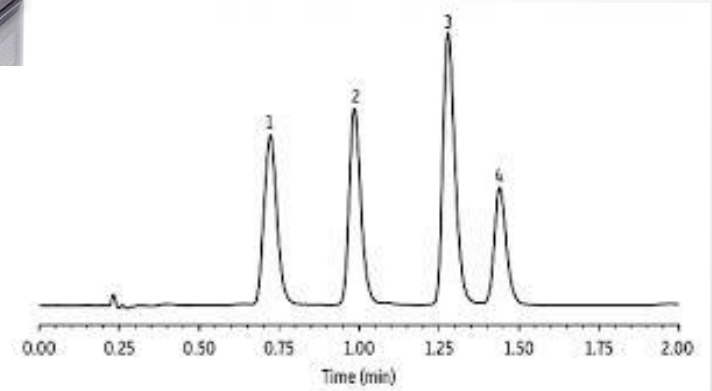


# Základy analýz hornin a zemin z pohledu analytické geochemie



Mgr. Štěpán Káňa  
doc. Mgr. Eva Geršlová, Ph.D.  
PřF MU, JS 2021

# Co dnes uslyšíte?

- Ukážeme si analytický postup od vzorkování po vyhodnocení dat
- Budeme se zabývat běžnými laboratorními postupy s pojenými s geochemií
- Představíme si v kostce nejběžnější instrumentální metody současné analytické chemie
- Na příkladu z reálné praxe si ukážeme práci analytického geochemika

**Vaším úkolem bude také sledovat prezentaci. V té se nachází 3 slidy (se žlutým pozadím), na kterých je jednoduchý početní úkol. Ten nebude nijak ústně komentován, máte přibližně 10 s si jej zapsat a vypočítat. Výsledné číslo je součtem dílčích výsledných čísel těchto tří slidů. Na konci lekce můžete tak svůj výsledek nahlásit a vyhrát exkurzi do Zkušební laboratoře MND a.s. v Lužicích u Hodonína. ☺**

# Analýza hornin, zemin

- stanovení organických sloučenin
- stanovení anorganických sloučenin

## Specifické problémy environmentálních analýz

- nízká homogenita vzorků
- nízká stabilita vzorků
- hodně typů matrice
- široké spektrum koncentrací
- monitorování na hranici detekčních limitů
- rizika sekundárních kontaminací
- vysoká finanční náročnost

# Organické látky



- Vysoká diverzita s ohledem na strukturu a fyzikálně chemické vlastnosti (známo desítky milionů organických látek)

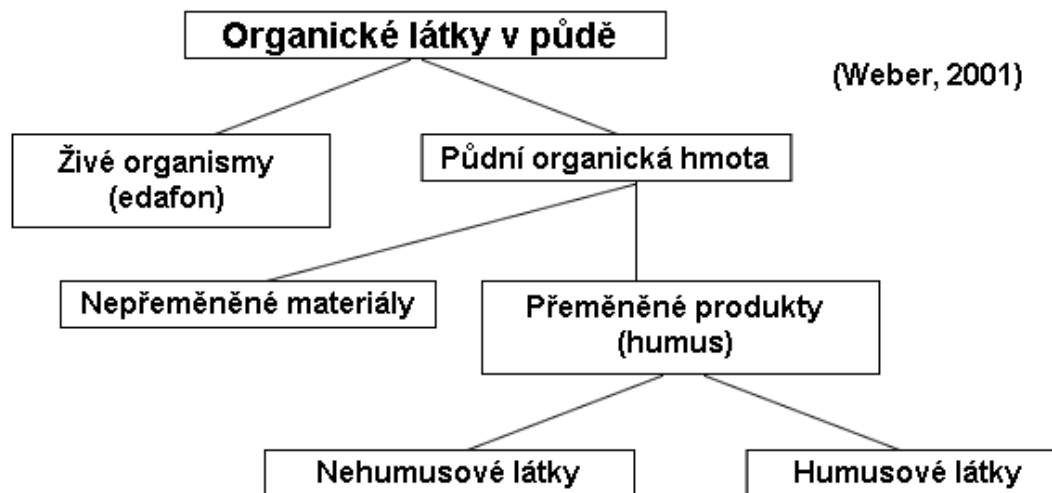
- Vyskytují se ve vodě nebo půdě podle polarit vyjádřené rozdělovací koeficientem (oktanol/voda)  $K_{ow}$  (hydro / lipofilní) – vliv na transport a následnou distribuci

$$K_{ow} = \frac{c_o}{c_w}$$

$c_o$  = koncentrace látky v oktanolu

$c_w$  = koncentrace látky ve vodě

## •Přírodní látky

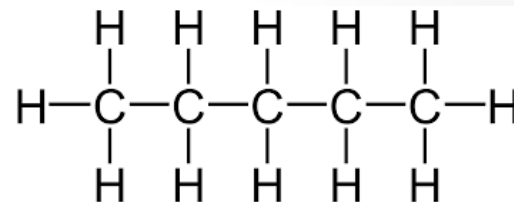


## •Antropogenní látky

**polutanty** – znečišťující látky

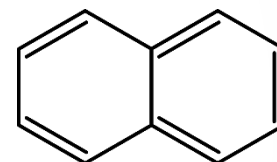
**xenobiotika** – látky cizorodé živým organismům

Příklady:



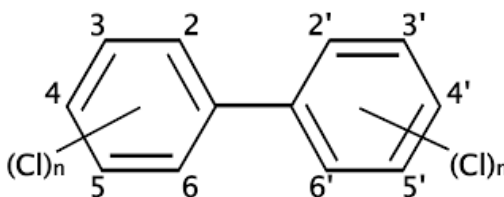
Nepolární extrahovatelné látky „**NEL**“

Uhlovodíky C<sub>10</sub> – C<sub>40</sub>

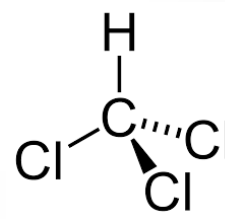


Polyaromatické uhlovodíky „**PAU**“

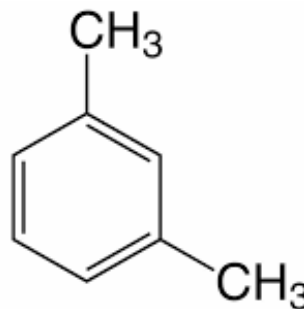
Polychlorované bifenyly „**PCB**“



Těkavé organické látky „**TOL**“



Benzen-toluen-ethylbenzen-xylen „**BTEX**“



# Chemická analýza geomateriálů anorganická

- Stanovení hlavních a vedlejších prvků (silikátová analýza)
- Stanovení stopových prvků
- Stanovení izotopových poměrů stabilních i radiogenních izotopů

Periodic Table of the Elements

The image shows a standard periodic table of elements, color-coded by groups. A legend at the top center identifies the following categories:

- Alkali metals (red)
- Alkaline earth metals (orange)
- Transition metals (blue)
- Post-transition metals (yellow)
- Metalloids (green)
- Nonmetals (purple)
- Halogens (pink)
- Noble gases (grey)

The table includes elements from Hydrogen (H) to Oganesson (Og), with the lanthanide and actinide series shown below the main grid.

# Cesta vzorku

Vzorkování (měření)  
v terénu



Stabilizace vzorku a přeprava  
do laboratoře



Úprava vzorku  
v laboratoři

Měření analytického signálu



Vyhodnocení dat  
a vypracování zprávy

Průběh	Výsledky	Měření	Data	Měření	průměr	Měření
1	1000	1000	1000	1000	1000	1000
2	1000	1000	1000	1000	1000	1000
3	1000	1000	1000	1000	1000	1000
4	1000	1000	1000	1000	1000	1000
5	1000	1000	1000	1000	1000	1000
6	1000	1000	1000	1000	1000	1000
7	1000	1000	1000	1000	1000	1000
8	1000	1000	1000	1000	1000	1000
9	1000	1000	1000	1000	1000	1000
10	1000	1000	1000	1000	1000	1000
11	1000	1000	1000	1000	1000	1000
12	1000	1000	1000	1000	1000	1000
13	1000	1000	1000	1000	1000	1000
14	1000	1000	1000	1000	1000	1000
15	1000	1000	1000	1000	1000	1000
16	1000	1000	1000	1000	1000	1000
17	1000	1000	1000	1000	1000	1000
18	1000	1000	1000	1000	1000	1000
19	1000	1000	1000	1000	1000	1000
20	1000	1000	1000	1000	1000	1000
21	1000	1000	1000	1000	1000	1000
22	1000	1000	1000	1000	1000	1000
23	1000	1000	1000	1000	1000	1000
24	1000	1000	1000	1000	1000	1000
25	1000	1000	1000	1000	1000	1000



# Úpravy vzorků a běžné laboratorní operace

- Vážení
- Sušení
- Rozpouštění
- Drcení a mletí
- Míchání a homogenizace
- Odstředění a separace
- Zakoncentrování (vypařování)
- Tvorba výbrusů a lisování tablet
- Rozklady pevných vzorků (převádění pevných vzorků do roztoků)
- Extrakce





# Převádění do roztoků

Převedení pevných vzorků do roztoků účinkem směsí kyselin nebo hydroxidů (tzv. „mokrý cesta“) nebo tavením (tzv. „suchá cesta“)

Rozklady jsou buď otevřené (za atmosférického tlaku) nebo uzavřené (pomocí autoklávů za zvýšeného tlaku)

Většinou probíhají za zvýšené teploty – nad kahanem, v sušičce, na elektrické plotýnce, v muflové peci nebo pomocí mikrovlnné trouby

Spíše se používají pro anorganickou analýzu – analýzu prvků



**Extrakce** - cílem je přemístit analyt do chemické fáze vhodné pro analýzu, při odstranění interferujících složek a při dosažení vhodné koncentrace

- volba rozpouštědla .....nejlépe rozpouštějící analyt, volba z manuálu nebo zkušenosti
- používají se spíše pro analýzu organických sloučenin

### **Rozpouštědla**

Pentan

Diethylether

Ethylacetát

Benzen

Propanol

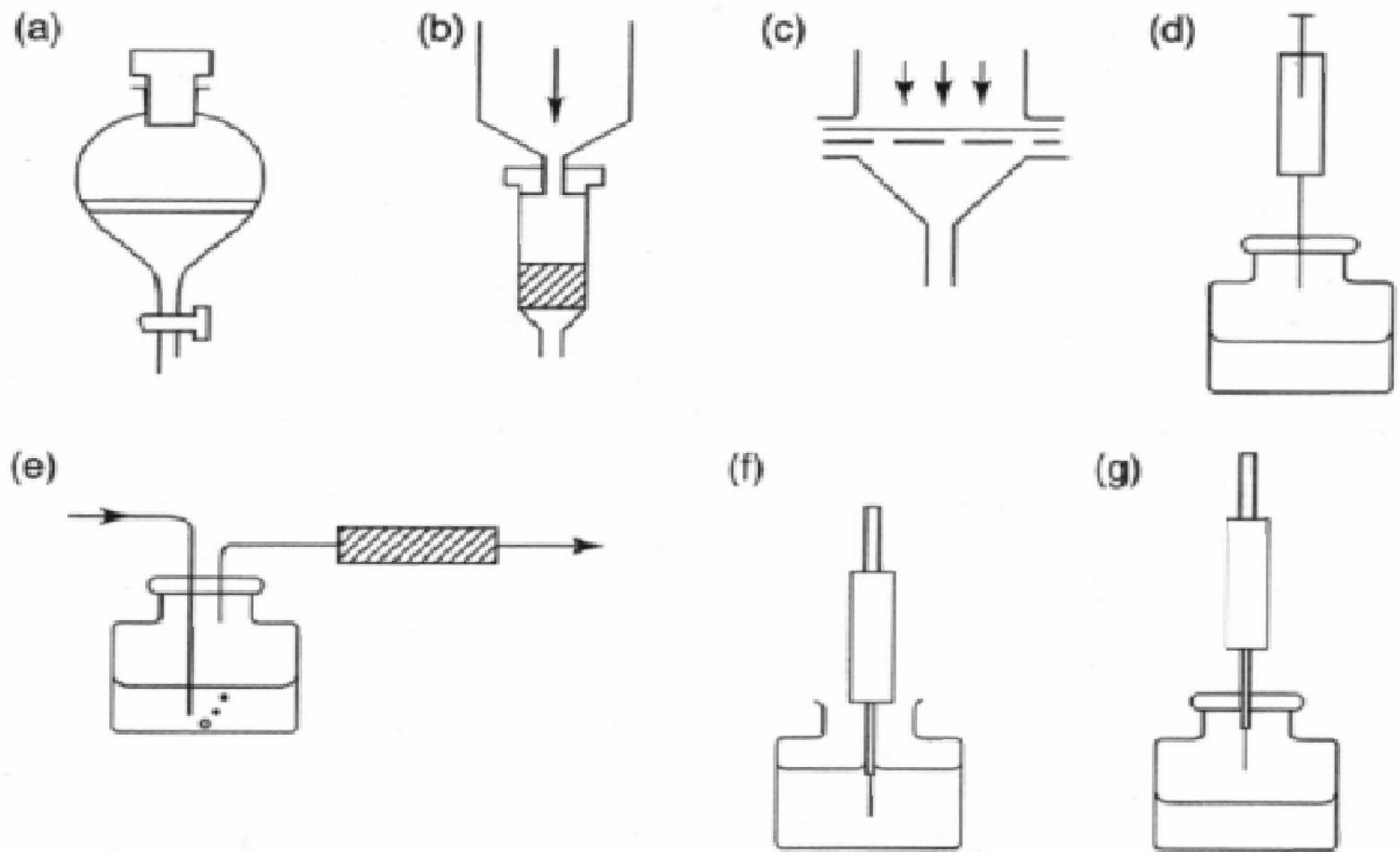
Perchlorethylen

Acetonitril

Methanol

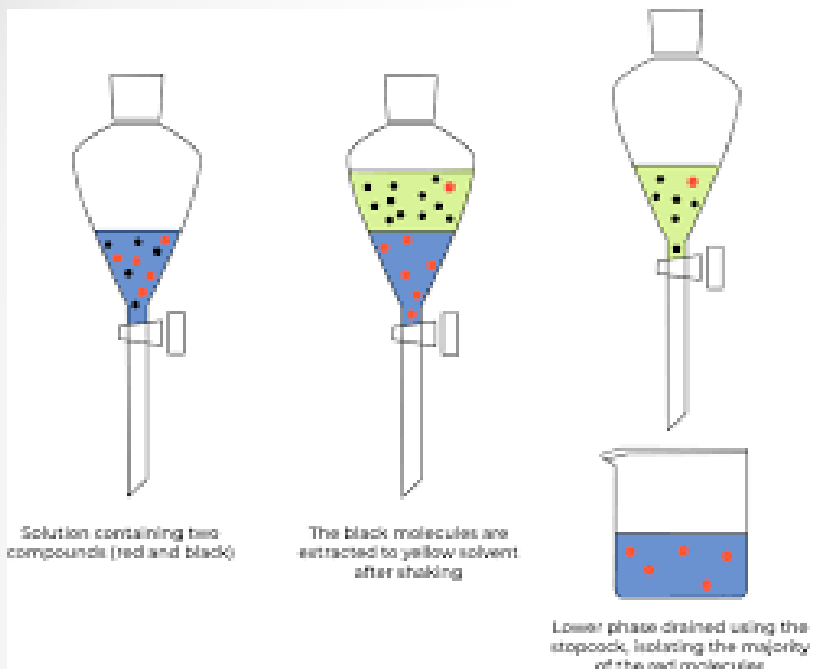
### **Extrakční techniky:**

- solvent extraction
- liquid-liquid extraction
- solid phase extraction
- semipermeable membrane separation
- head space analysis



**Figure 4.1** Summary of extraction methods: (a) solvent extraction; (b) solid-phase extraction - cartridge; (c) solid-phase extraction - disc; (d) head-space analysis; (e) purge and trap; (f) solid-phase microextraction - direct; (g) solid-phase microextraction - head-space.

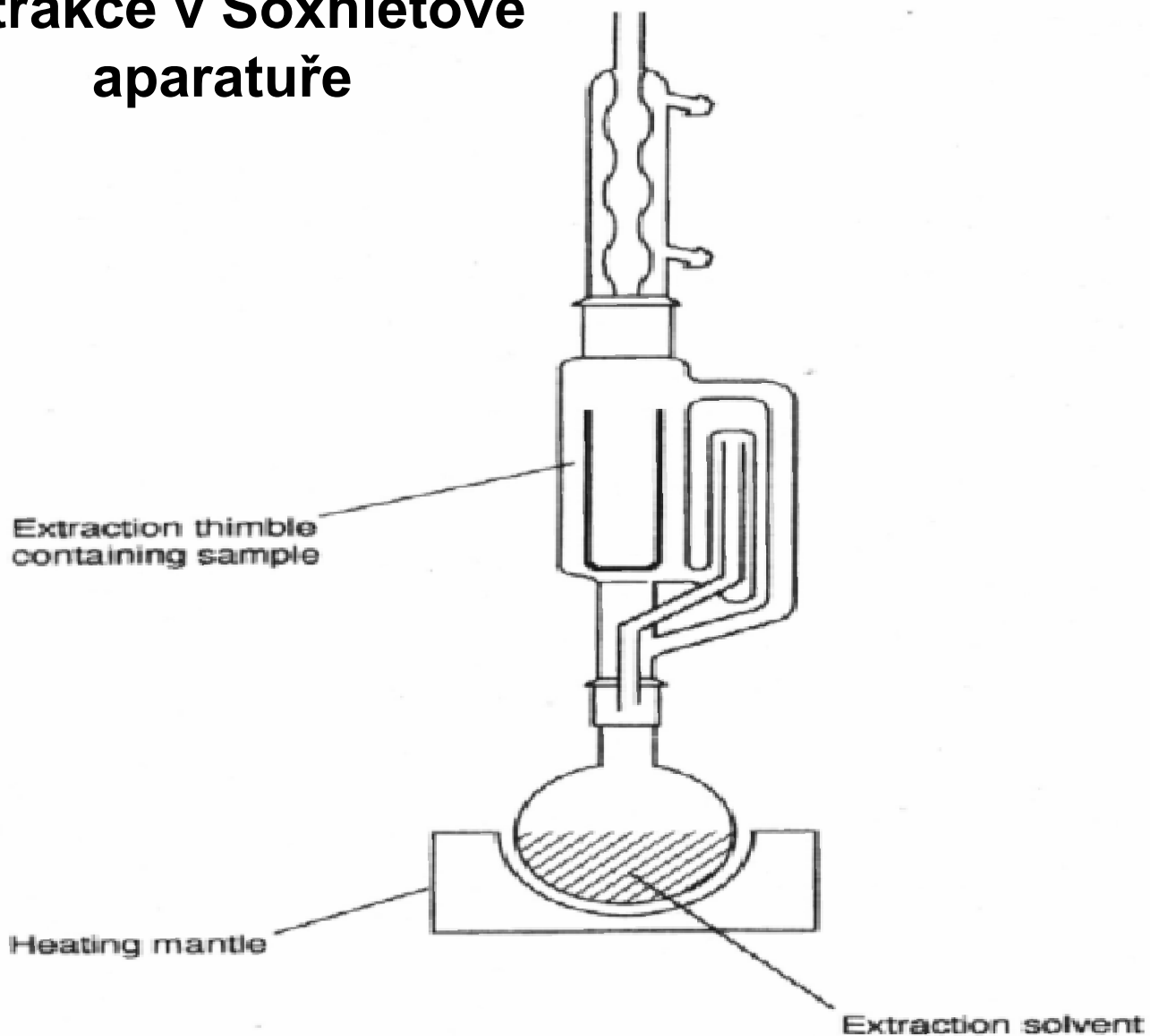
# Extrakce kapalina - kapalina



- účinnost extrakce závisí na teplotě, pH, iontové síle, době třepání, poměru rozpouštědel
- pro dobrou opakovatelnost nutno striktní dodržování podmínek a parametrů



# Extrakce v Soxhletové aparatuře



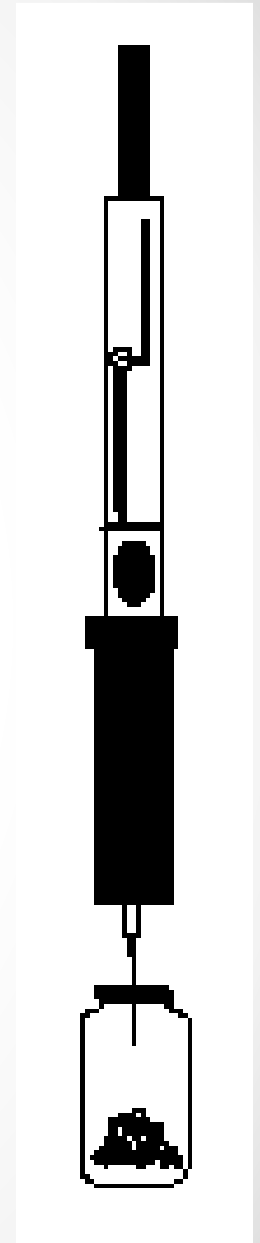
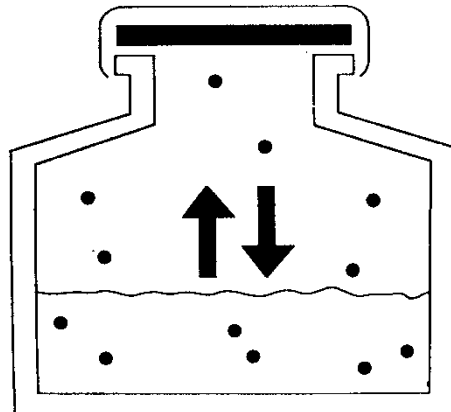
**Figure 5.1** Schematic of a Soxhlet extraction system.

# Mikroextrakce tuhou fází

## Mikroextrakce na tuhé fázi

- solid phase microextraction (**SPME**)
- původně vyvinuta pro stopová množství organických látek ve vodných roztocích
- adsorpce analytu v roztoku nebo nad roztokem na křemenné vlákno potažené tuhou sorpční fází
- následuje tepelná desorpce v injektoru plynové chromatografie
- poměrně rychlá, levná, účinná metoda v malém měřítku

"Head-space,,

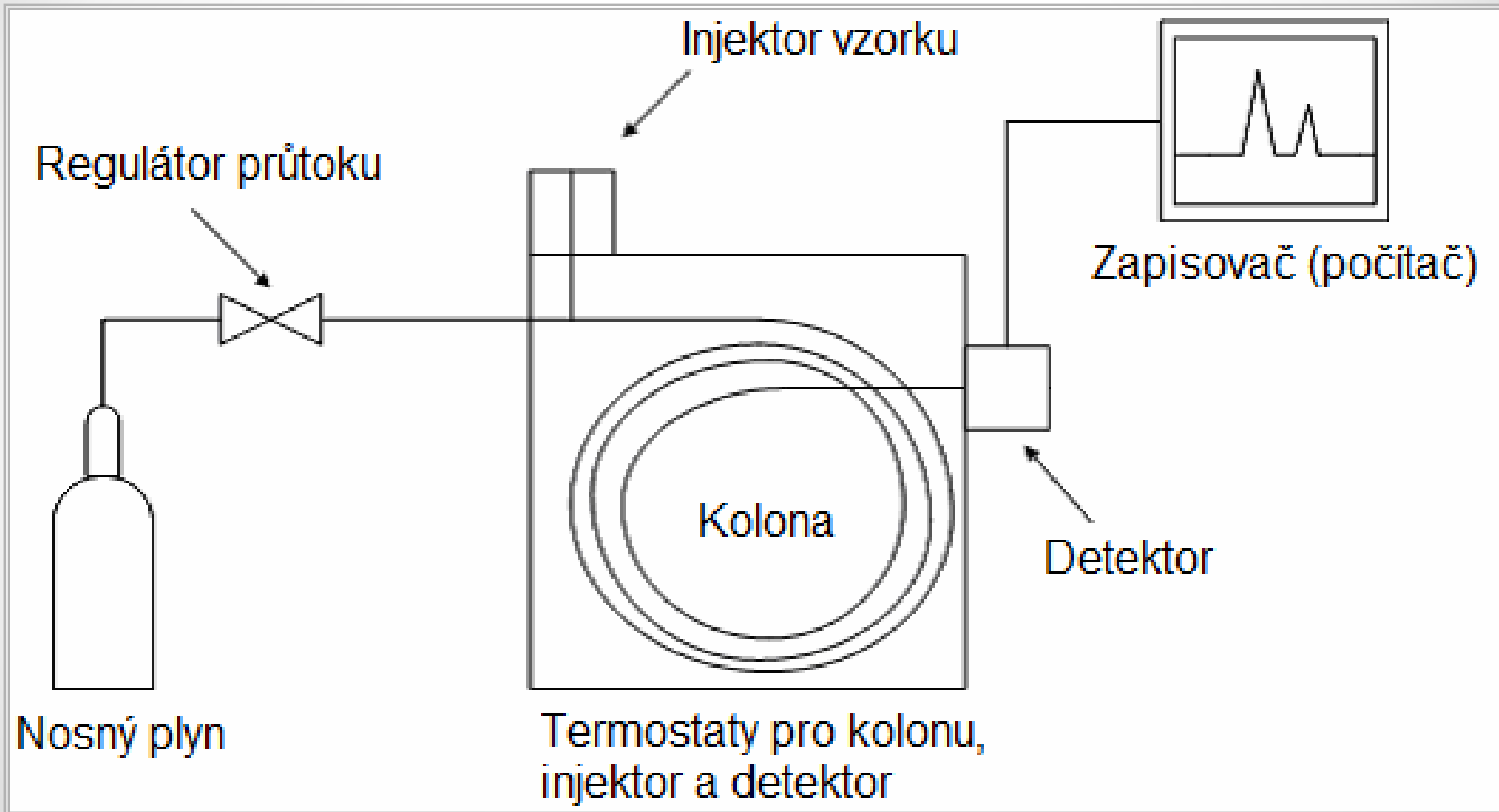




# Instrumentální analytické metody

- Přístroje (instrumenty) reagují na určitou vlastnost analyzované látky a poskytují analytický signál
- Intenzita signálu souvisí s množstvím analytu
- Rozlišujeme metody:
  - **separační** (plynová, kapalinová chromatografie, hmotnostní spektrometrie, elektroforéza)
  - **optické** (spektroskopie atomová absorpční, infračervená, rentgenová fluorescenční)
  - **elektrochemické** (potenciometrie, konduktometrie)
  - **termické** (termogravimetrická analýza)

# Plynová chromatografie (GC)



Obecné schéma plynového chromatografu

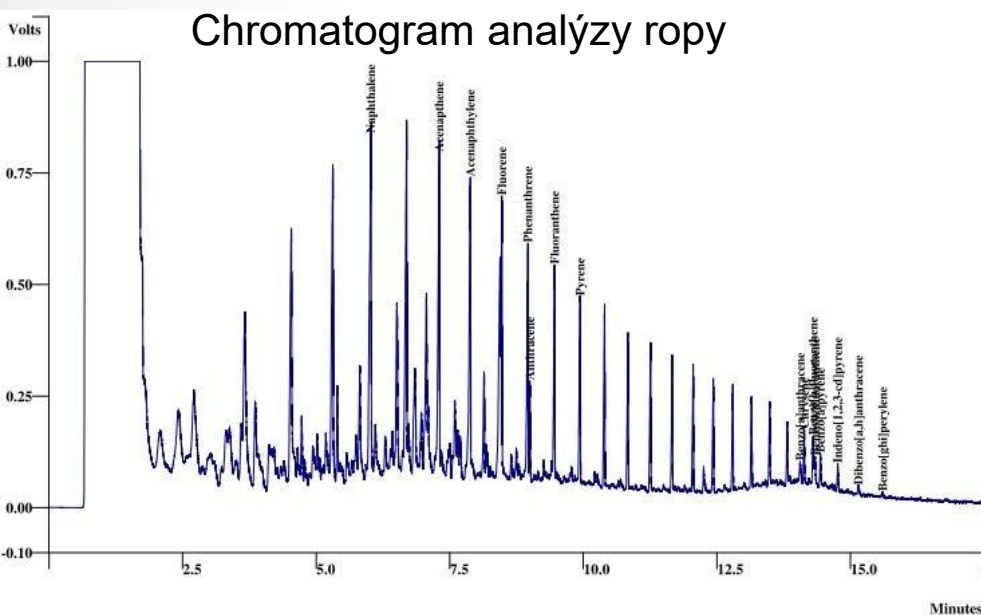
**Nosný plyn: Vodík, Helium,  
Argon, Dusík**

**Nástřik vzorku: Split / splitless,  
On-column, PTV; SPME**

**Separace: Izotermická analýza,  
teplotní programování; konst. p  
či V (ml/min)**

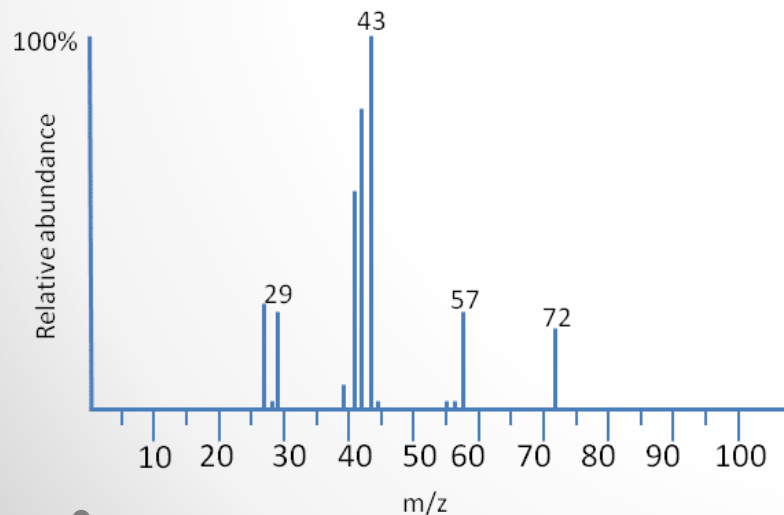
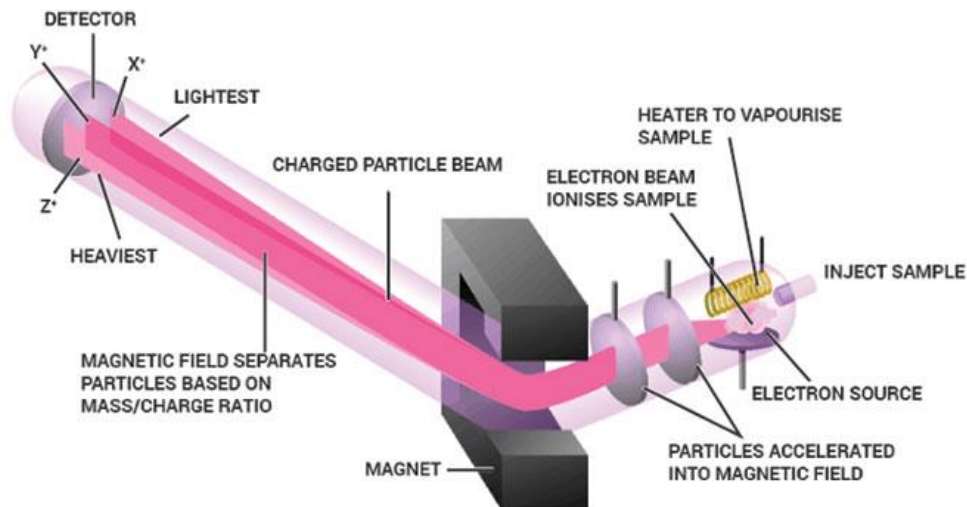
**Detektory: ECD, FID, TCD, MS;**

**Analýza organických látek**



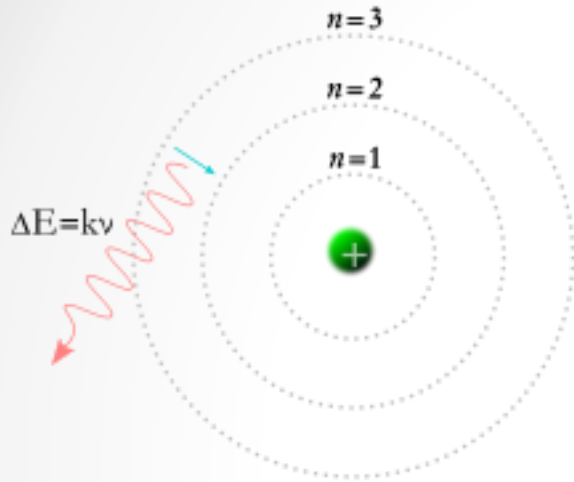
# Hmotnostní spektrometrie (MS)

## MASS SPECTROMETRY

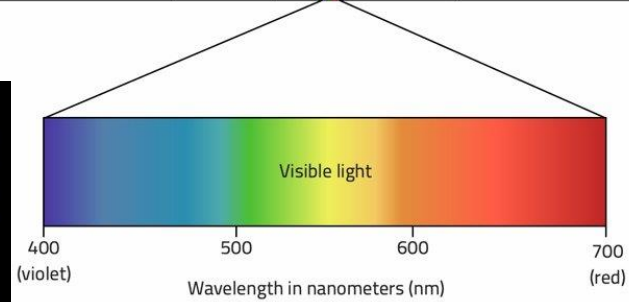
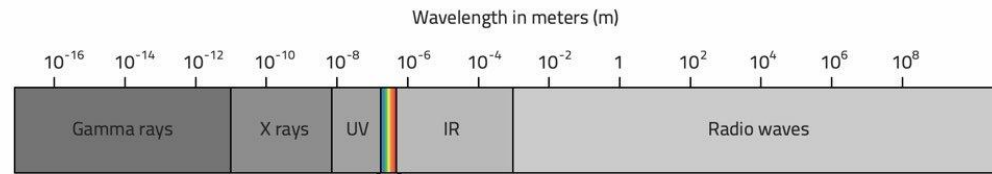


- Nejčastěji ve spojení s GC
- Probíhá buď v pozitivním (+) módu nebo negativním (-)
- Spektrum obsahuje molekulový pík a/nebo píky molekulových fragmentů (části)
- K určování analytů se používá knihovna spekter, která umí spektra porovnávat s referenčními a určovat mezi nimi shodu
- Analýza organických i anorganických částic a také izotopů

# Atom a foton



$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$



Continuous Spectrum



Emission Spectrum



Absorption Spectrum

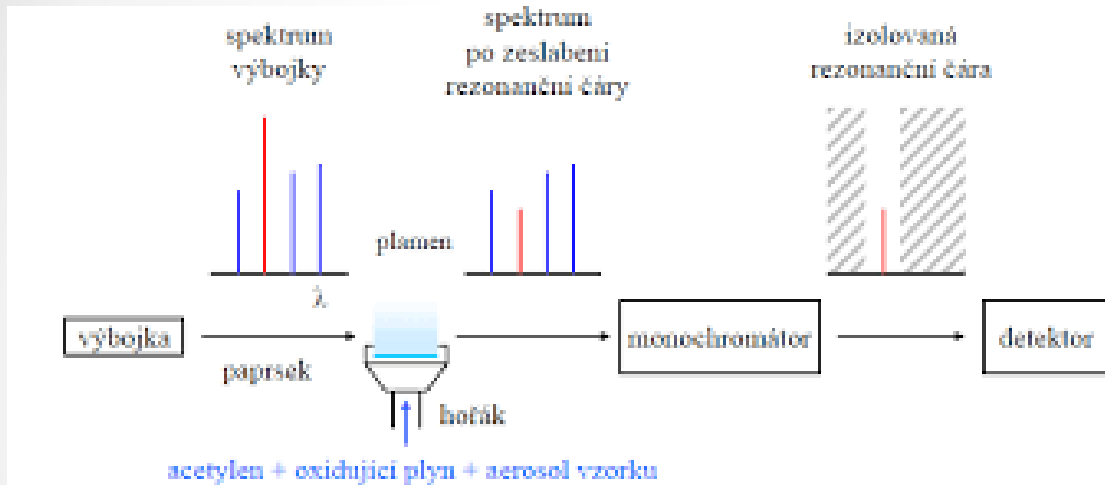


# Interakce foton – atom/molekula

Oblast světla	Děj
infračervená	vibrace, rotace, translace molekul
viditelná, blízká UV	přechody valenčních elektronů, disociace vazeb
rentgenová	přechody vnitřních elektronů v atomu

# Atomová spektroskopie

## Atomová absorpční spektroskopie (AAS)

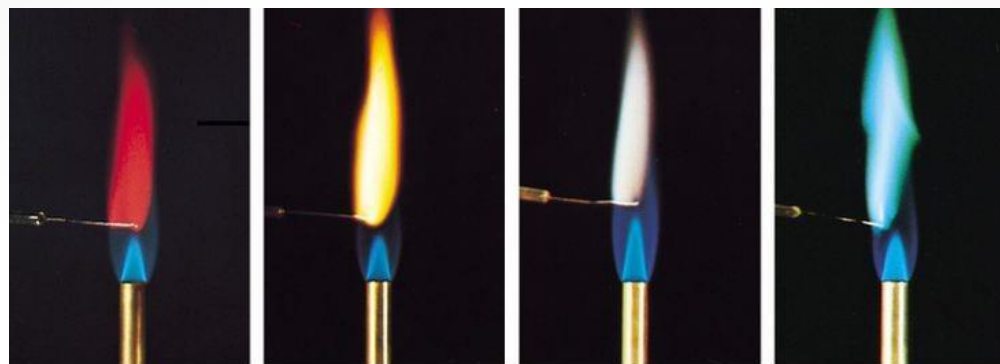


- Podle atomizace:
  - plamenová (F)
  - elektrotermická (ETA)
- Prvková analýza (roztoková)





# Optická emisní spektroskopie (OES)



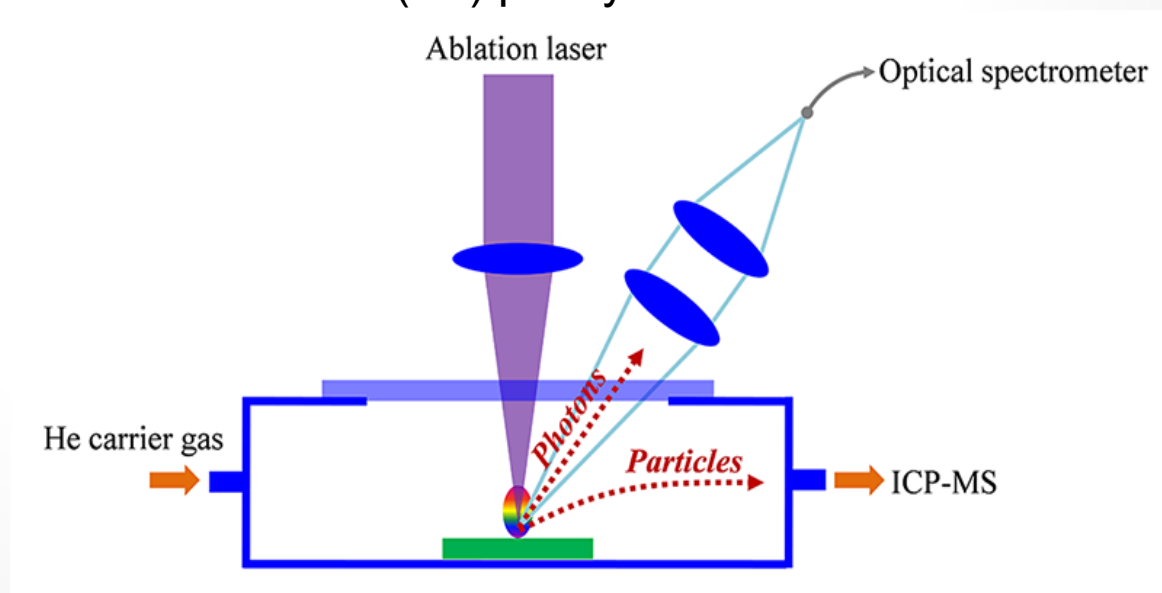
lithium

sodium

potassium

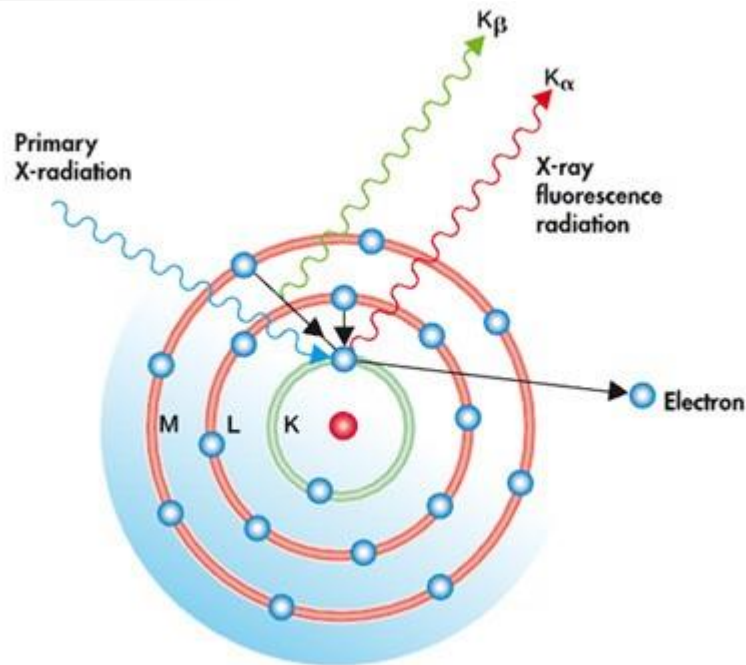
copper

- Jako způsob excitace atomů (budící zdroj) se používá a) jiskrový výboj, b) obloukový výboj, c) indukčně vázané plazma (ICP)
- Prvková analýza (roztoková)
- Metodu lze spojit s laserovou ablací (LA) pevných vzorků (analýza povrchů)



# Roentgenová fluorescenční spektroskopie (XRF)

- Snadná a rychlá analýza (stolní i přenosné přístroje)
- Analýza prvků pevných vzorků i kapalin
- Pevný vzorek lisován do tablet nebo měřen bez úprav



*Tabulka 1.5: Srovnání detekčních limitů nejběžnějších metod užívaných v analýze geomateriálů*

Prvek	FAAS <sup>1)</sup>		ICP OES <sup>1)</sup>		ICP MS <sup>2)</sup>		XRF		OES
	ideální roztok (mg l <sup>-1</sup> )	celková hornina (mg kg <sup>-1</sup> )	ideální roztok (mg l <sup>-1</sup> )	celková hornina (mg kg <sup>-1</sup> )	ideální roztok (mg l <sup>-1</sup> )	celková hornina (mg kg <sup>-1</sup> )	ED <sup>3)</sup> hornina ** (mg kg <sup>-1</sup> )	WD <sup>4)</sup> hornina ** (mg kg <sup>-1</sup> )	jiskrový hornina (mg kg <sup>-1</sup> )
Si	0,45	90	0,024	5	*	*	982	467	20
Ti	0,21	42	0,007 6	1,5	0,000 1	0,1	180	144	2
Al	0,06	12	0,046	9	0,000 5	0,5	888	280	10
Fe	0,015	3	0,012 4	2,5	0,05	50	175	182	8
Mn	0,006	1,2	0,002 8	15	0,000 05	0,05	116	186	2
Mg	0,000 6	0,12	0,06	12	0,000 1	0,1	1 542	561	5
Ca	0,003	0,6	0,02	4	*	*	117	65	50
Na	0,001	0,2	0,058	12	0,001	1	7 122	1 781	500
K	0,003	0,6	12	2 400	0,005	5	175	61	7 000
P	120	24 000	0,152	30	0,1	100	234	65	2 000
Cr	0,009	3	0,014	3	0,000 05	0,05-0,5	***	10	2
Sr	0,015	1	0,000 84	2	0,000 005	0,005-0,05	***	10	1
Rb	0,015	1	75	15 000	0,000 05	0,05-0,5	***	8	6
Pb	0,06	1	0,084	20	0,000 005	0,005-0,05	***	20	40
U	90	10 000	0,674	80	0,000 005	0,005-0,05	***	25	430
La	6	1 200	0,022	7	0,000 001	0,001	***	20	30

\* - nestanovuje se, \*\* - tavená peleta, \*\*\* - neuvedeno

Zdroje: <sup>1)</sup> Potts (1995); <sup>2)</sup> např. Strnad (2005, 2008); <sup>3)</sup> Potts et al. (1984); <sup>4)</sup> Norrish a Hutton (1969).