní program

4.1.2.3 Ředění

Z důvodu vysoké koncentrace látek obsažených ve vzorcích dehtu byly vzorky naředěny. Byl vybrán jeden světlý (dehet 10) a jeden tmavý (dehet 1) vzorek dehtu. Do vialek bylo odebráno 100, 300 a 500 μl dehtu a doplněno acetonem na objem 1ml. Zředěné vzorky byly proměřeny s děličem toku, a to při změněném teplotním programu. Vzorky světlejších dehtů (1, 2, 3, 5, 6, 7, 8 a 10) byly ředěny dvakrát, ze vzorků tmavších dehtů (4, 9 a 11) bylo odebráno pouze 300 μl a vzorek byl doplněn na objem 1 ml.

4.2 Kalibrace

4.2.1 PAH

Připravené kalibrační roztoky deuterovaných PAH a sledovaných PAH byly analyzovány optimalizovanou metodou 1D GC. Byly sestaveny kalibrační křivky, a to jako závislost plochy píku na koncentraci. Některé analyty, a to 7H-benzo[c]fluoren, cyklopenta[c,d]pyren, 5-methylchrysen a benzo[j]fluoranthren byly pouze identifikovány, nikoliv kvantifikovány. Analyty 2-methylphenanthren a 2-methylantracen byly kvantifikovány jako suma těchto dvou analytů, protože nedošlo k jejich separaci. Pro určení elučního pořadí substituovaných PAH, které jsou jen polohovými izomery a mají tudíž stejné MS spektrum, byly použity retenční indexy těchto látek prezentované v literatuře [61].

Tab. 14: Hodnoty směrnice, úseku a korelačních koeficientů pro D-PAH

PAH	směrnice	úsek	korelační koeficient
naftalen-D8	10648800	204684	0,9999
acenaften-D10	4836260	13009	1,0000
fenanthren-D10	6538350	-294652	0,9999
chrysen-D12	2650760	-276033	0,9996
perylene-D12	1878920	-198150	0,9995

Tab. 15: Hodnoty směrnice, úseku a korelačních koeficientů pro kvantifikované PAH

PAH	směrnice	úsek	korelační koeficient
naftalen	14624300	4621	0,9999
thianaften	12809900	-79903	0,9999
isochinolin	8085530	-217984	0,9999
2-methylnaftalen	8081260	-16972	0,9999
chinolin	7842290	-290749	0,9999
1-methylnaftalen	7649270	-29004	0,9999
indol	7464550	-344375	0,9999
2-ethylnaftalen	4496570	-204489	0,9999
bifenyl	8736720	169889	0,9998
1-ethylnaftalen	13221700	-240556	1,0000
2,6-dimethylnaftalen	5462240	-15831	0,9999
1,7-dimethylnaftalen	8483980	-40512	0,9999
2,3-dimethylnaftalen	7642190	-220072	1,0000
1,4-dimethylnaftalen	7244770	-21417	1,0000
1,8-dimethylnaftalen	7698020	-94926	1,0000
acenaftylen	10864700	-370159	0,9999
acenaften	7716670	-246862	0,9999
dibenzofuran	10521200	-331316	0,9999
2,3,5-trimethylnaftalen	5201510	-259423	0,9999
fluoren	6974100	-353859	0,9999
dibenzothiofen	9717930	-427844	0,9999
fenanthren	9061420	-755251	0,9998
anthracen	8888250	-552970	0,9998
acridin	4955400	-521084	0,9996
fenantridin	6140090	-618306	0,9997
2-methylfenanthren + 2-methylanthracen	8502900	-693858	1,0000
carbazol	7090300	-680117	0,9997
1-methylfenanthren	5366120	-450982	0,9997
1-methylanthracen	8883960	-979160	0,9994
fluoranthren	6794530	-534299	0,9998
pyren	7272550	-640971	0,9998
benz[a]anthracen	3780510	-442165	0,9997
chrysen	4724870	-559804	0,9996
benzo[b]fluoranthren	3079830	-474884	0,9992
benzo[k]fluoranthren	4259820	-353276	0,9998
7,12-dimethylbenz[a]anthracen	332199	-41492	0,9997
benzo[e]pyren	3744000	-483328	0,9992
benzo[a]pyren	3593560	-405803	0,9994
perylene	3573930	-466347	0,9994
3-methylcholanthren	960249	-427785	0,9997
indeno[1,2,3-c,d]pyren	3561450	-546874	0,9991
dibenz[a,h]anthracen	2361300	-451005	0,9981
benzo[g,h,i]perylene	3187470	-489456	0,9992

4.2.2 BTEX

Pro tato měření byly kalibrační roztoky připravené ze standardu BTEX; množství BTEX bylo zjišťováno optimalizovanou metodou GC-FID. Byly sestrojeny kalibrační křivky, a to jako závislost plochy píku na koncentraci analytu.

Tab. 16: Hodnoty směrnice, úseku a korelačních koeficientů pro BTEX

BTEX	směrnice	úsek	korelační koeficient
benzen	450,1	639,2	0,9999
toluen	459,2	235,4	1,0000
ethylbenzen	450,2	244,6	0,9999
p-xylen	461,1	-396,9	0,9999
m-xylen	441,1	102,8	0,9999
o-xylen	453,6	301,0	0,9999

4.2.3 n-alkany

Pro tato měření byly kalibrační roztoky připravené ze standardu DRO&ORO C10-C32; pro stanovení n-alkanů byla použita optimalizovaná metoda GC-FID. Byly sestrojeny kalibrační křivky, a to jako závislost plochy píku na koncentraci analytu.

Tab. 17: Hodnoty směrnice, úseku a korelačních koeficientů pro n-alkany

n-alkany	směrnice	úsek	korelační koeficient
dekan (C10)	59,979	22,925	0,9991
undekan (C11)	59,417	16,346	0,9996
dodekan (C12)	55,508	21,814	0,9983
tridekan (C13)	54,842	34,053	0,9994
tetradekan (C14)	54,034	29,166	0,9983
pentadekan (C15)	54,415	32,398	0,9979
hexadekan (C16)	58,260	63,113	0,9950
heptadekan (C17)	60,256	61,993	0,9944
oktadekan (C18)	63,864	85,717	0,9929
nonadekan (C19)	70,028	88,167	0,9945
eikosan (C20)	76,629	89,860	0,9946
heneikosan (C21)	87,466	91,087	0,9956
dokosan (C22)	96,824	103,280	0,9949
trikosan (C23)	110,437	141,380	0,9947
tetrakosan (C24)	123,092	92,623	0,9979
pentakosan (C25)	139,926	118,006	0,9975
hexakosan (C26)	158,346	85,171	0,9989
heptakosan (C27)	169,696	71,553	0,9989
oktakosan (C28)	184,858	70,346	0,9993
nonakosan (C29)	202,525	43,646	0,9994
triakontan (C30)	202,871	273,702	0,9947
hentriakontan (C31)	199,551	584,243	0,9953
dotriakontan (C32)	199,565	490,026	0,9951

4.3 Limit detekce a limit kvantifikace

Pro všechny kvantifikované PAH, analyty BTEX a n-alkany byl vypočten limit detekce (limit of detection, LOD) a limit kvantifikace (limit of quantification, LOQ). LOD a LOQ jsou dva nezbytné základní parametry charakterizující analytickou metodu.

Mez detekce je definována jako nejmenší množství analytu ve vzorku, které může být detekováno, nikoliv však stanoveno jako exaktní hodnota. Odpovídá koncentraci, pro kterou je analytický signál statisticky významně odlišný od šumu; je vyjádřen jako trojnásobek šumu základní linie.

Výpočet:
$$\text{LOD} = 3 \cdot \frac{h_s}{h_p} \cdot c_p$$

Mez stanovitelnosti je definována jako nejnižší koncentrace analytu, která může být stanovena jako exaktní hodnota se stanovenou přesností. Odpovídá koncentraci, při které je přesnost stanovení taková, že dovoluje kvantitativní vyhodnocení a vyjadřuje se jako desetinásobek šumu základní linie.

Výpočet:
$$\text{LOQ} = 10 \cdot \frac{h_s}{h_p} \cdot c_p$$

h_s – výška šumu

h_p – výška píku kalibračního bodu s nejnižší koncentrací

c_p – koncentrace nejnižšího kalibračního bodu

Výška šumu byla odečtena na 10 místech chromatogramu a průměr z těchto hodnot byl dosazen do vzorce jako h_s .

Příklad výpočtu LOD a LOQ pro toluen:

$$\text{LOD} = 3 \cdot \frac{h_s}{h_p} \cdot c_p = 3 \cdot \frac{32,3}{150,4} \cdot 0,5$$

$$\text{LOD} = 0,322 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$$

$$\text{LOQ} = 10 \cdot \frac{h_s}{h_p} \cdot c_p = 10 \cdot \frac{32,3}{150,4} \cdot 0,5$$

$$\text{LOQ} = 1,070 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$$

Hodnoty LOD a LOQ prezentované v Tab. 18-20 udávají vypočtené limity detekce a limity kvantifikace metody plynové chromatografie (v $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ acetonu). Přepočet na m^3 plynu závisí na celkovém objemu absorpčního roztoku a také na objemu vzorku plynu. LOD a LOQ nebylo možné přepočítat na m^3 plynu, protože vzorky dehtů měli rozdílné objemy absorpčních roztoků a rozdílné objemy vzorku plynu.

Tab. 18: LOD a LOQ všech kvantifikovaných PAH

PAH	LOD [ng·ml ⁻¹]	LOQ [ng·ml ⁻¹]
naftalen	0,237	0,790
thianaften	0,243	0,810
isochinolin	0,931	3,100
2-methylnaftalen	0,321	1,070
chinolin	2,330	7,750
1-methylnaftalen	0,319	1,060
indol	1,410	4,690
2-ethylnaftalen	0,523	1,740
bifenyl	0,395	1,320
1-ethylnaftalen	0,332	1,110
2,6-dimethylnaftalen	0,582	1,940
1,7-dimethylnaftalen	0,304	1,013
2,3-dimethylnaftalen	0,418	1,390
1,4-dimethylnaftalen	0,347	1,116
1,8-dimethylnaftalen	0,372	1,240
acenaftylen	0,569	1,900
acenaften	0,614	2,050
dibenzofuran	0,559	1,870
2,3,5-trimethylnaftalen	0,843	2,810
fluoren	1,120	3,720
dibenzothiofen	1,030	3,430
fenanthren	1,030	3,430
anthracen	1,240	4,130
acridin	4,710	15,690
fenantridin	4,200	14,000
2-methylfenanthren + 2-methylanthracen	2,340	7,990
carbazol	3,420	11,380
1-methylfenanthren	3,120	10,400
1-methylanthracen	2,990	9,980
fluoranthren	2,860	9,550
pyren	2,680	8,950
benz[a]anthracen	10,490	34,970
chrysen	9,460	31,540
benzo[b]fluoranthren	11,760	39,200
benzo[k]fluoranthren	7,920	26,390
7,12-dimethylbenz[a]anthracen	48,730	162,450
benzo[e]pyren	9,250	30,840
benzo[a]pyren	18,360	61,200
perylene	13,750	45,830
3-methylcholanthren	183,880	612,950
indeno[1,2,3-cd]pyren	36,780	122,590
dibenz[a,h]anthracen	60,090	200,290
benzo[ghi]perylene	19,930	66,420

Tab. 19: LOD a LOQ sloučenin BTEX

BTEX	LOD [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	LOQ [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]
benzen	0,128	0,428
toluen	0,322	1,070
ethylbenzen	0,453	1,510
p-xylen	0,374	1,250
m-xylen	0,409	1,360
o-xylen	0,443	1,480

Tab. 20: LOD a LOQ n-alkanů

n-alkan	LOD [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	LOQ [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]
dekan (C10)	0,699	2,330
undekan (C11)	0,697	2,320
dodekan (C12)	1,210	3,410
tridekan (C13)	1,110	3,720
tetradekan (C14)	1,130	3,770
pentadekan (C15)	1,290	4,290
hexadekan (C16)	1,130	3,780
heptadekan (C17)	0,810	2,700
oktadekan (C18)	0,659	2,200
nonadekan (C19)	0,554	1,850
ikosan (C20)	0,498	1,660
heneikosan (C21)	0,377	1,260
dokosan (C22)	0,365	1,220
trikosan (C23)	0,301	1,000
tetrakosan (C24)	0,279	0,930
pentakosan (C25)	0,244	0,812
hexakosan (C26)	0,240	0,800
heptakosan (C27)	0,268	0,893
oktakosan (C28)	0,275	0,917
nonakosan (C29)	0,297	0,991
triakontan (C30)	0,240	0,799
hentriakontan (C31)	0,173	0,578
dotriakontan (C32)	0,225	0,751

4.4 Výsledky stanovení organických látek ve vzorcích dehtu

4.4.1 PAH

Vzorky dehtu byly přečištěny a analyzovány celkem třikrát. Byly získány plochy sledovaných analytů a z rovnice regrese byly stanoveny koncentrace analytů. Tyto koncentrace byly přepočteny pomocí využití vnitřního standardu a jejich průměr byl přepočten na m^3 plynu.

Přepočet na m^3 plynu:
$$W = C \cdot \frac{V_{\text{acetone}}}{V_{\text{plyn}}}$$

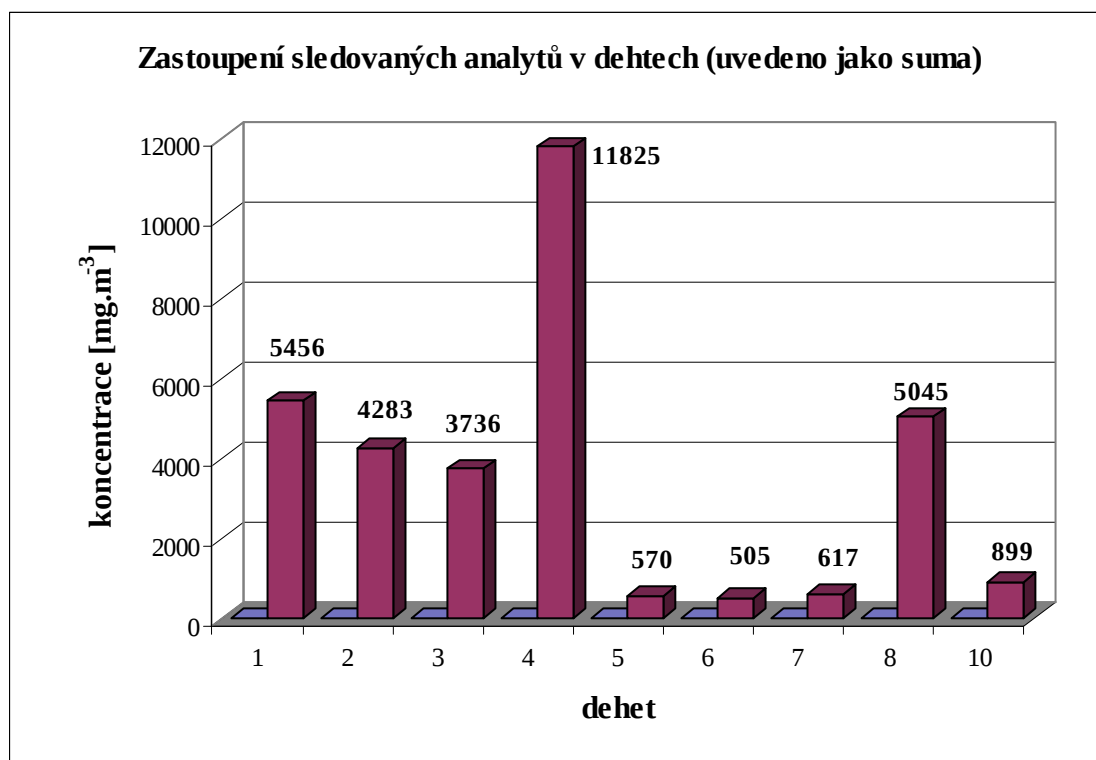
W – hmotnostní koncentrace analytu v plynu [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]

C – koncentrace analytu a absorpčním roztoku [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]

V_{aceton} – celkový objem absorpčního roztoku [ml]

V_{plyn} – objem vzorku plynu [l]

Koncentrace zjištěné ve vzorcích dehtu 9 a 11 nebyly přepočítány na m^3 plynu, protože se jednalo o proplach hadiček, nikoliv o odběr vzorku dehtu. Celkové množství zjištěných analytů jsou uvedeny v přílohách 9–19. Následující tabulky a grafy shrnují získané výsledky stanovení PAH v 11 vzorcích dehtu, odebraných během dvou dnů, a to při různých podmínkách zplyňování biomasy. Nejvíce sledovaných analytů bylo prokázáno ve vzorku dehtu 4, který byl součástí jednoho neslitého vzorku. Vzorek byl odebírán před dolomitickým filtrem, a proto obsahuje podstatně vyšší koncentrace, než vzorky 2 a 4 odebrané za filtrem. Vzorek 4 představoval první nádobu odběru. V této nádobě byla zachycena největší část analytů, v porovnání s ostatními nádobami (vzorek 5–7). Nejméně analytů bylo detekováno ve vzorku 10, což je vzorek, který byl odebrán při zplyňování biomasy s přidavkem vodní páry.

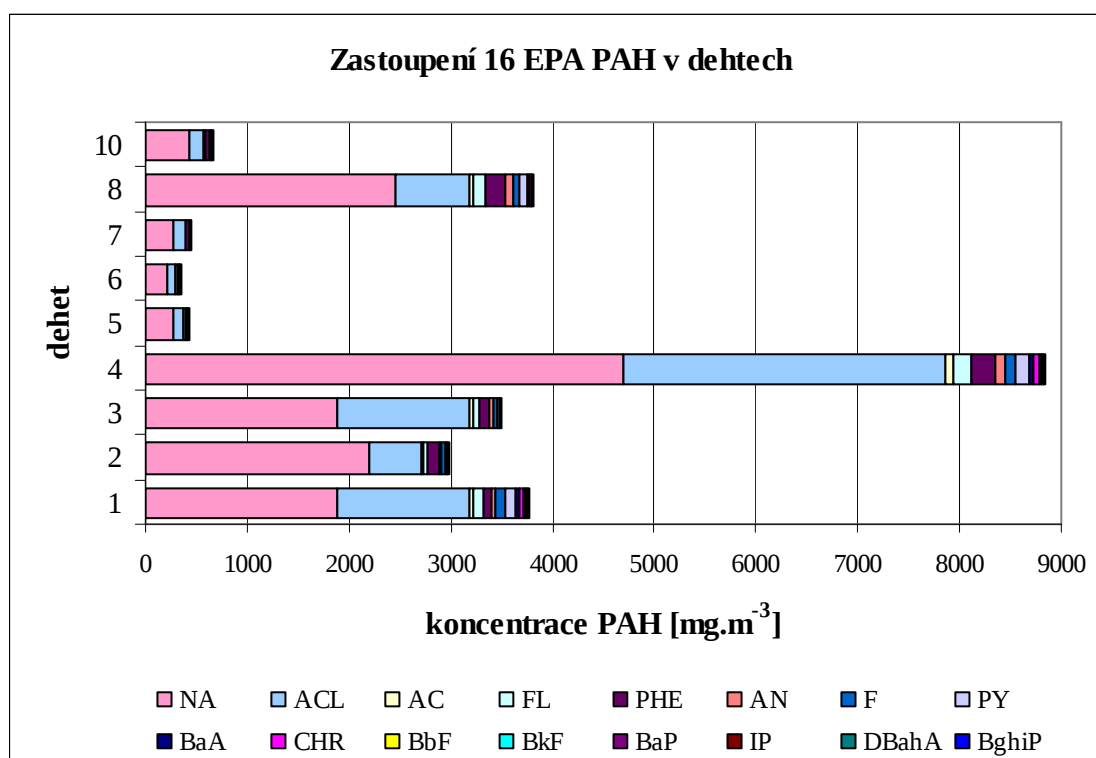


Graf 1: Koncentrace analytů v jednotlivých vzorcích dehtu

Standard PAH 38 obsahoval 16 EPA PAH, které jsou zjišťovanými polutanty nejen v ovzduší, ale rovněž ve všech složkách životního prostředí. Ve vzorcích dehtu se vyskytovalo téměř všech 16 analytů, s výjimkou dibenzo[a,h]anthracenu. Indeno[1,2,3-cd]pyren se vyskytoval pouze u jednoho vzorku, konkrétně u vzorku 5. Nejvíce zastoupen byl naftalen a acenaftylen. V legendě grafu jsou použité značky jednotlivých PAH, které jsou pro ujasnění dále vysvětleny.

NA naftalen
 ACL acenaftylen
 AC acenaften
 FL fluoren
 PHE fenantren
 AN anthracen
 F fluoren
 PY pyren

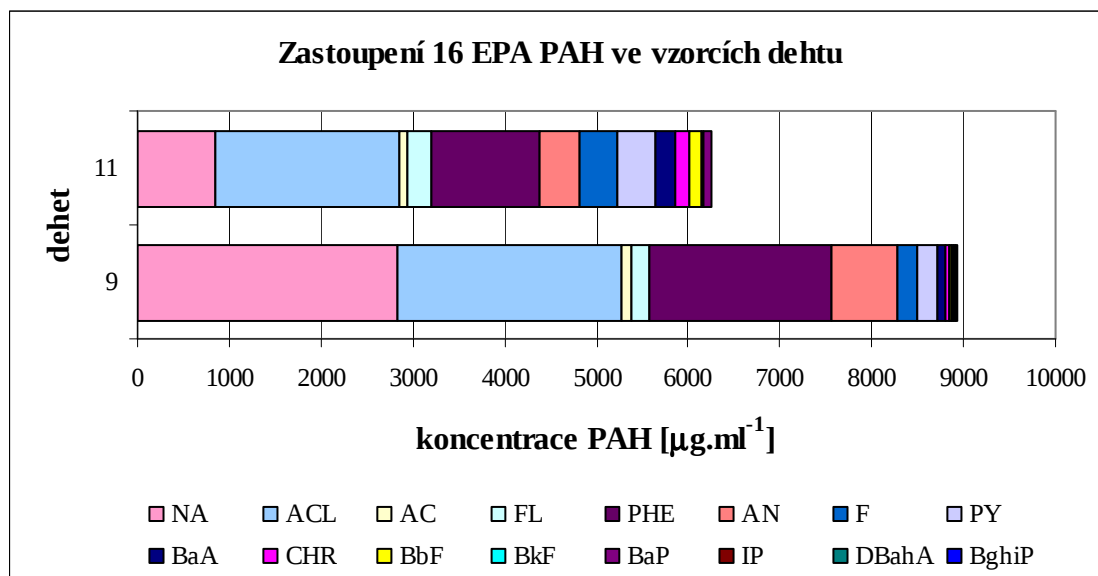
BaA benz[a]anthracen
 CHR chrysen
 BbF benzo[b]fluoranthen
 BkF benzo[k]fluoranthen
 BaP benzo[a]pyren
 IP indeno[1,2,3-cd]pyren
 DbahA dibenz[a,h]anthracen
 BghiP benzo[ghi]perylene



Graf 2: Koncentrace EPA PAH ve vzorcích 1-8 a 10

Nejvyšší koncentrace EPA PAH obsahoval vzorek 4, kromě indeno[1,2,3-cd]pyrenu a dibenzo[a,h]anthracenu v něm byly identifikovány všechny ostatní analyty.

U vzorků označených jako hadička se nejednalo o odběr dehtu, šlo pouze o proplach teflonové hadičky před vlastním odběrem. Obě hadičky obsahovaly vysoké koncentrace 16 EPA PAH, a to vzorek 9 až 8924 mg·m⁻³ a vzorek 11 obsahoval 6261 mg·m⁻³.

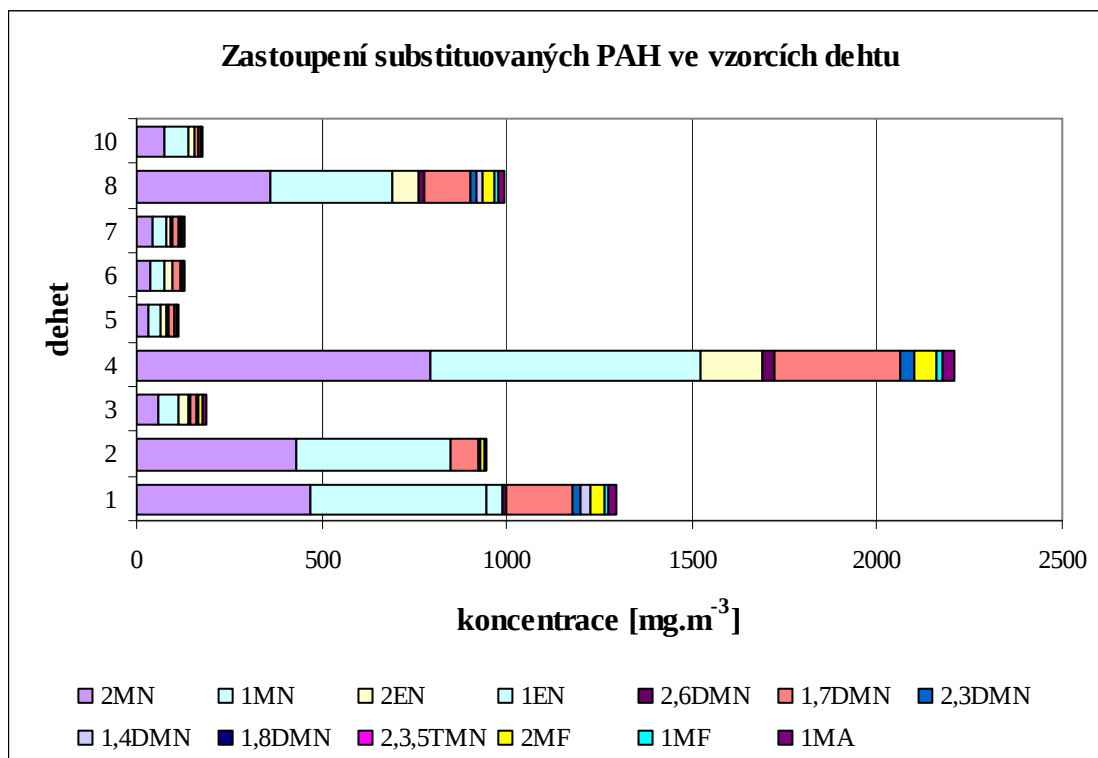


Graf 3: Koncentrace EPA PAH ve vzorcích 9 a 11

Přítomnost dalších látek v dehtu je znázorněna v následujících grafech (Graf 4 a 5), které jsou sestaveny pro substituované PAH. Legenda opět obsahuje zkratky s vysvětlením.

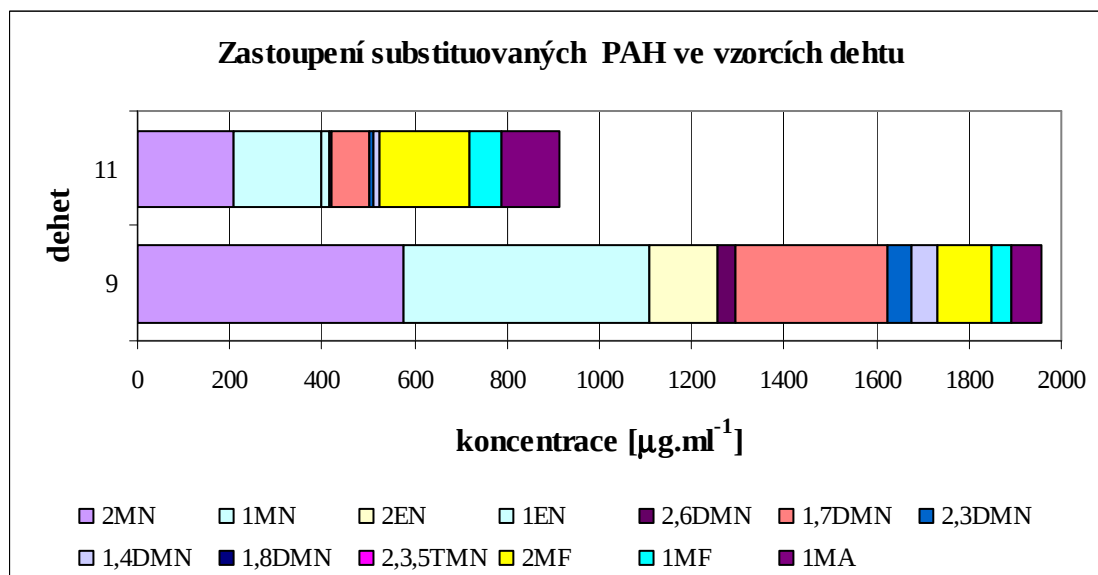
2MN	2-methylnaftalen	1,4DMN	1,4-dimethylnaftalen
1MN	1-methylnaftalen	1,8DMN	1,8-dimethylnaftalen
2EN	2-ethylnaftalen	2,3,5TMN	2,3,5-trimethylnaftalen
1EN	1-ethylnaftalen	2MF	2-methylfenanthren
2,6DMN	2,6-dimethylnaftalen	1MF	1-methylfenanthren
1,7DMN	1,7-dimethylnaftalen	1MA	1-methylantracen
2,3DMN	2,3-dimethylnaftalen		

Nejvyšší koncentrace methylovaných a ethylovaných naftalenů a fenanthrenů obsahoval vzorek dehtu 4, vysoké koncentrace však byly stanoveny i v dehtech 1 a 8, které byly odebrány před dolomitickým filtrem. Největší zastoupení substituovaných PAH představuje 2-methylnaftalen a 1-methylnaftalen. Ostatní substituované PAH se vyskytovali v nižších koncentracích.



Graf 4: Koncentrace substituovaných PAH ve vzorcích 1-8 a 10

Ve vzorcích 9 a 11 byly nejvíc zastoupeny 2-methylnaftalen a 1-methylnaftalen, v dehtu 9 potom 1,7-dimethylnaftalen a ve vzorku 11 to byl 2-methylfenanthren.



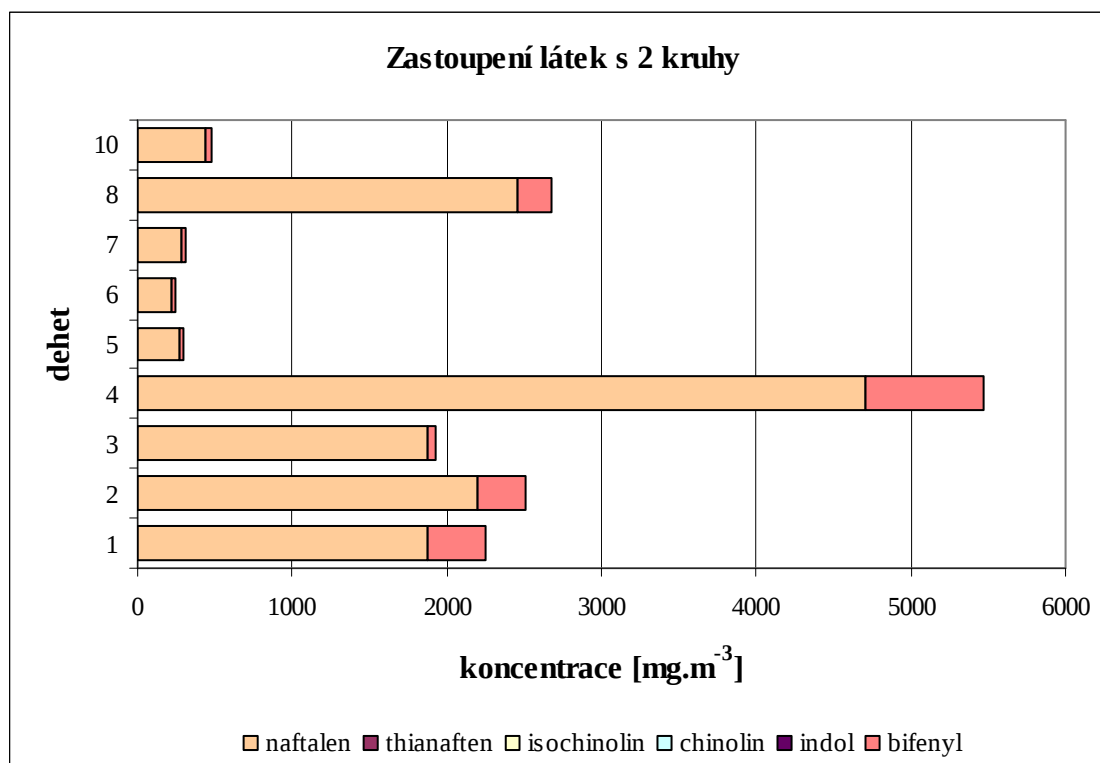
Graf 5: Koncentrace substituovaných PAH ve vzorcích 9 a 11

Vzhledem k tomu, že zjišťovaných analytů na bázi aromatických a cyklických sloučenin byl velký počet, jejich vyhodnocení bylo rozděleno podle počtu kruhů, které obsahují ve svém strukturním vzorci:

- dva kruhy: naftalen, thianafte, isochinolin, chinolin, indol a bifenyly
- tři kruhy: acenaftylen, acenaften, dibenzofuran, fluoren, dibenzothiofen, fenanthren, anthracen, akridin, fenanthridin a karbazol

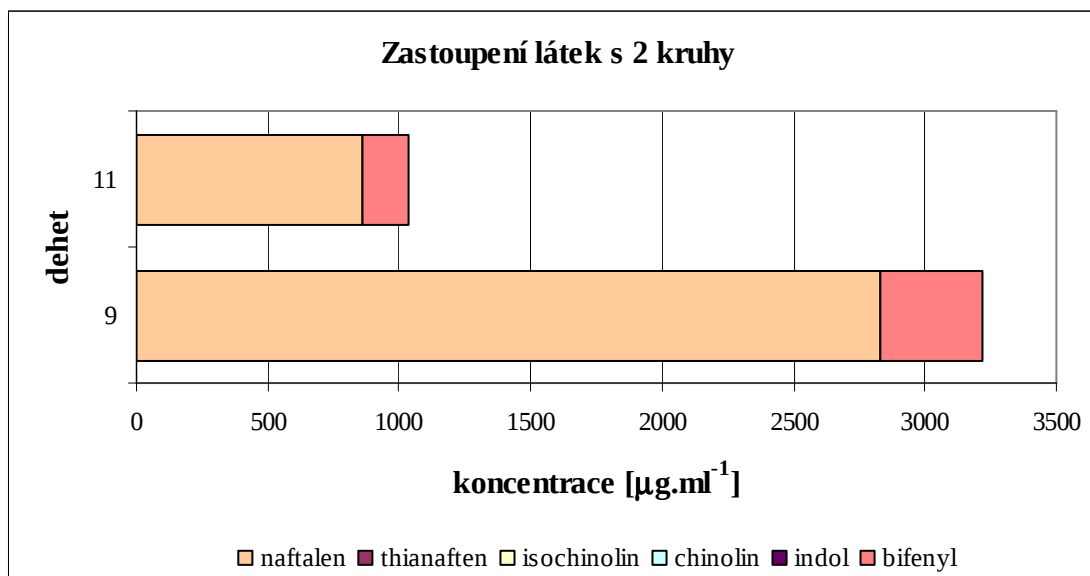
- čtyři kruhy: fluoranthen, pyren, benz[a]anthracen a chrysen
- pět kruhů: benzo[b]fluoranthén, benzo[k]fluoranthén, benzo[a]pyren, benzo[e]pyren, 7,12-dimethylbenzo[a]anthracen a perylen
- šest kruhů: indeno[1,2,3-cd]pyren, dibenzo[a,h]anthracen a benzo[ghi]perylene.

Analyty obsahující ve struktuře 2 kruhy se vyskytovaly v poměrně vysokých koncentracích, avšak kvantifikován byl pouze naftalen a bifenylyl, přičemž bifenylyl tvoří jen minimální část zastoupení, v porovnání s naftalénem. Látky, které obsahují v jednom ze svých kruhů heteroatom, nebyly vůbec detekovány.



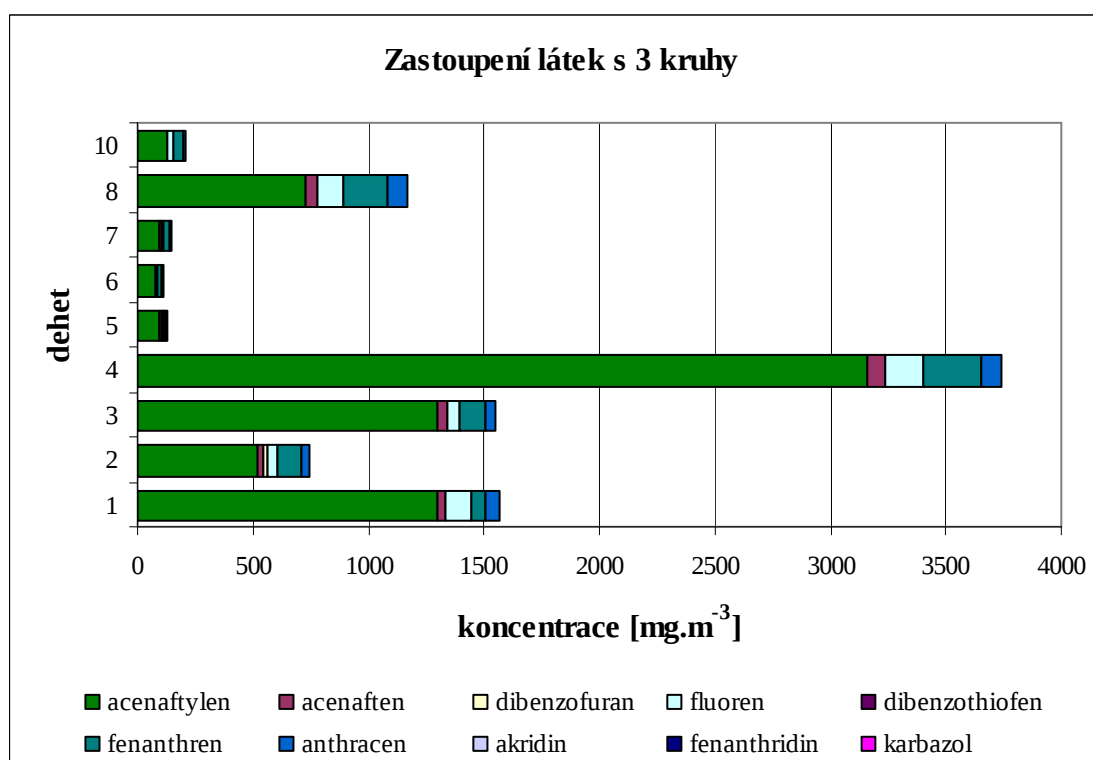
Graf 6: Koncentrace látek s 2 kruhy ve vzorcích 1-8 a 10

Ve vzorcích označených jako hadička byl kvantifikován, podobně jako u ostatních vzorků, pouze naftalen a bifenylyl. Proplach z hadičky při zplyňování bez přídavku páry (vzorek 9) obsahoval přibližně třikrát více látek s 2 kruhy než proplach z hadičky při zplyňování s přídavkem páry (vzorek 11).



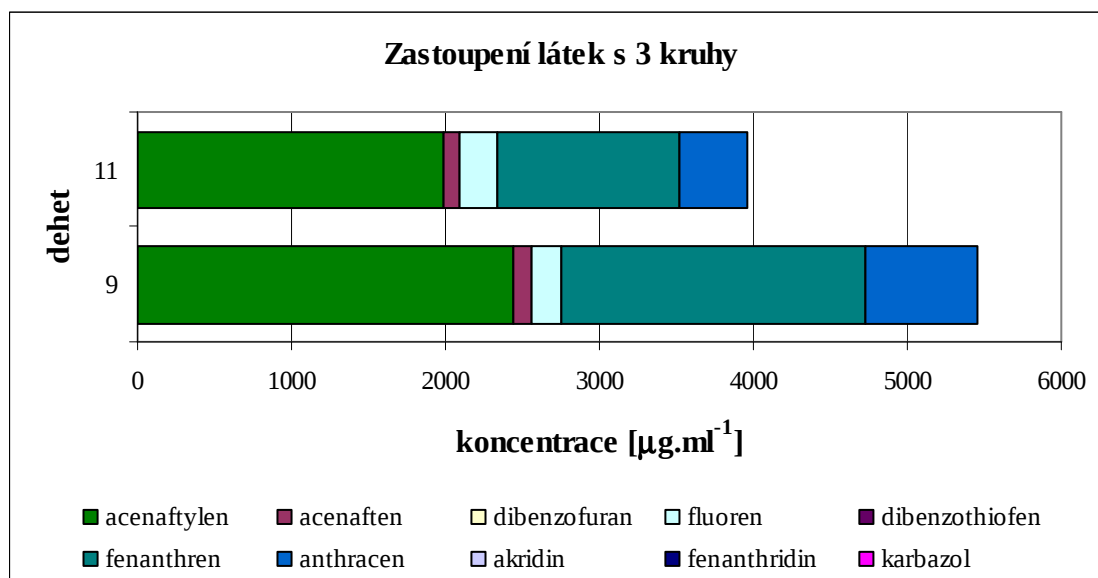
Graf 7: Koncentrace látek s 2 kruhy ve vzorcích 9 a 11

Největší zastoupení ve vzorcích dehtu ze sloučenin, obsahujících 3 kruhy, tvořil acenaftylen. Kromě toho byly zjištěny acenaften, fluoren, fenanthren a anthracen. Dibenzofuran a dibenzothiofen byly stanoveny pouze ve vzorku 2 (odběr za filtrem). Ve vzorcích 1, 2 a 8 byl detekován karbazol, a to v nízkých koncentracích ($0,395\text{--}0,880\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$). Akridin a fenanthridin nebyly vůbec detekovány.



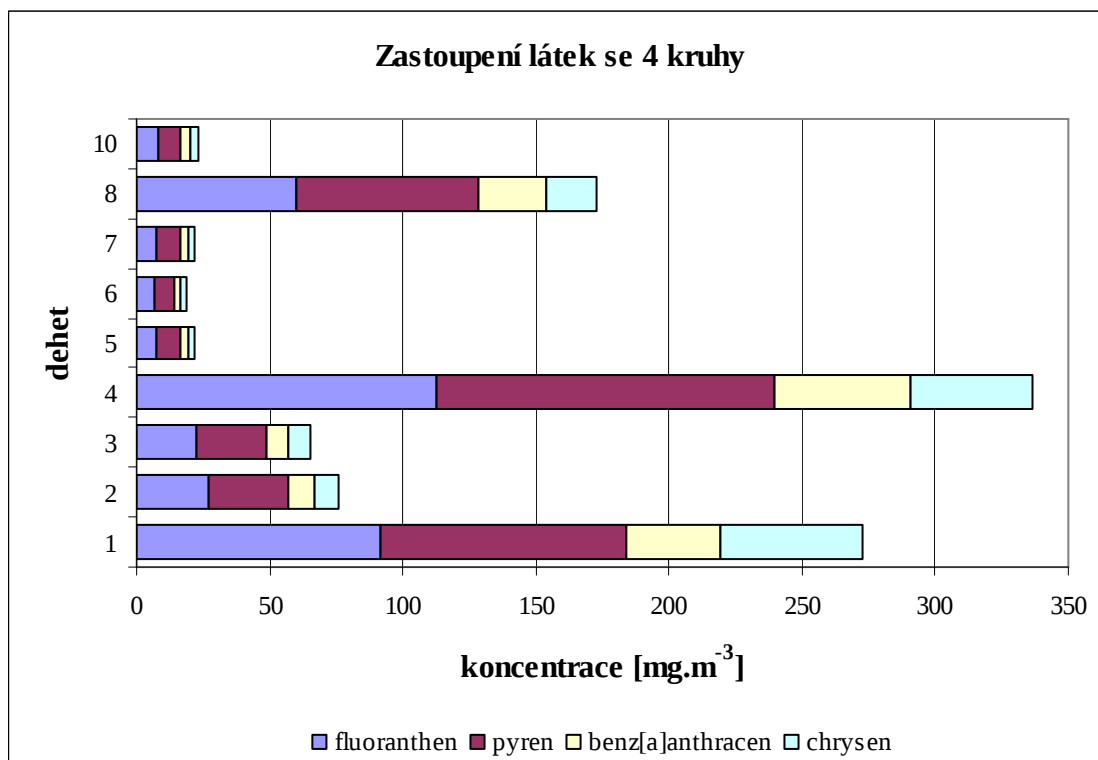
Graf 8: Koncentrace látek s 2 kruhy ve vzorcích 1-8 a 10

U vzorků 9 a 11 byly zjištěny vysoké hodnoty pro acenaftylen a fenanthren; dále byl kvantifikován acenaften, fluoren a anthracen. Dibenzofuran, dibenzothiofen, akridin, fenanthridin a karbazol nebyly vůbec detekovány.



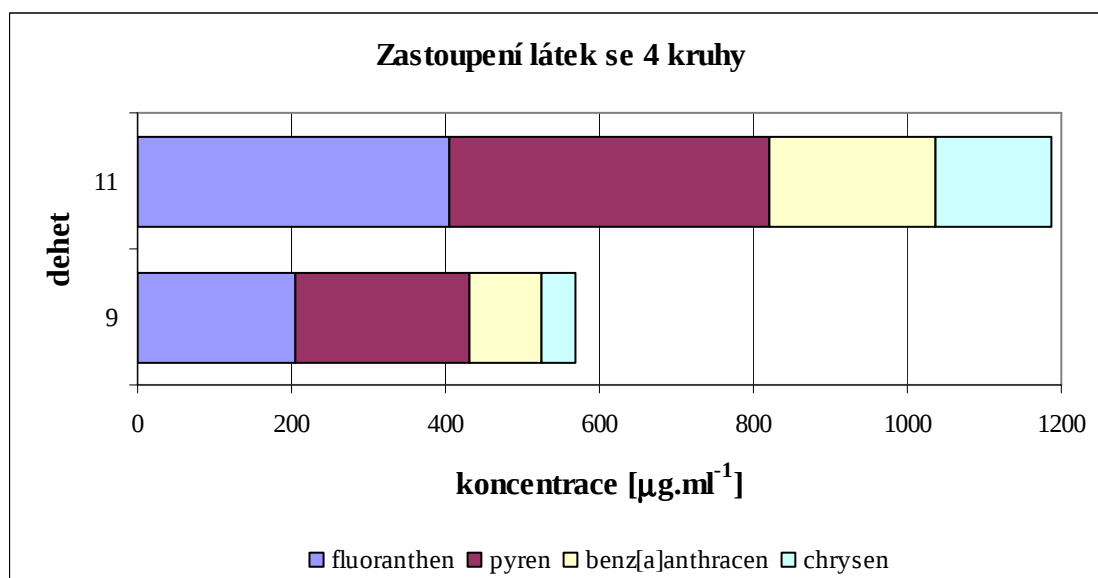
Graf 9: Koncentrace látek s 3 kruhy ve vzorcích 9 a 11

Z látek majících ve struktuře 4 kruhy, se vyskytovaly ve všech vzorcích všechny čtyři hodnocené analyty. Největší koncentrace byly opět prokázány ve vzorku 4, poměrně vysoké koncentrace rovněž ve vzorku 1 a 8 a nejmenší ve vzorcích 5-7, které odpovídají druhé až čtvrté nádobě odběru. Můžeme proto konstatovat, že nejvíc škodlivin se zachytí při odběru v první nádobě.



Graf 10: Koncentrace látek s 4 kruhy ve vzorcích 1-8 a 10

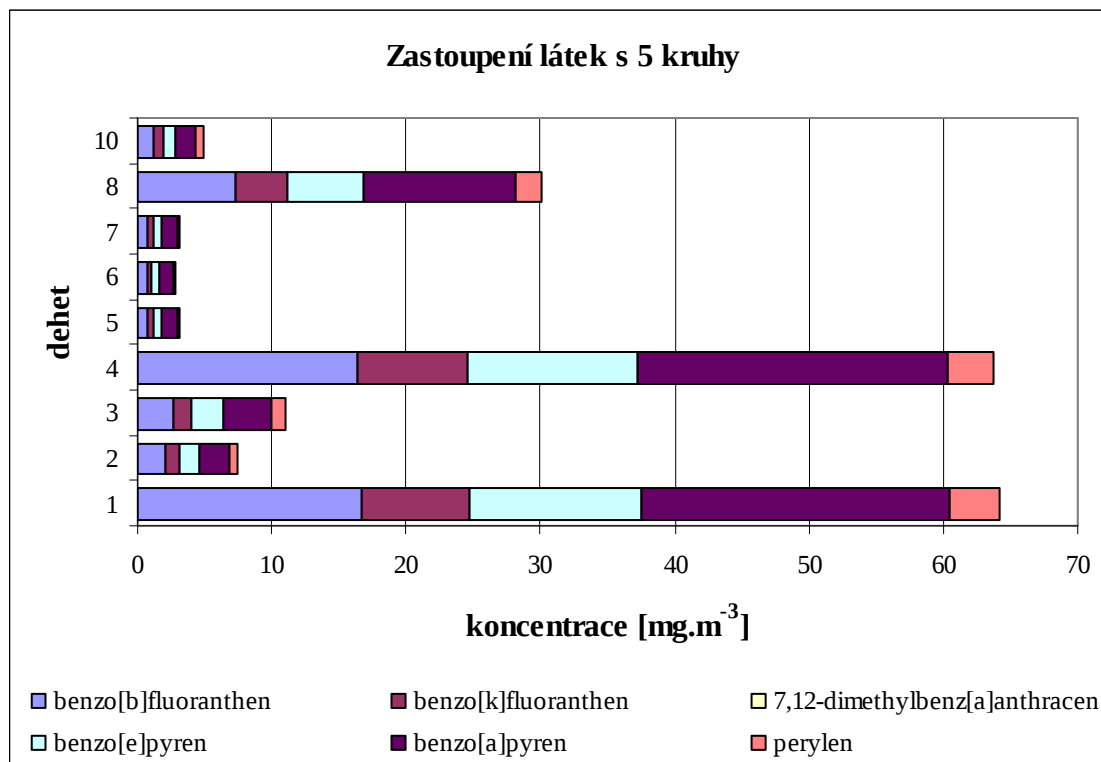
PAH se 4 kruhy se vyskytovaly ve vyšších koncentracích ve vzorku 11, což byl vzorek odebraný při zplyňování biomasy s přidavkem páry. Největší zastoupení měly pyren a fluoranthene, detekovány však byly všechny látky se 4 kruhy.



Graf 11: Koncentrace látek s 4 kruhy ve vzorcích 9 a 11

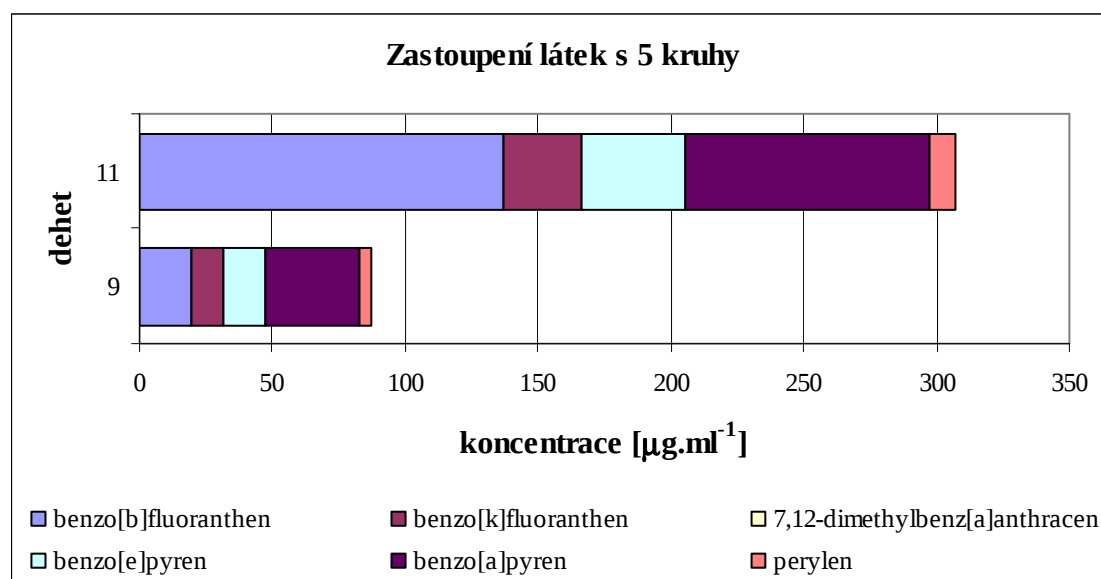
V žádném z analyzovaných vzorků nebyl stanoven 7,12-dimethylbenz[a]anthracene, ostatní analyty s 5 kruhy byly detekovány. Je známo, že do této skupiny patří také benzo[a]pyren, který je označován jako lidský karcinogen. V vzorcích dehtu 1 a 4 byly

zjištěné koncentrace benzo[a]pyrenu 22,84 a 23,10 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Nejvyšší suma PAH byla prokázána u vzorku 1 a 4, nejnižší potom u vzorků 5–7.



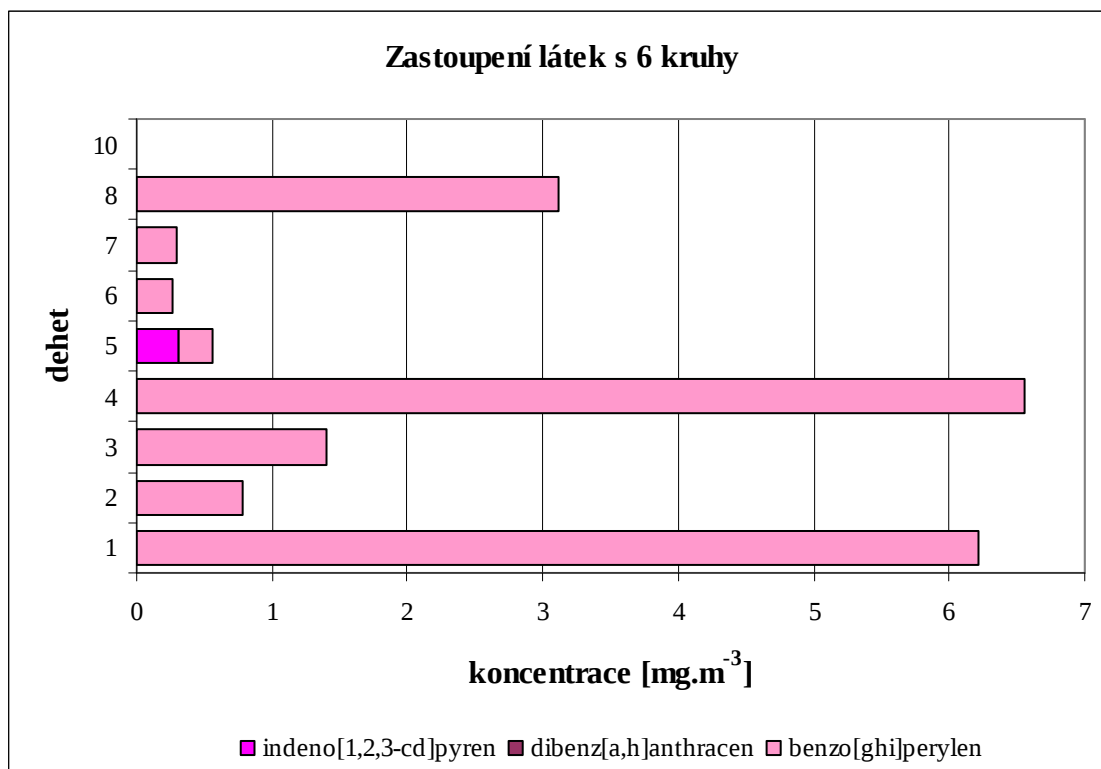
Graf 12: Koncentrace látek s 5 kruhy ve vzorcích 1-8 a 10

Vzorek odebraný při technologii s přidavkem páry (11) obsahoval vyšší koncentrace analytů s 5 kruhy ve strukturním vzorci. V obou byl stanoven benzo[b]fluoranthen, benzo[k]fluoranthen, benzo[a]pyren, benzo[e]pyren a perylen.



Graf 13: Koncentrace látek s 5 kruhy ve vzorcích 9 a 11

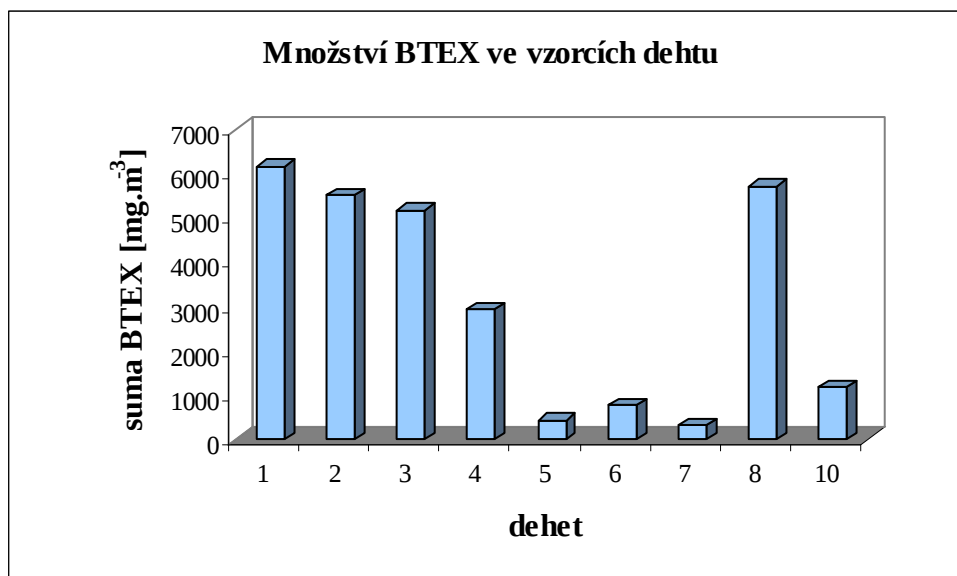
Z PAH majících 6 kruhů ve svém strukturním vzorci byly prokázány indeno[1,2,3-cd]pyren, dibenzo[a,h]anthracen a benzo[ghi]perylene. Dibenzo[a,h]anthracen nebyl detekován v žádném z analyzovaných vzorků, indeno[1,2,3-cd]pyren pouze ve vzorku 5. Ve vzorku dehtu 9 byl detekován pouze benzo[ghi]perylene.



Graf 14: Koncentrace látek s 6 kruhy ve vzorcích 1-8 a 10

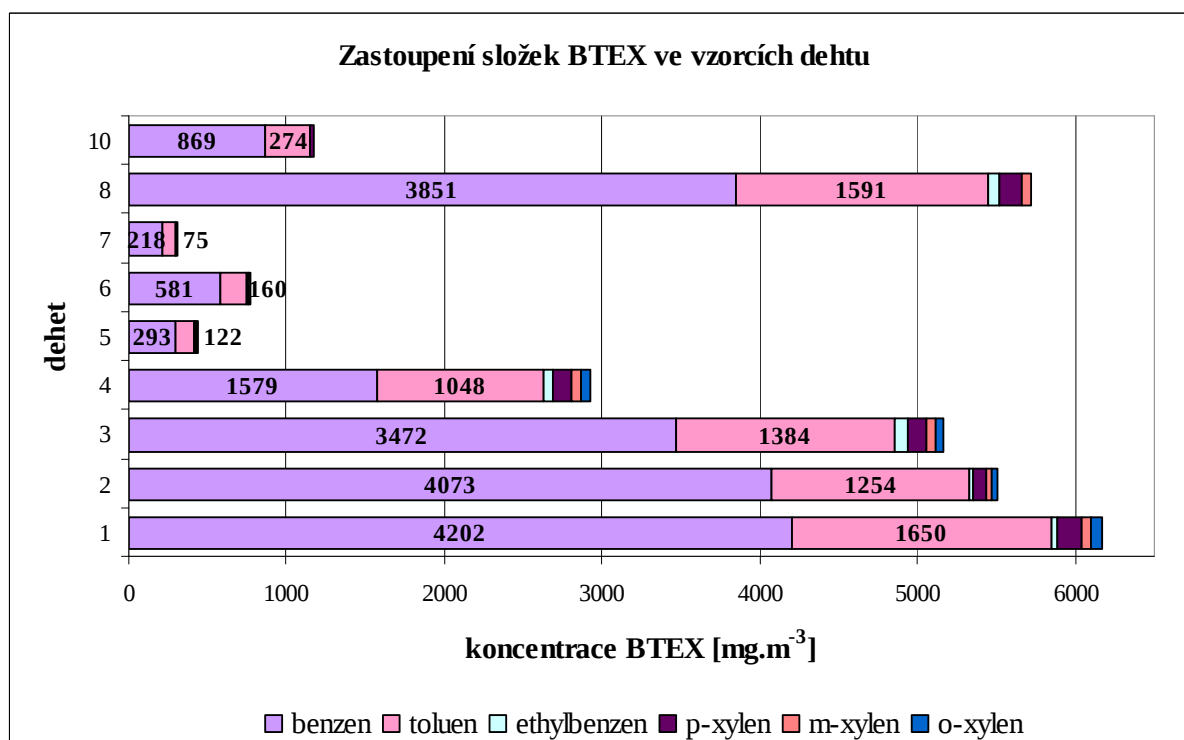
4.4.2 BTEX

Do následujících tabulek a grafů jsou shrnuty výsledky stanovení BTEX ve vzorcích dehtu. Některé zdroje uvádějí, že dehet je definován jako skupina uhlovodíků, které mají bod varu nižší než má fenol. Benzen a toluen nepatří do této skupiny, a proto byly kvantifikovány při stanovení BTEX zvlášť. Nejvyšší koncentrace (udána jako suma BTEX) byla zjištěna v dehtu 1, což je surový dehet ($6164 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$), nejméně potom v dehtu 10, odebraném při měření s přísadkou vodní páry ($1174 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$). Vzorky 4-7 představují dehet 1, který však nebyl slitý, takže celkový obsah BTEX v něm byl $4441 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$.



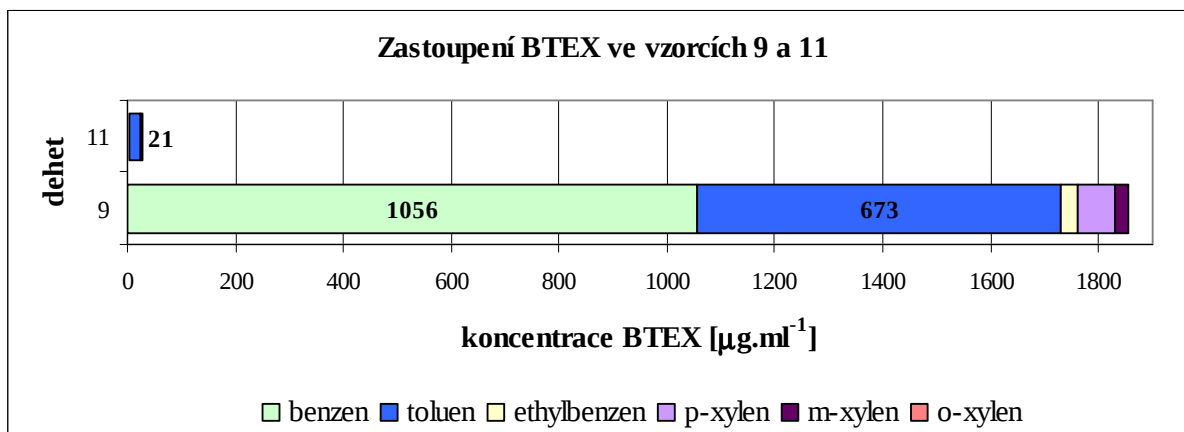
Graf 15: Celkové koncentrace BTEX v dehtech 1-8 a 10

Nejvyšší koncentrace celkových BTEX byly kvantifikovány ve vzorku 1, což je dehet odebraný před dolomitickým filtrem. Vzorky 5–7, které odpovídají druhé až čtvrté odběrové nádobě, měly nejnižší obsah látek BTEX (308,2 až 764,5 mg·m⁻³). Nejvíce zastoupen byl ve všech vzorcích dehtu benzen a toluen, ostatní látky se vyskytovaly v menším množství. Ve vzorcích 6, 7, 8 a 10 nebyl vůbec detekován o-xylen.



Graf 16: Koncentrace BTEX ve vzorcích 1-8 a 10

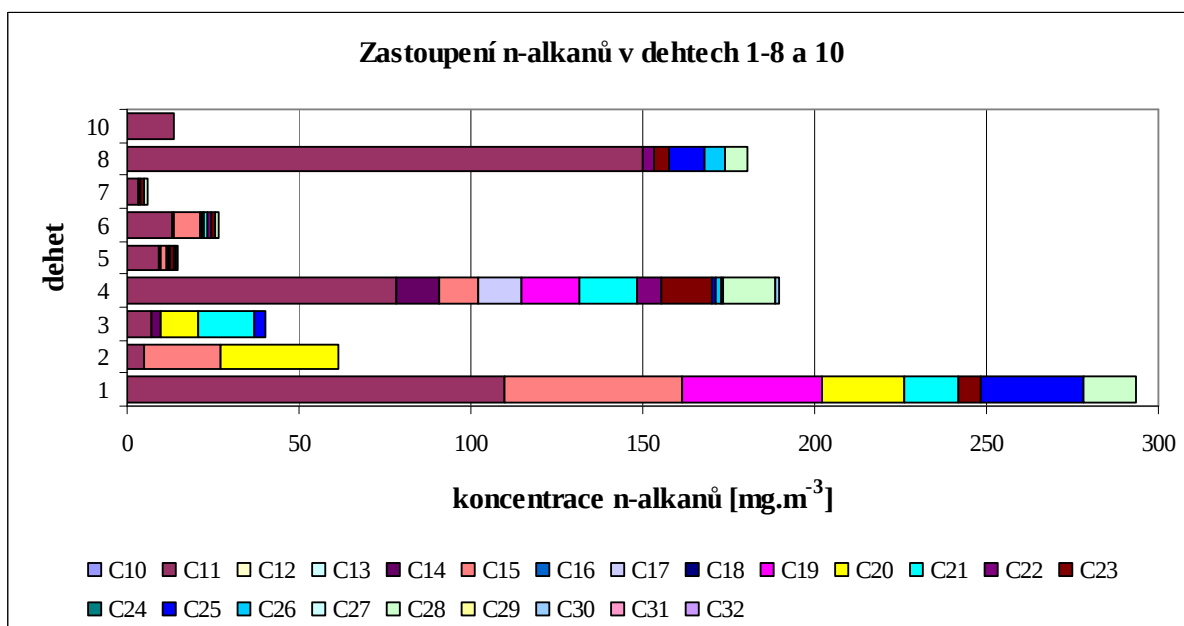
Vzorky dehtů označené jako 9 a 11 představovaly pouze proplachy hadiček před odběrem. Bylo prokázáno, že vzorek 9 obsahoval celkové množství BTEX ve výši 1855 µg·ml⁻¹, vzorek 11 pouze 28 µg·ml⁻¹.



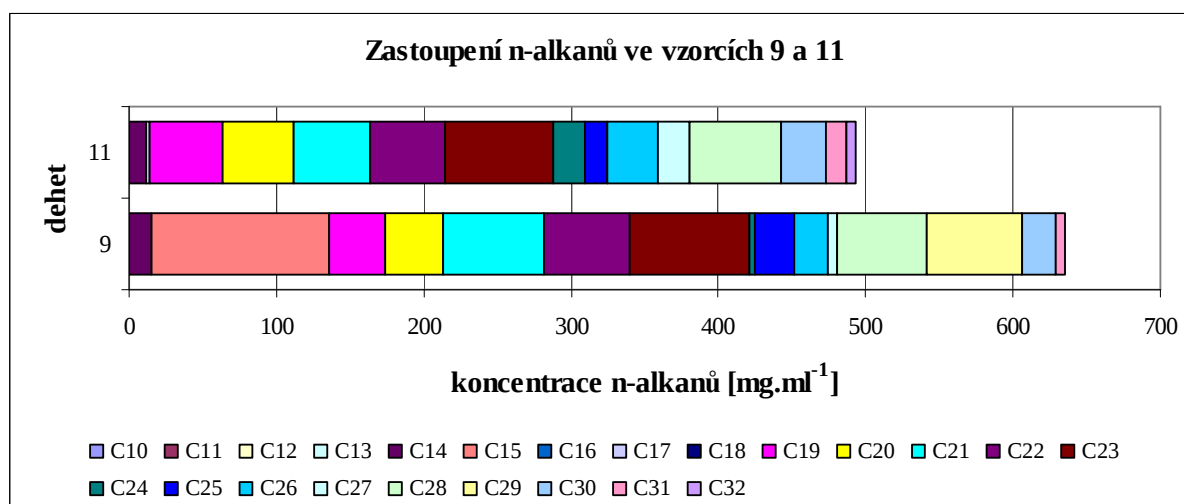
Graf 17: Koncentrace BTEX ve vzorcích 9 a 11

4.4.3 n-alkany

N-alkany byly analyzovány na GC-FID přímo ve zředěném dehtu. Z celé řady sledovaných látek (C10 – C32) byly ve vzorcích detekovány pouze některé. Ve všech vzorcích byl přítomen undekan. Častěji se rovněž vyskytoval pentadekan. Ve vzorcích surového dehtu byl počet jednotlivých n-alkanů mnohem vyšší než ve vzorcích odebíraných za filtrem. V roztocích z proplachu teflonových hadiček je zastoupení n-alkanů mnohem rozmanitější.



Graf 18: Koncentrace ve vzorcích dehtu 1-8 a 10



Graf 19: Koncentrace ve vzorcích 9 a 11

5 ZÁVĚR

V předložené práci byla zpracována literární rešerše v oblasti zplyňování biomasy a analýzy složení dehtů.

Byly optimalizovány metody pro stanovení několika skupin látek, BTEX a n-alkany byly analyzovány pomocí GC-FID, PAH byly stanoveny na GC-TOF/MS. Tyto metody byly použity pro měření reálných vzorků dehtů odebraných na pracovišti Fakulty strojního inženýrství. Kromě toho byla také optimalizována metoda dvojdimenzionální plynové chromatografie (GC×GC-TOF/MS), kterou je možné použít při dalších měřeních.

V rámci řešení předložené diplomové práce byly získány následující výsledky:

- ❖ V analyzovaných vzorcích dehtů byly stanoveny koncentrace BTEX v rozmezích 308,2–6164 mg·m⁻³. Hlavní zastoupení měl benzen.
- ❖ Ze skupiny n-alkanů byly ve vzorcích identifikovány pouze některé. Byl to především undekan v koncentracích 3,165–150 mg·m⁻³.
- ❖ Pokud se týče velké skupiny sledovaných PAH, nebyly detekovány všechny látky přítomné ve standardu. Koncentrace těchto látek byly stanoveny pomocí vnitřních standardů (deuterované PAH).
- ❖ Pro vyhodnocení byly všechny analyty rozděleny do skupin podle počtu kruhů a byly spočítány sumy těchto látek. Nejvyšší zastoupení z celkového množství všech PAH v dehtu měla skupina se dvěma kruhy, a to konkrétně naftalen a acenaftylen v koncentracích 219,4–4703 mg·m⁻³, resp. 74,12–3156 mg·m⁻³.
- ❖ Z PAH, které byly pouze identifikovány (ne kvantifikovány), byl nalezen pouze benzo[j]fluoranthén.
- ❖ Ze skupiny substituovaných PAH byly kvantifikovány nejvyšší koncentrace pro naftaleny; 2-methylnaftalen, resp. 1-methylnaftalen, 34,95–794,4 mg·m⁻³, resp. 31,75–728,8 mg·m⁻³.
- ❖ Vzorky surového dehtu odebrané před dolomitovým filtrem obsahovaly podle očekávání větší množství sledovaných látek, než vzorky za filtrem.
- ❖ Dehet odebraný při zplyňování bez přídavku vodní páry obsahoval nižší koncentrace analytů než obdobný vzorek s přídavkem páry.
- ❖ Při analýze roztoků z jednotlivých odebíracích promývacích nádob bylo zjištěno, že největší množství látek se zachytí již v první nádobě. Při analýze acetonového roztoku z promývání teflonových hadiček se ukázalo, že se v nich zachytává významné množství analytů. Proto by bylo vhodné aceton po promytí hadičky přidávat k vlastnímu vzorku.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. PRAVDA, Lukáš. Biomasa jako obnovitelný zdroj energie. *Energie z biomasy : seminář*. 2004, no. III, p. 127-132.
2. Vukoz.cz [online], [cit. 2011-05-01]. Obnovitelné zdroje v České republice. Dostupné z WWW: <<http://mail.vukoz.cz/vuoz/biomass.nsf/pages/oze.html>>.
3. Zelenaenergie.cz [online]. 2011 [cit. 2011-05-01]. Obnovitelné zdroje energie. Dostupné z WWW: <<http://www.zelenaenergie.cz/cs/o-zelene-energii/obnovitelne-zdroje-energie.html>>.
4. LISÝ, Martin, et al. Možnosti kogenerace s turbosoustrojí při zplyňování biomasy. *Energie z biomasy : odborný seminář*. 2008, no. IX, p. 1-5.
5. SKOBLJA, Sergej; MALECHA, Jiří; KOUTSKÝ, Bohumil. Vysokoteplotní úprava syntézního plynu. *Energie z biomasy : odborný seminář*. 2005, no. IV, p. 91-97.
6. Směrnice Evropského parlamentu a rady 2001/77/ES ze dne 27. září 2001 o podpoře elektřiny vyrobené z obnovitelných zdrojů energie na vnitřním trhu s elektřinou. Dostupné z WWW: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=DD:12:02:32001L0077:CS:PDF>>
7. Biomasa2010.cz [online]. 2011 [cit. 2011-05-01]. Definice a členění. Dostupné z WWW: <<http://www.biomasa2010.cz/co-je-to/>>.
8. Biomasa-info.cz [online], [cit. 2011-05-01]. Podpora lokálního vytápění biomasou. Dostupné z WWW: <<http://www.biomasa-info.cz/cs/bioprava.htm>>.
9. Spvez.cz [online], [cit. 2011-05-01]. Energie z biomasy. Dostupné z WWW: <<http://www.spvez.cz/pages/biomasa.htm>>.
10. Nařízení vlády č. 80/2007 Sb. o stanovení některých podmínek poskytování platby pro pěstování energetických plodin
11. POHOŘELÝ, Michael ; JEREMIÁŠ , Michal . *Biom.cz* [online]. 2010 [cit. 2011-04-24]. Zplyňování biomasy. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/zplynovani-biomasy-moznosti-uplatneni>>.
12. POHOŘELÝ, Michael, et al. Zplyňování biomasy - možnosti uplatnění. *OZE*. 2010, Výsledky výzkumu, vývoje a inovací pro obnovitelné zdroje energie (OZE 2010)
13. OCHODEK, Tadeáš; NAJSER, Jan; HORÁK, Jiří. Splyňovanie biomasy. *Slovgas : Alternatívne palivá*. 2009, no. 4, p. 28-31.
14. Vsb.cz [online], [cit. 2011-05-01]. Zplyňování biomasy. Dostupné z WWW: <<http://vec.vsb.cz/cs/biomasa.htm>>.

15. MARŠÁK, Jan; SKOBLJA, Sergej. Katalytické čištění plynů vzniklých při zplyňování biomasy. [online], [cit. 2011-05-01]. Dostupný z WWW: <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/34/022/34022402.pdf>.
16. POHOŘELÝ, Michael, et al. Alotermní fluidní zplyňování biomasy. *PALIVA*. 2009, no. 1, p. 23-30.
17. SKOBLJA, S., et al. Sesuvný zplyňovací reaktor a možnosti jeho použití pro lokální výrobu energie. *Energie z biomasy : seminář*. 2003, p. 79-87.
18. *Wikipedia.org* [online]. 2011 [cit. 2011-05-01]. Dehet. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Dehet>>.
19. LI, Chunshan; SUZUKI, Kenzi. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification-An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2009, no. 13, p. 594-604.
20. RAVINDRA, Khaiwal; SOKHI, Ranjeet; VAN GRIEKEN, René. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*. 2008, no. 42, p. 2895-2921.
21. A.A.K, Abou-Arab, et al. Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Affected by some Lactic Acid Bacteria. *Journal of American Science*. 2010, no. 6, p. 1237-1246.
22. I. RUBAILO, Anatoly; V. OBERENKO, Andrey. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Priority Pollutants. *Journal of Siberian Federal University*. 2008, 4, p. 344-354.
23. LIU, Yan, et al. Distribution and characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in airborne particulates of East Asia. *CHINA PARTICUOLOGY*. 2006, vol. 4, no. 6, s. 283-292.
24. HIEN, To Thi, et al. Distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons with particle size in urban aerosols at the roadside in Ho Chi Minh City, Vietnam. *Atmospheric Environment*. 2007, no. 41, p. 1575-1586.
25. Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives. *Chapter*. no. 10, s. 436.
26. RAVINDRA, Khaiwal; K. MITTAL, Atul; VAN GRIEKEN, R. Health Risk Assessment of Urban Suspended Particulate Matter with Special Reference to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Review. *Review on environmental health*. 2001, vol. 16, p. 169-189.
27. VÍDEN, I. *Chemie ovzduší*. Praha: VŠCHT v Praze, 2005. Polyaromatické uhlovodíky, p. 82. Dostupné z WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-571-4/pdf/082.pdf>. ISBN 80-7080-571-4.

28. Integrovaný registr znečišťování, Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs). [cit. 2011-05-01] Dostupné z WWW: <http://www.irz.cz/repository/latky/polycyklicke_aromaticke_uhlovodiky.pdf>
29. CASTRO, Dionísia, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in gas and particulate phases of indoor environments influenced by tobacco smoke: Levels, phase distributions, and health risks. *Atmospheric Environment*. 2011, no. 45, s. 1799-1808.
30. WEXLER, Philip. *Encyclopedia of Toxicology* . 2nd Edition. Vol. 1, 2005. benzo(a)pyrene, p. 257-259. ISBN :978-0-12-369400-3.
31. *Iarc.fr* [online]. 2011 [cit. 2011-05-01]. Agents Classified by the IARC Monographs. Dostupné z WWW: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/>>.
32. LERDA, Donata. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) factsheet. 2nd Edition. 2009.
33. Nařízení vlády ze dne 5. října 2005, kterým se mění nařízení vlády č. 350/2002 Sb., kterým se stanoví imisní limity a podmínky a způsob sledování, posuzování, hodnocení a řízení kvality ovzduší, ve znění nařízení vlády č. 60/2004 Sb.
34. *Arnika.org* [online]. 2010 [cit. 2011-05-01]. Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs) . Dostupné z WWW: <<http://arnika.org/chemicke-latky/polycyklicke-aromaticke-uhlovodiky-pahs>>.
35. Vyhláška č. 356/2002 Sb., kterou se stanoví seznam znečišťujících látek, obecné emisní limity, způsob předávání zpráv a informací, zjišťování množství vypouštěných znečišťujících látek, tmavosti kouře, přípustné míry obtěžování zápachem a intenzity pachů, podmínky autorizace osob, požadavky na vedení provozní evidence zdrojů znečišťování ovzduší a podmínky jejich uplatňování
36. *Wikipedia.org* [online]. 2009 [cit. 2011-05-01]. BTEX. Dostupné z WWW: <<http://en.wikipedia.org/wiki/BTEX>>.
37. obrázek dostupný z WWW: <<http://bcn.boulder.co.us/basin/waterworks/lust.html>>
38. Bureau of Environmental Health, Health Assesment Section, *BTEX, Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes*. Dostupné z WWW: <[www.odh.ohio.gov/ ASSETS/.../ BTEX%20Fact](http://www.odh.ohio.gov/ASSETS/.../BTEX%20Fact)>
39. LI, Weifang; PENG, Yue; BAI, Zhipeng. Distributions and sources of n-alkanes in PM_{2.5} at urban, industrial and coastal sites in Tianjin, China. *Journal of Environmental Sciences*. 2010, no. 22, p. 1551-1557.
40. BI, Xinhui, et al. Distribution of particulate- and vapor-phase n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China. *Atmospheric Environment*. 2003, no.37, p. 289-298.

41. ATKINSON, Roger; AREY, Janet; M. ASCHMANN, Sara. Atmospheric chemistry of alkanes: Review and recent developments. *Atmospheric Environment*. 2008, no. 42, s. 5859-5871.
42. M. MASTRAL, Ana; S. CALLÉN, María. A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Emissions from Energy Generation. *Environmental Science & Technology*. 2000, vol. 34, no. 15, p. 3051-3057.
43. *Sigmaaldrich.com* [online]. 2011 [cit. 2011-05-01]. Types of Air Sampling. Dostupné z WWW: <<http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/air-monitoring/overview.html>>.
44. YUSA, V., et al. Sampling and analysis of pesticides in ambient air. *Journal of Chromatography A*. 2009, no. 1216, p. 2972-2983.
45. obrázek dostupný z WWW: <<http://www.monet-cz.cz/index.php?pg=metodika>>
46. COSTA MENEZES, Helvécio; DE LOURDES CARDEAL, Zenilda. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons from ambient air particulate matter using a cold fiber solid phase microextraction gas chromatography–mass spectrometry method. *Journal of Chromatography A* [online]. 2010, [cit. 2011-05-01]. Dostupný z WWW: <[10.1016/j.chroma.2010.10.105](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.10.105)>.
47. PELTONEN, Kimmo; KULJUKKA, Terhi. Air sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Chromatography A*. 1995, no. 710, p. 93-108.
48. OKUDA, Tomoaki, et al. Measurement and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the aerosol in Xi'an, China, by using automated column chromatography and applying positive matrix factorization (PMF). *Science of the Total Environment*. 2010, no. 408, s. 1909-1914.
49. KARTHIKEYAN, Sathrugnan; BALASUBRAMANIAN, Rajasekhar; WEI SEE, Siao. Optimization and validation of a low temperature microwave-assisted extraction method for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter. *Talanta*. 2006, no. 69, p. 79-86.
50. YUSA, V.; PASTOR, A.; DE LA GUARDIA, M. Microwave-assisted extraction of OCPs, PCBs and PAHs concentrated by semi-permeable membrane devices (SPMDs). *Analytica Chimica Acta*. 2005, no. 540, p. 355-366.
51. SHU, Youn Yuen; TEY, Shin Yueh; K.S. WU, David. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles using open-vessel focused microwave-assisted extraction. *Analytica Chimica Acta*. 2003, no. 495, p. 99-108.
52. PORTET-KOLTALO, F., et al. Optimisation of supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated derivatives adsorbed on highly sorptive diesel particulate matter. *Analytica Chimica Acta*. 2009, no. 651, p. 48-56.

53. CHAI, Meng; PAWLISZYN, Janusz. Analysis of Environmental Air Samples by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography/Ion Trap Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 1995, no. 29, p. 636-701.
54. CHEN, Jian; B. PAWLISZYN, Janusz. Solid Phase Microextraction Coupled to HighPerformance Liquid Chromatography. *Anal. Chem.* 1995, no. 67, p. 2530-2533.
55. LIU, Li-bin, et al. Development of analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particulates: A review. *Journal of Environmental Sciences*. 2007, no. 19, p. 1-11.
56. OKUDA, Tomoaki, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the aerosol in Beijing, China, measured by aminopropylsilane chemically-bonded stationary-phase column chromatography and HPLC/fluorescence detection. *Chemosphere*. 2006, no. 65, p. 427-435.
57. L. POSTER, Dianne, et al. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods. *Anal Bioanal Chem*. 2006, no. 386, p. 859–881.
58. AMADOR-MUNOZ, Omar; J. MARRIOTT, Philip. Quantification in comprehensive two-dimensional gas chromatography and a model of quantification based on selected summed modulated peaks. *Journal of Chromatography A*. 2008, no. 1184, p. 323-340.
59. MCGUIGAN, Megan, et al. Analysis of Titan tholin pyrolysis products by comprehensive two-dimensional gas chromatography–time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2006, no. 1132, p. 280-288.
60. KALLIO, Minna, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry in the identification of organic compounds in atmospheric aerosols from coniferous forest. *Journal of Chromatography A*. 2006, no. 1125, p. 234-243.
61. KANG, Jijun; CAO, Chezong; LI, Zhiliang. Quantitative structure-retention relationship studies for predicting the gas chromatography retention indices of polycyclic aromatic hydrocarbons; Quasi-length of carbon chain and pseudo-conjugated system surface. *Journal of Chromatography A*. 1998, 799, s. 361-367.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

B[a]P	benzo[a]pyren
BTEX	benzen, toluen, ethylbenzen, xyleny
DCM	dichlormethan
FID	plamenově ionizační detektor
FSI	Fakulta strojního inženýrství
GC	plynová chromatografie
GC-FID	plynová chromatografie s plamenově ionizační detekcí
GC-MS	plynová chromatografie s hmotnostní detekcí
HPLC	vysoce účinná kapalinová chromatografie
IARC	International Agency for Research on Cancer
LOD	limit detekce
LOQ	limit kvantifikace
OZE	obnovitelný zdroj energie
PAH	polycyklické aromatické uhlovodíky
POP	perzistentní organické polutanty
PUF	polyuretanové pěny
SPME	solid phase microextraction
US EPA	United States Environmental Protection Agency
VOC	těkavé organické látky
ŽP	životní prostředí

8 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1: Lázně na odběr vzorků dehtu

Příloha 2: Odebraný vzorek dehtu na FSI VUT v Brně

Příloha 3: Vzorky dehtů po filtraci

Příloha 4: Přečištění vzorku dehtu pomocí kolonové chromatografie; ověření přítomnosti PAH pomocí UV záření (365nm)

Příloha 5: Chromatogram vzorku dehtu 10 (světlejší) se zobrazenými hmotami 16 EPA PAH

Příloha 6: Chromatogram vzorku dehtu 1 (tmavší) se zobrazenými hmotami 16 EPA PAH

Příloha 7: Hmotnostní spektrum pyrenu ve vzorku dehtu 11 (pravděpodobnost 977)

Příloha 8: Hmotnostní spektrum chrysenu ve vzorku dehtu 10 (pravěpodobnost 980)

Příloha 9: Výsledky PAH dehet 1

Příloha 10: Výsledky PAH dehet 2

Příloha 11: Výsledky PAH dehet 3

Příloha 12: Výsledky PAH dehet 4

Příloha 13: Výsledky PAH dehet 5

Příloha 14: Výsledky PAH dehet 6

Příloha 15: Výsledky PAH dehet 7

Příloha 16: Výsledky PAH dehet 8

Příloha 17: Výsledky PAH dehet 9

Příloha 18: Výsledky PAH dehet 10

Příloha 19: Výsledky PAH dehet 11

Příloha 20: Výsledky BTEX ve všech vzorcích dehtu

Příloha 21: Výsledky n-alkanů dehet 1

Příloha 22: Výsledky n-alkanů dehet 2

Příloha 23: Výsledky n-alkanů dehet 3

Příloha 24: Výsledky n-alkanů dehet 4

Příloha 25: Výsledky n-alkanů dehet 5

Příloha 26: Výsledky n-alkanů dehet 6

Příloha 27: Výsledky n-alkanů dehet 7

Příloha 28: Výsledky n-alkanů dehet 8

Příloha 29: Výsledky n-alkanů dehet 10

Příloha 30: Výsledky n-alkanů dehet 9 a 11

9 PŘÍLOHY

Příloha 1: Lázně na odběr vzorků dehtu



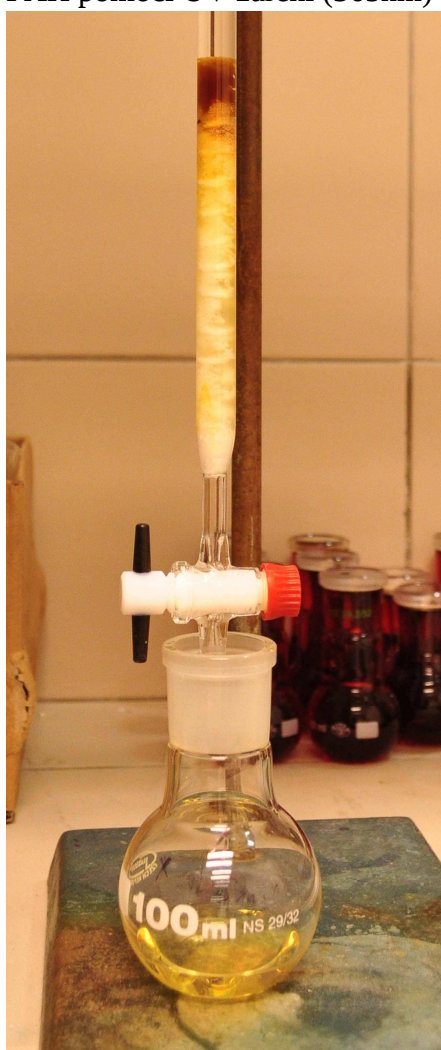
Příloha 2: Odebraný vzorek dehtu (4-7) na FSI VUT v Brně



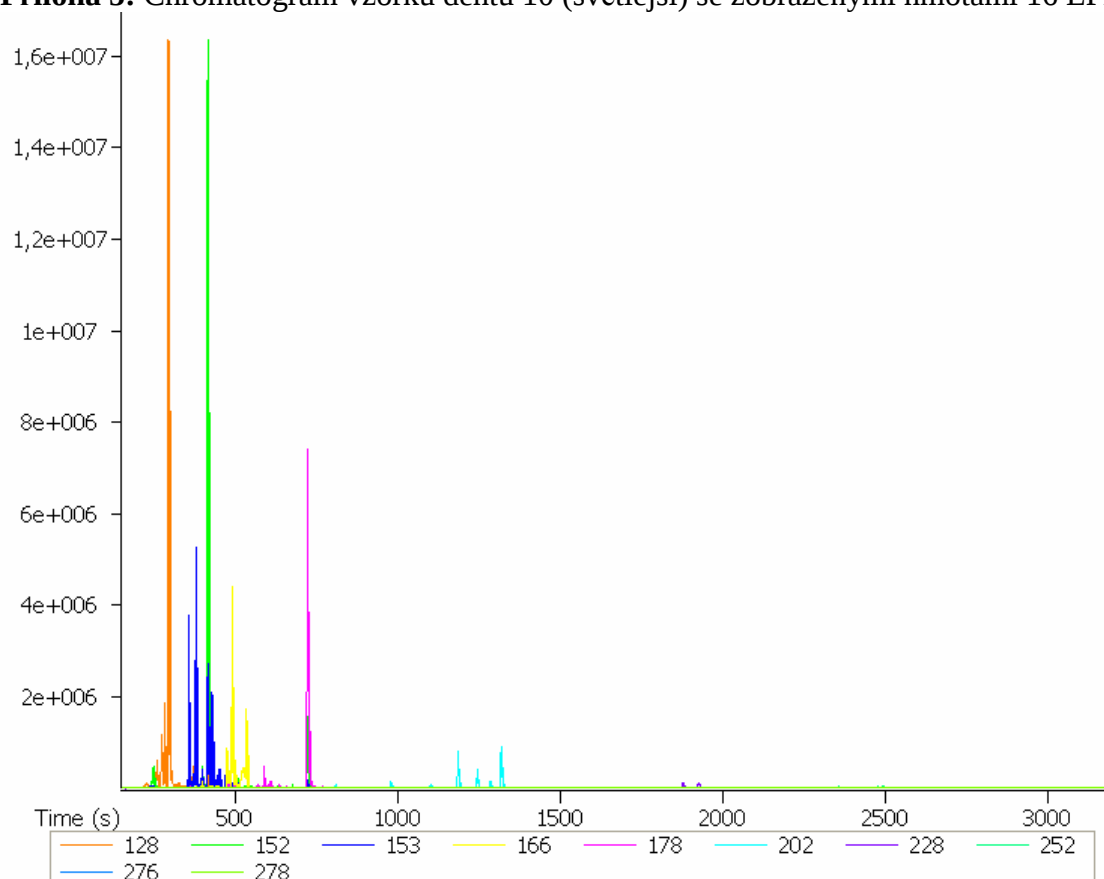
Příloha 3: Vzorky dehtů po filtraci



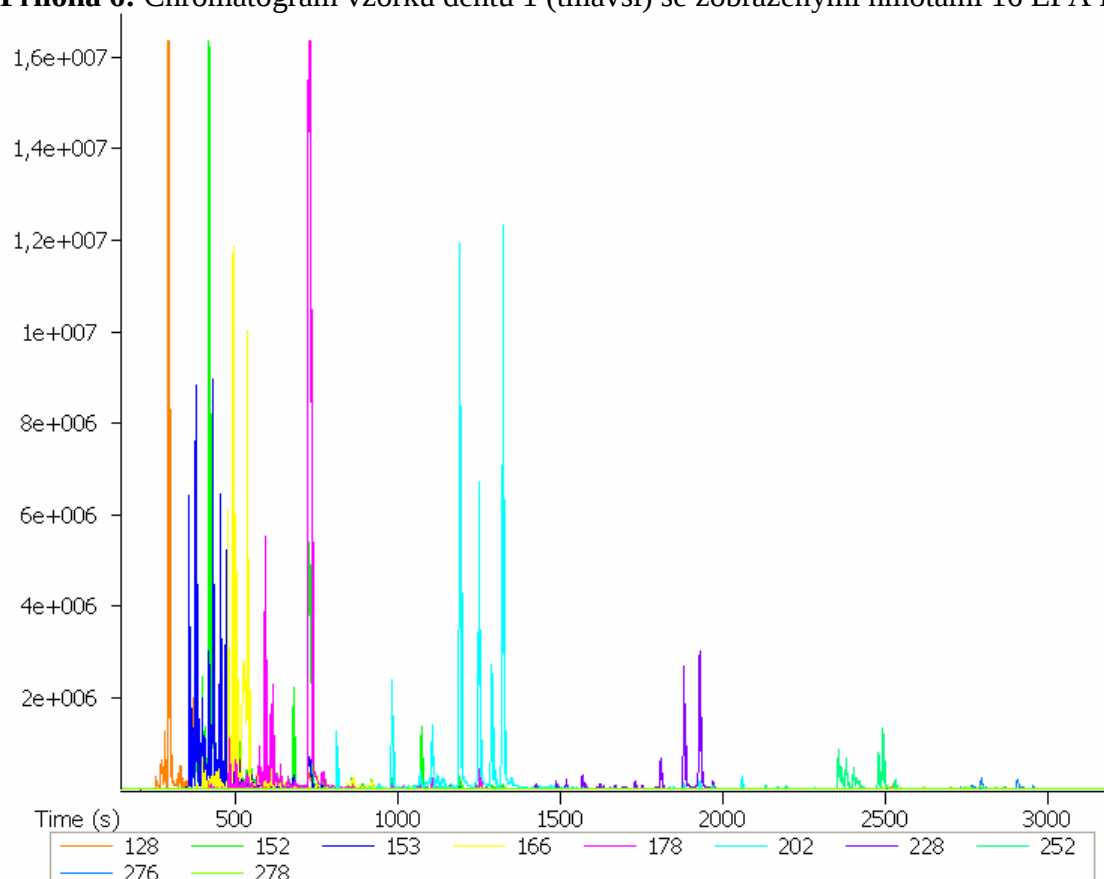
Příloha 4: Přechištění vzorku dehtu pomocí kolonové chromatografie; ověření přítomnosti PAH pomocí UV záření (365nm)



Příloha 5: Chromatogram vzorku dehtu 10 (světlejší) se zobrazenými hmotami 16 EPA PAH

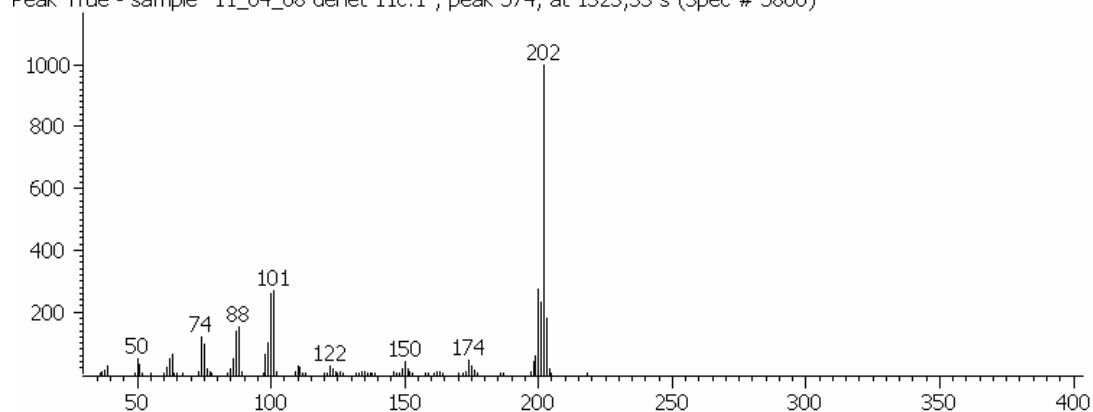


Příloha 6: Chromatogram vzorku dehtu 1 (tmavší) se zobrazenými hmotami 16 EPA PAH

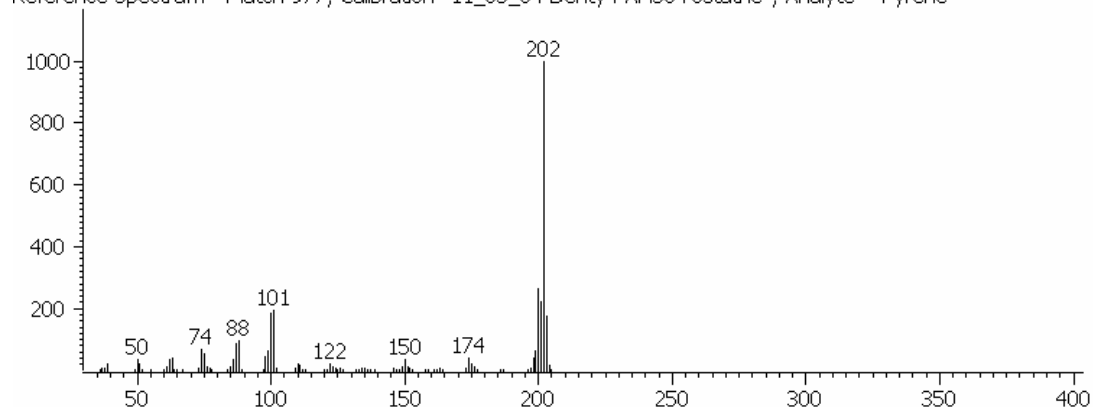


Příloha 7: Hmotnostní spektrum pyrenu ve vzorku dehtu 11 (pravděpodobnost 977)

Peak True - sample "11_04_08 dehet 11c:1", peak 574, at 1323,33 s (Spec # 5866)

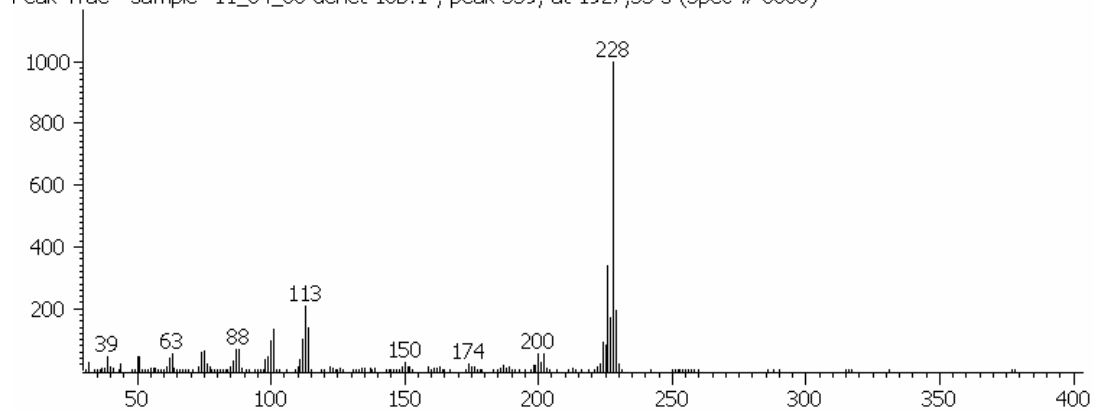


Reference Spectrum - Match 977, Calibration "11_05_04 Dehty PAH38+ostatné", Analyte "*Pyrene"

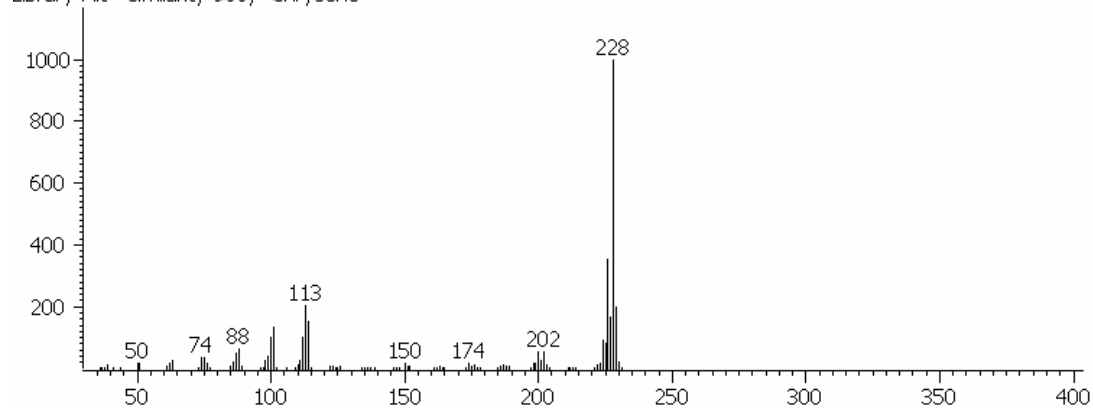


Příloha 8: Hmotnostní spektrum chrysenu ve vzorku dehtu 10 (pravěpodobnost 980)

Peak True - sample "11_04_08 dehet 10b:1", peak 339, at 1927,33 s (Spec # 8886)



Library Hit - similarity 980, "Chrysene"



Příloha 9: Výsledky PAH dehet 1**Tab. 21:** Stanovené koncentrace PAH ve vzorku dehtu 1, odběr 26.10.2010, surový, 100 l plynu, nd – nedetekováno

PAH	průměrná koncentrace [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	průměrná koncentrace [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]	směrodatná odchylka [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]
naftalen	895,8	1881	-
thianaften	nd	nd	nd
isochinolin	nd	nd	nd
2-methylnaftalen	188,7	396,2	34,56
chinolin	nd	nd	nd
1-methylnaftalen	261,2	548,5	2,606
indol	nd	nd	nd
2-ethylnaftalen	nd	nd	nd
bifenyl	206,3	433,2	7,448
1-ethylnaftalen	14,72	30,92	4,190
2,6-dimethylnaftalen	5,232	10,99	4,270
1,7-dimethylnaftalen	83,99	176,4	64,32
2,3-dimethylnaftalen	10,94	22,96	9,984
1,4-dimethylnaftalen	12,23	25,68	10,90
1,8-dimethylnaftalen	nd	nd	nd
acenaftalen	617,8	1297	
acenaften	18,63	39,12	7,031
dibenzofuran	nd	nd	nd
2,3,5-trimethylnaftalen	nd	nd	nd
fluoren	52,37	109,9	3,330
dibenzothiofen	nd	nd	nd
fenanthren	30,36	63,75	89,79
anthracen	26,34	55,30	39,31
akridin	nd	nd	nd
fenanthridin	nd	nd	nd
2-methylfenanthren + 2-methylanthracen	17,74	37,25	9,140
karbazol	0,188	0,395	0,145
1-methylfenanthren	5,191	10,90	3,386
1-methylanthracen	10,72	22,51	5,376
fluoranthren	43,66	91,69	20,89
pyrene	44,09	92,59	19,78
benz[a]anthracen	16,75	35,174	11,96
chrysen	25,48	53,51	11,76
benzo[b]fluoranthren	7,973	16,74	3,718
benzo[k]fluoranthren	3,782	7,943	1,782
7,12-dimethylbenz[a]anthracen	nd	nd	nd
benzo[e]pyren	6,144	12,90	3,199
benzo[a]pyren	10,88	22,84	4,448
perylene	1,805	3,791	1,362
3-methylcholanthren	nd	nd	nd
indeno[1,2,3-cd]pyren	nd	nd	nd
dibenz[a,h]anthracen	nd	nd	nd
benzo[ghi]perylene	2,959	6,214	1,846
suma		5506	

Příloha 10: Výsledky PAH dehet 2**Tab. 22:** Stanovené koncentrace PAH ve vzorku dehtu 2, odběr 26.10.2010, za filtrem, 110 l plynu, nd – nedetekováno

PAH	průměrná koncentrace [μg·ml ⁻¹]	průměrná koncentrace [mg·m ⁻³]	směrodatná odchylka [mg·m ⁻³]
naftalen	1327	2196	2,650
thianaften	nd	nd	nd
isochinolin	nd	nd	nd
2-methylnaftalen	262, 4	434, 1	42,37
chinolin	nd	nd	nd
1-methylnaftalen	250,4	414,3	41,06
indol	nd	nd	nd
2-ethylnaftalen	nd	nd	nd
bifenyl	192,5	318,7	0,130
1-ethylnaftalen	nd	nd	nd
2,6-dimethylnaftalen	nd	nd	nd
1,7-dimethylnaftalen	43,87	72,58	4,437
2,3-dimethylnaftalen	5,518	9,130	1,645
1,4-dimethylnaftalen	nd	nd	nd
1,8-dimethylnaftalen	nd	nd	nd
acenaftalen	312,5	517,0	0,123
acenaften	14,89	24,64	1,157
dibenzofuran	14,01	23,18	1,229
2,3,5-trimethylnaftalen	nd	nd	nd
fluoren	22,72	37,59	2,041
dibenzothiofen	0,692	1,14	0,071
fenanthren	62,50	103,4	0,372
anthracen	20,48	33,88	2,388
akridin	nd	nd	nd
fenanthridin	nd	nd	nd
2-methylfenanthren + 2-methylanthracen	4,287	7,093	0,348
karbazol	0,532	0,880	0,095
1-methylfenanthren	0,924	1,529	0,056
1-methylanthracen	2,472	4,091	0,153
fluoranthren	16,32	27,01	1,554
pyrene	18,36	30,38	1,996
benz[a]anthracen	5,922	9,798	0,759
chrysen	5,023	8,310	0,325
benzo[b]fluoranthren	1,273	2,105	0,104
benzo[k]fluoranthren	0,603	0,998	0,060
7,12-dimethylbenz[a]anthracen	nd	nd	nd
benzo[e]pyren	0,950	1,572	0,308
benzo[a]pyren	1,303	2,156	0,715
perylene	0,382	0,632	0,053
3-methylcholanthren	nd	nd	nd
indeno[1,2,3-cd]pyren	nd	nd	nd
dibenz[a,h]anthracen	nd	nd	nd
benzo[ghi]perylene	0,475	0,785	0,074
suma		4283	

Příloha 11: Výsledky PAH dehet 3**Tab. 23:** Stanovené koncentrace PAH ve vzorku dehtu 3, odběr 26.10.2010, za filtrem, 160 l plynu, nd – nedetekováno

PAH	průměrná koncentrace [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	průměrná koncentrace [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]	směrodatná odchylka [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]
naftalen	895,8	1881	-
thianaften	nd	nd	nd
isochinolin	nd	nd	nd
2-methylnaftalen	57,00	59,13	0,708
chinolin	nd	nd	nd
1-methylnaftalen	53,09	55,08	0,590
indol	nd	nd	nd
2-ethylnaftalen	26,95	27,96	0,396
bifenyl	41,52	43,08	0,426
1-ethylnaftalen	nd	nd	nd
2,6-dimethylnaftalen	2,712	2,814	0,079
1,7-dimethylnaftalen	18,14	18,82	0,352
2,3-dimethylnaftalen	nd	nd	nd
1,4-dimethylnaftalen	2,174	2,255	0,047
1,8-dimethylnaftalen	nd	nd	nd
acenaftýlen	617,8	1297	
acenaften	39,71	41,20	0,295
dibenzofuran	nd	nd	nd
2,3,5-trimethylnaftalen	nd	nd	nd
fluoren	51,79	53,74	0,725
dibenzothiofen	nd	nd	nd
fenanthren	111,7	115,9	1,284
anthracen	36,86	38,25	0,415
akridin	nd	nd	nd
fenanthridin	nd	nd	nd
2-methylfenanthren + 2-methylanthracen	10,83	11,24	0,096
karbazol	nd	nd	nd
1-methylfenanthren	3,075	3,190	0,072
1-methylanthracen	6,775	7,029	0,056
fluoranthren	21,38	22,18	0,195
pyrene	25,71	26,68	0,297
benz[a]anthracen	8,151	8,456	0,076
chrysen	7,857	8,152	0,040
benzo[b]fluoranthren	2,608	2,706	0,004
benzo[k]fluoranthren	1,322	1,372	0,004
7,12-dimethylbenz[a]anthracen	nd	nd	nd
benzo[e]pyren	2,272	2,357	0,015
benzo[a]pyren	3,464	3,594	0,032
perýlen	0,964	1,000	0,008
3-methylcholanthren	895,8	1881	
indeno[1,2,3-cd]pyren	nd	nd	nd
dibenz[a,h]anthracen	nd	nd	nd
benzo[ghi]perýlen	57,00	59,13	0,708
suma		3736	

Příloha 12: Výsledky PAH dehet 4

Tab. 24: Stanovené koncentrace PAH ve vzorku dehtu 4, odběr 26.10.2010, surový, 110 l plynu, první nádoba, nd – nedetekováno

PAH	průměrná koncentrace [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	průměrná koncentrace [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]	směrodatná odchylka [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]
naftalen	7287	4703	26,95
thianaften	nd	nd	nd
isochinolin	nd	nd	nd
2-methylnaftalen	1230	794,4	91,08
chinolin	nd	nd	nd
1-methylnaftalen	1129	728,8	82,05
indol	nd	nd	nd
2-ethylnaftalen	256,5	165,6	13,12
bifenyl	1186	765,7	1,416
1-ethylnaftalen	nd	nd	nd
2,6-dimethylnaftalen	55,66	35,92	3,055
1,7-dimethylnaftalen	520,1	335,7	34,75
2,3-dimethylnaftalen	62,70	40,47	3,482
1,4-dimethylnaftalen	nd	nd	nd
1,8-dimethylnaftalen	nd	nd	nd
acenaftylen	4890	3156	7,187
acenaften	121,5	78,39	2,863
dibenzofuran	nd	nd	nd
2,3,5-trimethylnaftalen	nd	nd	nd
fluoren	259,9	167,8	9,116
dibenzothiofen	nd	nd	nd
fenanthren	386,9	249,7	0,101
anthracen	133,3	86,04	0,204
akridin	nd	nd	nd
fenanthridin	nd	nd	nd
2-methylfenanthren + 2-methylanthracen	89,23	57,59	1,102
karbazol	nd	nd	nd
1-methylfenanthren	25,11	16,20	0,362
1-methylanthracen	54,01	34,86	0,735
fluoranthren	174,1	112,4	2,182
pyrene	197,3	127,3	2,452
benz[a]anthracen	79,10	51,05	1,008
chrysen	71,22	45,97	1,961
benzo[b]fluoranthren	25,44	16,42	0,755
benzo[k]fluoranthren	12,56	8,107	0,3980
7,12-dimethylbenz[a]anthracen	nd	nd	nd
benzo[e]pyren	19,60	12,65	0,519
benzo[a]pyren	35,78	23,10	0,983
perylene	5,355	3,456	0,161
3-methylcholanthren	nd	nd	nd
indeno[1,2,3-cd]pyren	nd	nd	nd
dibenz[a,h]anthracen	nd	nd	nd
benzo[ghi]perylene	10,16	6,558	0,359
suma		11824	

Příloha 13: Výsledky PAH dehet 5

Tab. 25: Stanovené koncentrace PAH ve vzorku dehtu 5, odběr 26.10.2010, surový, 110 l plynu, druhá nádoba, vzorek 5 byl přečištěn a proměřen jedenkrát z důvodu malého objemu, takže nebylo možné uvádět směrodatnou odchylku, nd – nedetekováno

PAH	průměrná koncentrace [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	průměrná koncentrace [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]
naftalen	5237	276,2
thianaften	nd	nd
isochinolin	nd	nd
2-methylnaftalen	662,8	34,95
chinolin	nd	nd
1-methylnaftalen	601,9	31,74
indol	nd	nd
2-ethylnaftalen	308,1	16,24
bifenyl	410,2	21,63
1-ethylnaftalen	nd	nd
2,6-dimethylnaftalen	48,18	2,540
1,7-dimethylnaftalen	325,4	17,16
2,3-dimethylnaftalen	nd	nd
1,4-dimethylnaftalen	50,73	2,675
1,8-dimethylnaftalen	nd	nd
acenaftylen	1801	94,98
acenaften	121,6	6,411
dibenzofuran	nd	nd
2,3,5-trimethylnaftalen	nd	nd
fluoren	210,5	11,09
dibenzothiofen	nd	nd
fenanthren	168,6	8,888
anthracen	119,3	6,288
akridin	nd	nd
fenanthridin	nd	nd
2-methylfenanthren + 2-methylanthracen	88,05	4,643
karbazol		
1-methylfenanthren	26,27	1,385
1-methylanthracen	51,95	2,739
fluoranthren	146,1	7,704
pyrene	163,5	8,619
benz[a]anthracen	56,20	2,963
chrysen	40,43	2,131
benzo[b]fluoranthren	14,74	0,777
benzo[k]fluoranthren	7,703	0,406
7,12-dimethylbenz[a]anthracen	nd	nd
benzo[e]pyren	10,93	0,576
benzo[a]pyren	22,48	1,186
perylene	3,320	0,175
3-methylcholanthren	nd	nd
indeno[1,2,3-cd]pyren	5,786	0,305
dibenz[a,h]anthracen	nd	nd
benzo[ghi]perylene	4,877	0,257
suma		564,6

Příloha 14: Výsledky PAH dehet 6**Tab. 26:** Stanovené koncentrace PAH ve vzorku dehtu 6, odběr 26.10.2010, surový, 110 l plynu, třetí nádoba, nd – nedetekováno

PAH	průměrná koncentrace [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	průměrná koncentrace [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]	směrodatná odchylka [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]
naftalen	1609	219,4	0,008
thianaften	nd	nd	nd
isochinolin	nd	nd	nd
2-methylnaftalen	295,6	40,31	1,438
chinolin	nd	nd	nd
1-methylnaftalen	272,8	37,20	1,266
indol	nd	nd	nd
2-ethylnaftalen	135,0	18,41	0,654
bifenyl	179,4	24,48	0,680
1-ethylnaftalen	nd	nd	nd
2,6-dimethylnaftalen	19,95	2,720	0,060
1,7-dimethylnaftalen	145,5	19,84	1,010
2,3-dimethylnaftalen	nd	nd	nd
1,4-dimethylnaftalen	21,44	2,923	0,122
1,8-dimethylnaftalen	nd	nd	nd
acenaftalen	543,6	74,12	0,001
acenaften	44,26	6,035	0,058
dibenzofuran	nd	nd	nd
2,3,5-trimethylnaftalen	nd	nd	nd
fluoren	77,54	10,57	0,035
dibenzothiofen	nd	nd	nd
fenanthren	87,15	11,88	0,011
anthracen	60,28	8,220	0,046
akridin	nd	nd	nd
fenanthridin	nd	nd	nd
2-methylfenanthren + 2-methylanthracen	28,43	3,876	0,031
karbazol	nd	nd	nd
1-methylfenanthren	8,923	1,217	0,018
1-methylanthracen	16,95	2,311	0,009
fluoranthren	49,12	6,698	0,064
pyrene	54,65	7,452	0,071
benz[a]anthracen	18,82	2,566	0,050
chrysen	14,63	1,995	0,017
benzo[b]fluoranthren	5,149	0,702	0,004
benzo[k]fluoranthren	2,704	0,369	0,004
7,12-dimethylbenz[a]anthracen	nd	nd	nd
benzo[e]pyren	3,884	0,530	0,004
benzo[a]pyren	8,205	1,119	0,010
perylene	1,304	0,178	0,004
3-methylcholanthren	nd	nd	nd
indeno[1,2,3-cd]pyren	nd	nd	nd
dibenz[a,h]anthracen	nd	nd	nd
benzo[ghi]perylene	1,988	0,271	0,007
suma		505,4	

Příloha 15: Výsledky PAH dehet 7**Tab. 27:** Stanovené koncentrace PAH ve vzorku dehtu 7, odběr 26.10.2010, surový, 110 l plynu, čtvrtá nádoba, nd – nedetekováno

PAH	průměrná koncentrace [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	průměrná koncentrace [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]	směrodatná odchylka [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]
naftalen	2609	284,7	0,464
thianaften	nd	nd	nd
isochinolin	nd	nd	nd
2-methylnaftalen	384,2	41,91	1,888
chinolin	nd	nd	nd
1-methylnaftalen	354,6	38,68	1,823
indol	nd	nd	nd
2-ethylnaftalen	102,2	11,15	0,487
bifenyl	243,8	26,60	1,228
1-ethylnaftalen	nd	nd	nd
2,6-dimethylnaftalen	26,15	2,852	0,134
1,7-dimethylnaftalen	183,0	19,96	0,922
2,3-dimethylnaftalen	23,46	2,560	0,118
1,4-dimethylnaftalen	28,23	3,080	0,138
1,8-dimethylnaftalen	nd	nd	nd
acenaftýlen	907,2	98,97	0,221
acenaften	58,10	6,338	0,264
dibenzofuran	nd	nd	nd
2,3,5-trimethylnaftalen	nd	nd	nd
fluoren	104,5	11,35	0,480
dibenzothiofen	nd	nd	nd
fenanthren	228,3	24,90	0,064
anthracen	87,75	9,573	0,368
akridin	nd	nd	nd
fenanthridin	nd	nd	nd
2-methylfenanthren + 2-methylanthracen	42,05	4,587	0,204
karbazol	nd	nd	nd
1-methylfenanthren	12,92	1,410	0,061
1-methylanthracen	24,54	2,677	0,120
fluoranthren	71,73	7,825	0,345
pyrene	81,21	8,859	0,395
benz[a]anthracen	28,88	3,151	0,143
chrysen	20,26	2,210	0,089
benzo[b]fluoranthren	6,951	0,758	0,031
benzo[k]fluoranthren	3,634	0,396	0,016
7,12-dimethylbenz[a]anthracen	nd	nd	nd
benzo[e]pyren	5,175	0,564	0,024
benzo[a]pyren	11,11	1,211	0,052
perýlen	1,692	0,185	0,007
3-methylcholanthren	nd	nd	nd
indeno[1,2,3-cd]pyren	nd	nd	nd
dibenz[a,h]anthracen	nd	nd	nd
benzo[ghi]perýlen	2,753	0,300	0,010
suma		616,7	

Příloha 16: Výsledky PAH dehet 8**Tab. 28:** Stanovené koncentrace PAH ve vzorku dehtu 8, odběr 3.11.2010, 9:00-10:10, 115 l plynu, nd – nedetekováno

PAH	průměrná koncentrace [μg·ml ⁻¹]	průměrná koncentrace [mg·m ⁻³]	směrodatná odchylka [mg·m ⁻³]
naftalen	1602	2453	5,173
thianaften	nd	nd	nd
isochinolin	nd	nd	nd
2-methylnaftalen	236,0	361,1	2,257
chinolin	nd	nd	nd
1-methylnaftalen	216,9	332,0	2,571
indol	nd	nd	nd
2-ethylnaftalen	46,26	70,79	0,635
bifenyl	147,5	225,7	1,629
1-ethylnaftalen	nd	nd	nd
2,6-dimethylnaftalen	9,475	14,50	0,261
1,7-dimethylnaftalen	80,74	123,6	1,314
2,3-dimethylnaftalen	9,575	14,65	0,171
1,4-dimethylnaftalen	10,88	16,65	0,180
1,8-dimethylnaftalen	nd	nd	nd
acenaftalen	472,4	723,0	0,443
acenaften	35,32	54,06	0,847
dibenzofuran	nd	nd	nd
2,3,5-trimethylnaftalen	nd	nd	nd
fluoren	74,95	114,9	1,391
dibenzothiofen	nd	nd	nd
fenanthren	123,5	189,0	2,898
anthracen	55,16	84,42	1,617
akridin	nd	nd	nd
fenanthridin	nd	nd	nd
2-methylfenanthren + 2-methylanthracen	21,52	32,94	0,630
karbazol	0,328	0,502	0,008
1-methylfenanthren	6,545	10,02	0,204
1-methylanthracen	12,51	19,14	0,353
fluoranthren	39,11	59,81	1,010
pyrene	44,96	68,81	1,312
benz[a]anthracen	16,39	25,09	0,435
chrysen	12,44	19,04	0,333
benzo[b]fluoranthren	4,793	7,335	0,111
benzo[k]fluoranthren	2,531	3,873	0,063
7,12-dimethylbenz[a]anthracen	nd	nd	nd
benzo[e]pyren	3,645	5,578	0,075
benzo[a]pyren	7,388	11,30	0,157
perylene	1,294	1,980	0,047
3-methylcholanthren	nd	nd	nd
indeno[1,2,3-cd]pyren	nd	nd	nd
dibenz[a,h]anthracen	nd	nd	nd
benzo[ghi]perylene	2,034	3,118	0,074
suma		5045	

Příloha 17: Výsledky PAH dehet 9

Tab. 29: Stanovené koncentrace PAH ve vzorku dehtu 9, odběr 3.11.2010, 9:00-10:10, hadička, 115 l plynu, nd – nedetekováno

PAH	průměrná koncentrace [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	směrodatná odchylka [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]
naftalen	2831	2,447
thianaften	nd	nd
isochinolin	nd	nd
2-methylnaftalen	577,5	10,18
chinolin	nd	nd
1-methylnaftalen	531,9	9,214
indol	nd	nd
2-ethylnaftalen	146,2	2,310
bifenyl	389,3	6,862
1-ethylnaftalen	nd	nd
2,6-dimethylnaftalen	39,98	0,516
1,7-dimethylnaftalen	327,3	5,121
2,3-dimethylnaftalen	50,98	0,774
1,4-dimethylnaftalen	58,11	0,822
1,8-dimethylnaftalen	nd	nd
acenaftylen	2439	4,233
acenaften	113,9	0,252
dibenzofuran	nd	nd
2,3,5-trimethylnaftalen	nd	nd
fluoren	194,8	0,464
dibenzothiofen	nd	nd
fenanthren	1983	3,462
anthracen	718,5	1,255
akridin	nd	nd
fenanthridin	nd	nd
2-methylfenanthren + 2-methylanthracen	116,6	0,168
karbazol	nd	nd
1-methylfenanthren	41,17	0,037
1-methylanthracen	67,69	0,071
fluoranthren	204,6	0,188
pyrene	225,7	0,226
benz[a]anthracen	93,61	0,078
chrysen	43,64	1,215
benzo[b]fluoranthren	19,69	0,150
benzo[k]fluoranthren	12,28	0,079
7,12-dimethylbenz[a]anthracen	nd	nd
benzo[e]pyren	15,81	0,016
benzo[a]pyren	34,65	0,018
perylene	4,556	0,013
3-methylcholanthren	nd	nd
indeno[1,2,3-cd]pyren	nd	nd
dibenz[a,h]anthracen	nd	nd
benzo[ghi]perylene	8,044	0,019
suma	11290	

Příloha 18: Výsledky PAH dehet 10**Tab. 30:** Stanovené koncentrace PAH ve vzorku dehtu 10, odběr 3.11.2010, 11:45-12:25, 110 l plynu, nd – nedetekováno

PAH	průměrná koncentrace [μg·ml ⁻¹]	průměrná koncentrace [mg·m ⁻³]	směrodatná odchylka [mg·m ⁻³]
naftalen	516,5	441,4	0,043
thianaften	nd	nd	nd
isochinolin	nd	nd	nd
2-methylnaftalen	88,81	75,89	3,744
chinolin	nd	nd	nd
1-methylnaftalen	78,01	66,67	3,188
indol	nd	nd	nd
2-ethylnaftalen	14,99	12,81	0,527
bifenyl	47,35	40,46	1,710
1-ethylnaftalen	nd	nd	nd
2,6-dimethylnaftalen	0,907	0,775	0,034
1,7-dimethylnaftalen	14,30	12,22	0,455
2,3-dimethylnaftalen	1,611	1,377	0,061
1,4-dimethylnaftalen	1,778	1,519	0,055
1,8-dimethylnaftalen	nd	nd	nd
acenaftylen	147,2	125,8	0,314
acenaften	9,700	8,289	0,416
dibenzofuran	nd	nd	nd
2,3,5-trimethylnaftalen	nd	nd	nd
fluoren	26,31	22,48	1,222
dibenzothiofen	nd	nd	nd
fenanthren	45,87	39,20	2,080
anthracen	16,64	14,22	0,712
akridin	nd	nd	nd
fenanthridin	nd	nd	nd
2-methylfenanthren + 2-methylanthracen	4,664	3,985	0,240
karbazol	nd	nd	nd
1-methylfenanthren	1,494	1,277	0,067
1-methylanthracen	2,986	2,551	0,150
fluoranthren	9,452	8,077	0,472
pyrene	10,12	8,644	0,503
benz[a]anthracen	3,896	3,330	0,208
chrysen	3,521	3,009	0,163
benzo[b]fluoranthren	1,411	1,206	0,065
benzo[k]fluoranthren	0,790	0,675	0,038
7,12-dimethylbenz[a]anthracen	nd	nd	nd
benzo[e]pyren	1,132	0,968	0,053
benzo[a]pyren	1,767	1,510	0,079
perylene	0,697	0,596	0,035
3-methylcholanthren	nd	nd	nd
indeno[1,2,3-cd]pyren	nd	nd	nd
dibenz[a,h]anthracen	nd	nd	nd
benzo[ghi]perylene	nd	nd	nd
suma		898,9	

Příloha 19: Výsledky PAH dehet 11**Tab. 31:** Stanovené koncentrace PAH ve vzorku dehtu 11, odběr 3.11.2010, 11:45-12:25, hadička, 110 l plynu, nd – nedetekováno

PAH	průměrná koncentrace [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	směrodatná odchylka [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]
naftalen	857,6	1,334
thianaften	nd	nd
isochinolin	nd	nd
2-methylnaftalen	206,6	3,192
chinolin	nd	nd
1-methylnaftalen	193,7	2,969
indol	nd	nd
2-ethylnaftalen	nd	nd
bifenyl	177,0	2,713
1-ethylnaftalen	13,56	0,232
2,6-dimethylnaftalen	4,28	0,060
1,7-dimethylnaftalen	84,05	1,194
2,3-dimethylnaftalen	10,61	0,137
1,4-dimethylnaftalen	11,63	0,151
1,8-dimethylnaftalen	nd	nd
acenaftylen	1992	3,407
acenaften	95,70	1,282
dibenzofuran	nd	nd
2,3,5-trimethylnaftalen	nd	nd
fluoren	253,3	3,771
dibenzothiofen	nd	nd
fenanthren	1174	1,244
anthracen	442,6	0,411
akridin	nd	nd
fenanthridin	nd	nd
2-methylfenanthren + 2-methylanthracen	194,3	2,274
karbazol		
1-methylfenanthren	67,56	0,749
1-methylanthracen	125,1	1,400
fluoranthren	404,8	4,864
pyrene	416,5	5,129
benz[a]anthracen	216,3	2,324
chrysen	150,1	2,080
benzo[b]fluoranthren	137,2	5,793
benzo[k]fluoranthren	29,22	0,363
7,12-dimethylbenz[a]anthracen	nd	nd
benzo[e]pyren	39,24	0,554
benzo[a]pyren	91,39	1,278
perylene	10,36	0,122
3-methylcholanthren	nd	nd
indeno[1,2,3-cd]pyren	nd	nd
dibenz[a,h]anthracen	nd	nd
benzo[ghi]perylene	nd	nd
suma	7399	

Příloha 20: Výsledky BTEX ve vzorcích dehtu**Tab. 32:** Stanovené koncentrace BTEX ve vzorcích dehtu 1-11, nd – nedetekováno, <LOQ – koncentrace menší než limit kvantifikace* hvězdičkou jsou označeny dehty, ve kterých jsou stanovené koncentrace uvedeny v $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ acetonu

dehet	benzen [mg·m ⁻³]	toluen [mg·m ⁻³]	ethylbenzen [mg·m ⁻³]	p-xylen [mg·m ⁻³]	m-xylen [mg·m ⁻³]	o-xylen [mg·m ⁻³]	suma
1	4200	1650	38	147	59	69	6165
2	4073	1254	24	85	31	41	5507
3	3472	1384	83	121	50	58	5167
4	1579	1048	63	111	64	63	2930
5	293	122	6	10	4	5	440
6	581	160	7	11	5	nd	765
7	218	75	4	8	3	nd	308
8	3851	1591	75	145	59	nd	5723
9*	1056	673	33	69	24	nd	1855
10	869	274	5	20	6	nd	1175
11*	2	21	nd	4	nd	nd	28

Příloha 21: Výsledky n-alkanů dehet 1

Tab. 33: Stanovené koncentrace n-alkanů ve vzorku dehtu 1, odběr 26.10.2010, surový, 100 l plynu, nd – nedetekováno, <LOQ – koncentrace menší než limit kvanftifikace

n-alkan	koncentrace [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	koncentrace [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]
dekan (C10)	nd	nd
undekan (C11)	52,29	109,8
dodekan (C12)	nd	nd
tridekan (C13)	nd	nd
tetradekan (C14)	nd	nd
pentadekan (C15)	24,69	51,86
hexadekan (C16)	nd	nd
heptadekan (C17)	nd	nd
oktadekan (C18)	nd	nd
nonadekan (C19)	19,18	40,28
eikosan (C20)	11,38	24,90
heneikosan (C21)	7,55	15,85
dokosan (C22)	nd	nd
trikosan (C23)	3,25	6,82
tetrakosan (C24)	nd	nd
pentakosan (C25)	14,21	29,85
hexakosan (C26)	nd	nd
heptakosan (C27)	nd	nd
oktakosan (C28)	7,13	14,97
nonakosan (C29)	nd	nd
triakontan (C30)	nd	nd
hentriakontan (C31)	nd	nd
dotriakontan (C32)	nd	nd
suma		293,3

Příloha 22: Výsledky n-alkanů dehet 2

Tab. 34: Stanovené koncentrace n-alkanů ve vzorku dehtu 2, odběr 26.10.2010, za filtrem, 110 l plynu, nd – nedetekováno, <LOQ – koncentrace menší než limit kvanftifikace

n-alkan	koncentrace [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	koncentrace [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]
dekan (C10)	nd	nd
undekan (C11)	2,856	4,725
dodekan (C12)	nd	nd
tridekan (C13)	nd	nd
tetradekan (C14)	nd	nd
pentadekan (C15)	13,62	22,54
hexadekan (C16)	nd	nd
heptadekan (C17)	nd	nd
oktadekan (C18)	nd	nd
nonadekan (C19)	nd	nd
eikosan (C20)	20,53	33,97
heneikosan (C21)	nd	nd
dokosan (C22)	nd	nd
trikosan (C23)	nd	nd
tetrakosan (C24)	nd	nd
pentakosan (C25)	nd	nd
hexakosan (C26)	nd	nd
heptakosan (C27)	nd	nd
oktakosan (C28)	nd	nd
nonakosan (C29)	nd	nd
triakontan (C30)	nd	nd
hentriakontan (C31)	nd	nd
dotriakontan (C32)	nd	nd
suma		61,24

Příloha 23: Výsledky n-alkanů dehet 3

Tab. 35: Stanovené koncentrace n-alkanů ve vzorku dehtu 3, odběr 26.10.2010, za filtrem, 160 l plynu, nd – nedetekováno, <LOQ – koncentrace menší než limit kvanftifikace

n-alkan	koncentrace [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	koncentrace [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]
dekan (C10)	nd	nd
undekan (C11)	6,877	7,134
dodekan (C12)	nd	nd
tridekan (C13)	nd	nd
tetradekan (C14)	<LOQ	<LOQ
pentadekan (C15)	nd	nd
hexadekan (C16)	nd	nd
heptadekan (C17)	nd	nd
oktadekan (C18)	nd	nd
nonadekan (C19)	nd	nd
eikosan (C20)	10,39	10,78
heneikosan (C21)	15,67	16,25
dokosan (C22)	nd	nd
trikosan (C23)	nd	nd
tetrakosan (C24)	nd	nd
pentakosan (C25)	3,502	3,633
hexakosan (C26)	nd	nd
heptakosan (C27)	nd	nd
oktakosan (C28)	nd	nd
nonakosan (C29)	nd	nd
triakontan (C30)	nd	nd
hentriakontan (C31)	nd	nd
dotriakontan (C32)	nd	nd
suma		40,36

Příloha 24: Výsledky n-alkanů dehet 4

Tab. 36: Stanovené koncentrace a-alkanů ve vzorku dehtu 4, odběr 26.10.2010, surový, 110 l plynu, první nádoba, nd – nedetekováno, <LOQ – koncentrace menší než limit kvantifikace

n-alkan	koncentrace [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	koncentrace [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]
dekan (C10)	nd	nd
undekan (C11)	121,4	78,37
dodekan (C12)	nd	nd
tridekan (C13)	nd	nd
tetradekan (C14)	19,21	12,34
pentadekan (C15)	17,45	11,27
hexadekan (C16)	nd	nd
heptadekan (C17)	19,78	12,77
oktadekan (C18)	nd	nd
nonadekan (C19)	25,50	16,46
eikosan (C20)	nd	nd
heneikosan (C21)	26,77	17,28
dokosan (C22)	10,28	6,635
trikosan (C23)	23,11	14,92
tetrakosan (C24)	nd	nd
pentakosan (C25)	1,809	1,168
hexakosan (C26)	2,333	1,506
heptakosan (C27)	<LOQ	<LOQ
oktakosan (C28)	24,30	15,69
nonakosan (C29)	nd	nd
triakontan (C30)	1,369	0,884
hentriakontan (C31)	nd	nd
dotriakontan (C32)	nd	nd
suma		189,7

Příloha 25: Výsledky n-alkanů dehet 5

Tab. 37: Stanovené koncentrace n-alkanů ve vzorku dehtu 5, odběr 26.10.2010, surový, 110 l plynu, druhá nádoba, nd – nedetekováno, <LOQ – koncentrace menší než limit kvanftifikace

n-alkan	koncentrace [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	koncentrace [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]
dekan (C10)	nd	nd
undekan (C11)	176,5	9,307
dodekan (C12)	nd	nd
tridekan (C13)	nd	nd
tetradekan (C14)	4,086	0,215
pentadekan (C15)	35,84	1,890
hexadekan (C16)	nd	nd
heptadekan (C17)	nd	nd
oktadekan (C18)	nd	nd
nonadekan (C19)	3,450	0,182
eikosan (C20)	3,250	0,172
heneikosan (C21)	9,560	0,504
dokosan (C22)	5,990	0,316
trikosan (C23)	15,63	0,824
tetrakosan (C24)	nd	nd
pentakosan (C25)	<LOQ	<LOQ
hexakosan (C26)	2,380	0,126
heptakosan (C27)	nd	nd
oktakosan (C28)	8,990	0,475
nonakosan (C29)	nd	nd
triakontan (C30)	10,79	0,569
hentriakontan (C31)	0,688	0,036
dotriakontan (C32)	0,778	0,041
suma		14,67

Příloha 26: Výsledky n-alkanů dehet 6

Tab. 38: Stanovené koncentrace n-alkanů ve vzorku dehtu 6, odběr 26.10.2010, surový, 110 l plynu, třetí nádoba, nd – nedetekováno, <LOQ – koncentrace menší než limit kvantifikace

n-alkan	koncentrace [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	koncentrace [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]
dekan (C10)	nd	nd
undekan (C11)	94,61	12,90
dodekan (C12)	nd	nd
tridekan (C13)	nd	nd
tetradekan (C14)	6,050	0,825
pentadekan (C15)	55,96	7,630
hexadekan (C16)	nd	nd
heptadekan (C17)	nd	nd
oktadekan (C18)	nd	nd
nonadekan (C19)	3,160	0,431
eikosan (C20)	5,490	0,749
heneikosan (C21)	7,820	1,070
dokosan (C22)	4,414	0,602
trikosan (C23)	9,010	1,230
tetrakosan (C24)	nd	nd
pentakosan (C25)	nd	nd
hexakosan (C26)	1,160	0,158
heptakosan (C27)	0,088	0,012
oktakosan (C28)	6,390	0,872
nonakosan (C29)	nd	nd
triakontan (C30)	0,314	0,043
hentriakontan (C31)	1,780	0,243
dotriakontan (C32)	nd	nd
suma		26,76

Příloha 27: Výsledky n-alkanů dehet 7

Tab. 39: Stanovené koncentrace n-alkanů ve vzorku dehtu 7, odběr 26.10.2010, surový, 110 l plynu, čtvrtá nádoba, nd – nedetekováno, <LOQ – koncentrace menší než limit kvanftifikace

n-alkan	koncentrace [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	koncentrace [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]
dekan (C10)	nd	nd
undekan (C11)	29,02	3,165
dodekan (C12)	nd	nd
tridekan (C13)	nd	nd
tetradekan (C14)	nd	nd
pentadekan (C15)	nd	nd
hexadekan (C16)	nd	nd
heptadekan (C17)	nd	nd
oktadekan (C18)	nd	nd
nonadekan (C19)	nd	nd
eikosan (C20)	nd	nd
heneikosan (C21)	4,201	0,458
dokosan (C22)	1,850	0,202
trikosan (C23)	7,780	0,849
tetrakosan (C24)	1,470	0,160
pentakosan (C25)	nd	nd
hexakosan (C26)	<LOQ	<LOQ
heptakosan (C27)	nd	nd
oktakosan (C28)	7,600	0,829
nonakosan (C29)	nd	nd
triakontan (C30)	nd	nd
hentriakontan (C31)	nd	nd
dotriakontan (C32)	nd	nd
suma		5,750

Příloha 28: Výsledky n-alkanů dehet 8

Tab. 40: Stanovené koncentrace a-alkanů ve vzorku dehtu 8, odběr 3.11.2010, 9:00-10:10, 115 l plynu, nd – nedetekováno, <LOQ – koncentrace menší než limit kvanftifikace

n-alkan	koncentrace [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	koncentrace [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]
dekan (C10)	nd	nd
undekan (C11)	98,02	150,0
dodekan (C12)	nd	nd
tridekan (C13)	nd	nd
tetradekan (C14)	nd	nd
pentadekan (C15)	nd	nd
hexadekan (C16)	nd	nd
heptadekan (C17)	nd	nd
oktadekan (C18)	nd	nd
nonadekan (C19)	nd	nd
eikosan (C20)	nd	nd
heneikosan (C21)	nd	nd
dokosan (C22)	1,980	3,030
trikosan (C23)	2,930	4,480
tetrakosan (C24)	nd	nd
pentakosan (C25)	6,880	10,54
hexakosan (C26)	3,730	5,700
heptakosan (C27)	nd	nd
oktakosan (C28)	4,460	6,830
nonakosan (C29)	nd	nd
triakontan (C30)	nd	nd
hentriakontan (C31)	nd	nd
dotriakontan (C32)	nd	nd
suma		180,6

Příloha 29: Výsledky n-alkanů dehet 10

Tab. 41: Stanovené koncentrace n-alkanů ve vzorku dehtu 10, odběr 3.11.2010, 11:45-12:25, 110 l plynu, nd – nedetekováno, <LOQ – koncentrace menší než limit kvanftifikace

n-alkan	koncentrace [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	koncentrace [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]
dekan (C10)	nd	nd
undekan (C11)	16,04	13,71
dodekan (C12)	nd	nd
tridekan (C13)	nd	nd
tetradekan (C14)	nd	nd
pentadekan (C15)	nd	nd
hexadekan (C16)	nd	nd
heptadekan (C17)	nd	nd
oktadekan (C18)	nd	nd
nonadekan (C19)	nd	nd
eikosan (C20)	nd	nd
heneikosan (C21)	nd	nd
dokosan (C22)	nd	nd
trikosan (C23)	nd	nd
tetrakosan (C24)	nd	nd
pentakosan (C25)	nd	nd
hexakosan (C26)	nd	nd
heptakosan (C27)	nd	nd
oktakosan (C28)	nd	nd
nonakosan (C29)	nd	nd
triakontan (C30)	nd	nd
hentriakontan (C31)	nd	nd
dotriakontan (C32)	nd	nd
suma		13,71

Příloha 30: Výsledky n-alkanů dehet 9 a 11**Tab. 42:** Stanovené koncentrace n-alkanů ve vzorcích dehtu 9 a 11

dehet 9, odběr 3.11.2010, 9:00-10:10, hadička, 115 l plynu

dehet 11, odběr 3.11.2010, 11:45-12:25, hadička, 110 l plynu

nd – nedetekováno, <LOQ – koncentrace menší než limit kvantifikace

n-alkan	koncentrace v dehtu 9 [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	koncentrace v dehtu 11 [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]
dekan (C10)	nd	nd
undekan (C11)	nd	nd
dodekan (C12)	nd	nd
tridekan (C13)	nd	nd
tetradekan (C14)	14,75	12,04
pentadekan (C15)	120,4	nd
hexadekan (C16)	nd	nd
heptadekan (C17)	nd	2,350
oktadekan (C18)	nd	nd
nonadekan (C19)	38,07	48,47
eikosan (C20)	39,58	49,03
heneikosan (C21)	69,27	52,10
dokosan (C22)	58,00	50,53
trikosan (C23)	80,45	73,35
tetrakosan (C24)	4,950	21,13
pentakosan (C25)	25,52	15,79
hexakosan (C26)	23,45	34,43
heptakosan (C27)	6,240	21,25
oktakosan (C28)	60,82	61,59
nonakosan (C29)	64,39	n
triakontan (C30)	23,20	30,50
hentriakontan (C31)	6,340	13,82
dotriakontan (C32)	nd	7,530
suma	635,4	493,9