



Centrum pro výzkum  
toxických látek  
v prostředí

# Analytická chemie životního prostředí

## Anorganické polutanty

Jan Kuta



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace tohoto předmětu je spolufinancována Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky

# Osnova

1. Zpracování a stabilizace environmentálních vzorků
2. Volumetrické metody v analýze vod
3. Organoleptické analýzy a (ne)rozpuštěné látky
4. Anionty ve vodách
5. Anorganické plyny v ovzduší
6. Základní parametry půd – pH a TOC
7. Analytika (toxických) kovů



## Specifika environmentální analytická chemie

- **Velká škála analytů** tj. různorodost analytických technik
- **Velká koncentrační rozpětí** tj. pro některé analyty rozdíly v obsazích v určitých matricích i několik koncentračních řádů → hrozba kroskontaminací v průběhů přípravy a analýzy, robustní metody pracující v širším koncentračním rozsahu ...
- **Různé typy matric, komplikované matrice** → nutné vyvinout různé extrakční postupy, různé interference (ovlivnění výsledku) pro stejný analyt v různých matricích
- **Špatná homogenita** některých materiálů (např. půdy a sedimenty)
- **Nízká stabilita** některých analytů v matricích – např. sorpce analytů na stěny vzorkovacích nádob, nízká tepelná stabilita, změny způsobené mikrobiální aktivitou
- ...

## Při transportu a úpravě vzorků je nutno zamezit

- **Ztrátám** analytů rozkladem např.
  - Oxidací vzdušným kyslíkem – naplnit nádoby po okraj
  - Mikrobiální aktivitou – tmavé sklo, aditiva
  - UV zářením – tmavá skla
  - Tepelným rozkladem – chlazení v chladících boxech
- **Sorpce** analytů na stěny vzorkovací nádoby
  - Kritické u vod - např. stanovení toxických kovů ve vodách – zakyselení
- **Reakcím vedoucí k chemickým změnám** jako např. tvorbě koloidů (sorpce a spolusrážení analytů)
- **Kontaminaci** z okolního prostředí
  - Při vzorkování a transportu
  - Při úpravě v laboratoři jako je homogenizace, sítování, sušení ...
- **Změnám při analýze/extrakci** – transformace analytů

## Složení vod

- H<sub>2</sub>O ☺
- Anorganické kationty a anionty (TDS desítky až stovky mg/L pro sladké vody, slané vody - 30 – 40 g/L (např. mrtvé moře 300 g/kg))
- Rozpuštěná organická hmota (DOC) – huminové kyseliny, fenoly
- Rozpuštěné plyny – O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ...
- Přechodné kovy – přirozeně se vyskytující i jako kontaminanty
- Koloidní částice a unášené částičky sedimentů
- Antropogenní kontaminanty (pesticidy, surfaktanty ...)

## Znečištění vod

- **Primární** – látky dostávající se do vody (různé povahy od toxických kovů, aniontů přes POPs a bakterie)
- **Sekundární** – např. eutrofizace vod po kontaminaci toku fosforečnany a dusičnany - tvorba toxických metabolitů sinic ...



# Zpracování a stabilizace vzorků - voda

## Stabilizace vzorků vod

- Filtrovaná vs. nefiltrovaná voda
  - Filtrace obvykle přes 0,45  $\mu\text{m}$  resp. 0,22  $\mu\text{m}$  membránový filtr – oddělení koloidních částic resp. mikroorganismů od rozpuštěných látek
  - Koloidní částice mohou sorbovat např. TMs a POPs



## Stabilizace vzorků vod

- **Neexistence jednotného postupu** stabilizace pro všechny analyty
- Vždy volit podle typu analytu/ů
- Analyzovat co nejdříve případně stabilizovat
- Velké **ztráty** hrozí obzvláště v případě **plynných analytů**, které nelze stabilizovat ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $Cl_2$ ) - dostatečně naplněné nádoby, chladit na  $4\text{ }^\circ\text{C}$  – zvýšení rozpustnosti plynů
- **Teplota, pH,  $Cl_2$ , chuť, pach a barva** by měly být stanoveny **okamžitě**
- $CO_2$ , ZNK, KNK - optimálně v den odběru (NELZE stabilizovat)
- CHSK, BSK, vodivost a rozpuštěné látky do 24 h

## Stabilizace

- Stopové prvky - 0,5 ml  $HNO_3$  popř.  $HCl$  /100 ml
- CHSK,  $HN_4^+$  a některé anionty 0,1 m  $H_2SO_4$  na 100 ml
- Dusičnany, dusitany, sírany, fosforečnany - chloroform

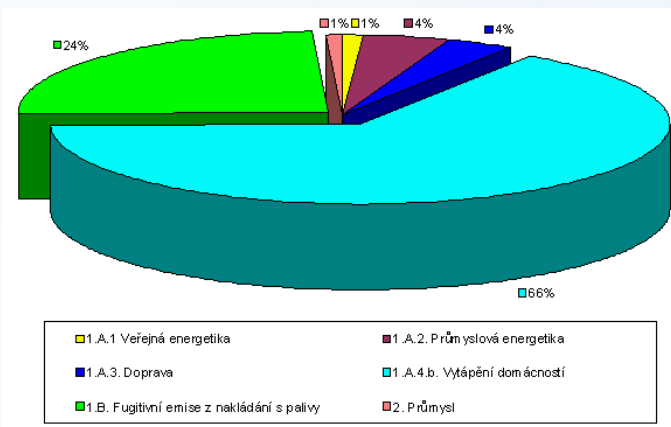
# Zpracování a stabilizace vzorků - ovzduší

## Složení ovzduší

- Spodních 10 km atmosféry
- N<sub>2</sub> (78,1 %), O<sub>2</sub> (20,9 %), Ar (0,9 %)
- Dále vodní páry, CO<sub>2</sub>, Ne, He v menší míře H<sub>2</sub>S, CO ...

## Znečištění ovzduší

- Polévatý prach (pm 10, pm 2,5, pm 1)
- Anorganické plyny, především NO<sub>x</sub> a SO<sub>x</sub>
- Těžké kovy na prachových částicích, těkavá Hg volně
- POPs a VOCs (PAHs, PCBs, dioxiny ...) – volně i na částicích



MZP 2007:  
Emise PAHs





## Zpracování vzorků vzduchu

- **Anorganické plyny** ( $O_3$ ,  $SO_x$ ,  $NO_x$ , ...) obvykle **in-situ** měření pomocí instrumentálních technik (fluorescence, coulometrie)
  - Případně **záchyt do vhodného roztoku** pomocí promývačky či na filtru impregnovaném vhodnými činidly (více v kapitole o analytice anorganických plynů) – zde relativně stabilní
- **Toxické kovy**
  - krom Hg vždy na částicích - záchyt na nitrocelulóзовých filtrech (zde stabilní, pozor na kontaminaci z prostředí) → rozklad filtru
  - Záchyt v absorpčních roztocích, v případě Hg – amalgamace



## Složení půd a sedimentů

- Půda vs. sediment – složení podobné
- Heterogenní matrice, proměnlivé složení
- **Různé typy** půd podle **chemického a zrnitostního** složení (písčité, hlinité, černozemně, jíly...)
- **Anorganické složky** – minerály (převážná část) – hlinito-křemičitany,  $\text{SiO}_2$ , oxo/hydroxidy Al-Fe-Mn, sulfidy, uhličitany
- **Organická hmota** – huminové a fulvo kyseliny, zbytky nerozložených organismů

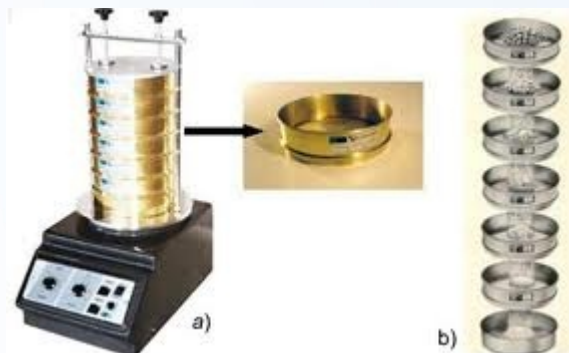
## Vlastnosti půd a sedimentů

- **Omezená migrace** polutantů na rozdíl od vzduchu či vody
- **Sorpce** polutantů na půdní částice (akumulace)
- **Vzorkování - kritický problém** (nerovnoměrné zatížení půd a sedimentů, různé zrnitostní složení – různě velký sorpční povrch)
- Vertikální a horizontální profily pro studium kontaminace prostředí v prostoru a čase

# Zpracování a stabilizace vzorků - půda a sediment

## Zpracování vzorků půd a sedimentů

- Po vzorkování - **analyty obvykle stabilní**, **vyjma vysoce těkavých látek (VOCs)**, popř. redox citlivých sloučenin (sulfidy)
- Po odběru obvykle **sušení** – od laboratorní teploty po 105 °C podle těkavosti analytu např. pro Hg nikdy více než 40°C
- **Lyofylizace** - sublimace vody (led) za sníženého tlaku (nevhodná pro velké objemy)
- Následuje **sítování**
  - Odstranění kamenů a bioty, obvykle síta s velikostí ok 1 mm nebo 2 mm
  - Případně rozsítování na jednotlivé velikostní frakce



# Zpracování a stabilizace vzorků - půda a sediment

## Zpracování vzorků půd a sedimentů

- Následuje **mísení** vzorku a **dělení** vzorku na subvzorky – manuálně či stroje
- V případě nutnosti (obzvláště v analýzách, kde se vychází z malých navážek – řádově jednotky až stovky mg) dále **mletí vzorku** pomocí vibračních či kulových mlýnu – pozor na kontaminace z mlecích nádobek !!!!



## Zpracování vzorků bioty

- Pozor na **transformace analytů**, co nejdříve po odběru zpracovat
- **Separace** jednotlivých částí, pokud je potřeba
- Následuje obvykle **sušení**, vhodněji lyofilizace
- Dále **mletí, drcení, mixování** ... platí zde to samé, co v případě půd a sedimentů – pozor na kontaminace z mlecích nádobek (např. kovových nožů mixéru)
- **ALE** mnohé vzorky obsahují tuky a silice – vzorky se špatně melou - vhodné je vzorky nejprve zmrazit (zkřehčit) pomocí tekutého dusíku = **kryogenní mletí**



# Volumetrické metody pro základní parametry vod

- Volumetrické = titrační = odměrné metody
- Stále používané – **jednoduché a vysoce přesné** (ve srovnání s instrumentálními metodami) zvláště u koncentrovaných vzorků
- Přímé a zpětné titrace
- Acido-bazické, srážecí, komplexometrické, redoxní
- Bod ekvivalence – vizuálně na indikátor, pH, vodivost

## **CHSK (chemická spotřeba kyslíku)**

- **Míra organického znečištění vod** (přírodní i antropogenní původ)
- Oxidace organických látek za přebytku silného oxidačního činidla
- Hmotnost kyslíku ekvivalentní spotřebě silného oxidačního činidla na oxidaci organických látek v 1 litru vody
- Zpětná titrace (oxidace v nadbytku ox. činidla)
- Základní ukazatel jakosti pitných, povrchových i odpadních vod



# Volumetrické metody pro základní parametry vod

## CHSK<sub>Mn</sub>

- Oxidace roztokem **manganistanu** draselného
- **Nižší stupeň oxidace**, ale snazší na provedení
- Používá se pro **pitné a méně kontaminované** povrchové vody

## CHSK<sub>Cr</sub>

- Oxidace roztokem **dichromanu** draselného
- **Vyšší stupeň oxidace** (téměř úplná) – lepší vypovídací hodnota o organickém znečištění
- Náročnější na provedení tzn. horší reprodukovatelnost
- Používá se především pro odpadní vody a kontaminované povrchové vody



## Stanovení neutralizační kapacity

- Schopnost vody **vázat určité množství kyseliny** nebo zásady do předem zvolené hodnoty pH
- Výsledky v mmol/l
- pH povrchových vod obvykle v oblasti 4,5 – 9,5
- U přírodních vod pH ovlivňuje především uhličitanový systém - pufruje výkyvy pH:  $\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}$
- U odpadních vod můžou hrát i dominantní roly jiné látky

## ZNK (zásadová neutralizační kapacita)

- Spotřeba jednosytné zásady (obvykle 0,1M NaOH) při titraci 1 l vody do zvolené hodnoty pH

Pro povrchové, pitné a užitkové vody

- **Celková acidita** - titrace do pH 8,3 ( $\text{ZNK}_{8,3}$ )
- **Zjevná acidita** - titrace do pH 4,5 ( $\text{ZNK}_{4,5}$ )

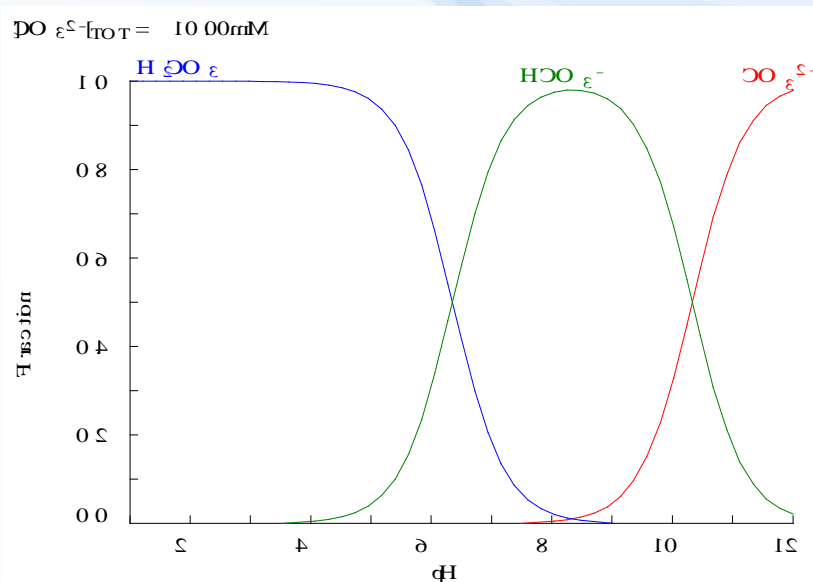
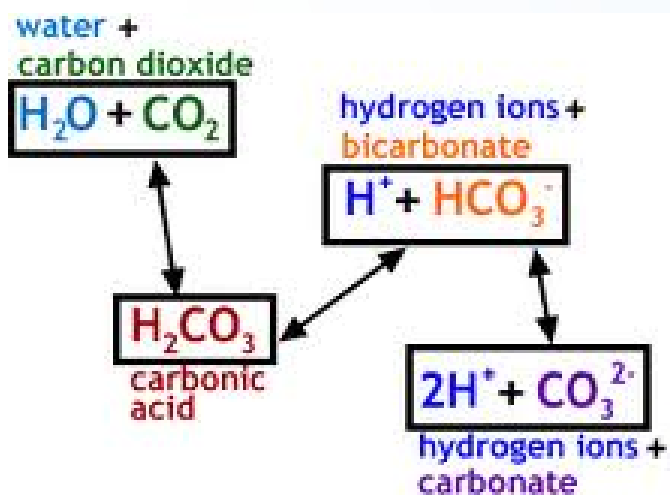




# Volumetrické metody pro základní parametry vod

## KNK (kyselinová neutralizační kapacita)

- Spotřeba jednosytné kyseliny (obvykle 0,1M HCl) při titraci 1 l vody do zvolené hodnoty pH
- **Celková alkalita** - titrace do pH 4,5 ( $\text{KNK}_{4,5}$ )
- **Zjevná alkalita** – titrace do pH 8,3 ( $\text{KNK}_{8,3}$ )



- hodnoty pH – proč 4,5 a 8,3?

## Další užívané volumetrické metody

### Stanovení tvrdosti vody

- Stanovení  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  vedle sebe komplexometrickou titrací
- Titrace obou kationtů pomocí EDTA na erichromčerň-T
- Titrace  $\text{Ca}^{2+}$  pomocí EDTA na murexid (barevný komplex pouze pro Ca) → Mg spočten z rozdílu
- **Sírany** – srážecí titrace pomocí  $\text{PbNO}_3$  za vzniku málo rozpustného  $\text{PbSO}_4$  (indikátor dithizon)
- **Chloridy** – srážecí titrace pomocí  $\text{AgNO}_3$  za vzniku málo rozpustného  $\text{AgCl}$  (indikátor chroman – tvorba  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ )



# Celkové rozpuštěné a nerozpuštěné látky

- Důležité ukazatele jakosti vod
- **Celkové látky** – odpaření odměřeného množství vody při na vodní lázni následné vysušení odparku při 105 °C do konstantní hmotnosti
- **Nerozpuštěné látky** – zachycení pevných látek na filtru – vysušení filtru při 105 °C a vážení
- **Rozpuštěné látky** – viz celkové po filtraci
- **Přibližné hodnoty** – termicky rozklad hydrogenuhličitanů na uhličitany a dále na CO<sub>2</sub>, zůstává krystalová voda

**TDS** (total dissolved solids) = celkové rozpuštěné látky  
Minerálky TDS nad 1 g/l (Vincentka dokonce 10 g/l)  
Povrchové vody obvykle stovky mg/l



# Organoleptické vlastnosti vody

- **Organoleptika** je smyslové posuzování, využívá hlavní smyslové vjemy k hodnocení vlastností (vzhled, vůně, chuť ap.)
- Teplota, barva, zákal, průhlednost, pach chuť
- **Teplota**
  - Optimální teplota pitné vody 8 – 12 °C
- **Barva**
  - Vodu barví  $\text{Fe}^{3+}$  (do rezava), huminové látky (do žlutohněda), jíly a fytoplakton (do zelena) + antropogenní látky
  - Čistá voda světlo ve VIS spektru téměř neabsorbuje (modrá-silná vrstva)
  - Stanovení – subjektivně příp. objektivně (srovnání se standardy, instr.)



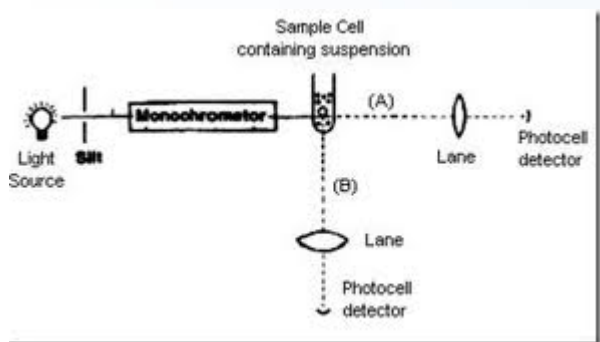
# Organoleptické vlastnosti vody

- **Zákal**

- Suspendované látky organického i anorganického původu (jílové minerály, hydratované oxidy železa a manganu, bakterie, plankton a dispergované organické látky)
- Turbidimetrické stanovení – pitná voda max. 5 ZF jednotek

- **Průhlednost**

- Sloupec vody (v cm), při kterém přestane být vidět bílý spodek tzv. Secchiho desky



# Organoleptické vlastnosti vody

## • Pach

- Původ: „přírodní“ látky jako  $H_2S$  a látky biologického původu (rozklad org.) popř. antropogenního původu (splšky, průmyslové odpadní vody)
- Sekundární – chlorace vody
- Vyjádření:
  - Prahová koncentrace látky (v mg/l), která způsobuje pach
  - Jako míra pachu - vyjádřená zředěním, při kterém je pach ještě postižitelný
- Stanovení
  - Ředění posuzované vody bezzápašnou (při 20 a 40 °C)
  - Několik posuzovatelů – kdy je pach ještě postižitelný



## • Chuť

- Osvěžující, chutnou a dobrou vodu tvoří určitá (optimální) koncentrace anorganických složek vody
- Ovlivněna především koncentracemi Ca, Mg, Fe, Mn,  $HCO_3^-$ ,  $Al_2O_3$
- Optimální pH 6,5 – 7,5 (při 8 mýdlová chuť). Při větších koncentracích hořčíku se sírany vzniká hořká chuť a při kombinaci chloridů a sodíku má voda slanou chuť
- Metoda – degustační zkoušky 😊



# Anorganické anionty ve vodách

## Zdroje

- Zvětrávání minerálů zemské kůry
- Atmosférické srážky
- Aplikace umělých hnojiv
- Živočišné opady
- Odpadní vody – polyfosforečnany z pracích prostředků (tmyčky)
- **Některé toxické** (dusitany – nitrace aminů na karcinogenní nitrosaminy), **některé způsobují eutrofizaci** ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ )



## Analytické metody

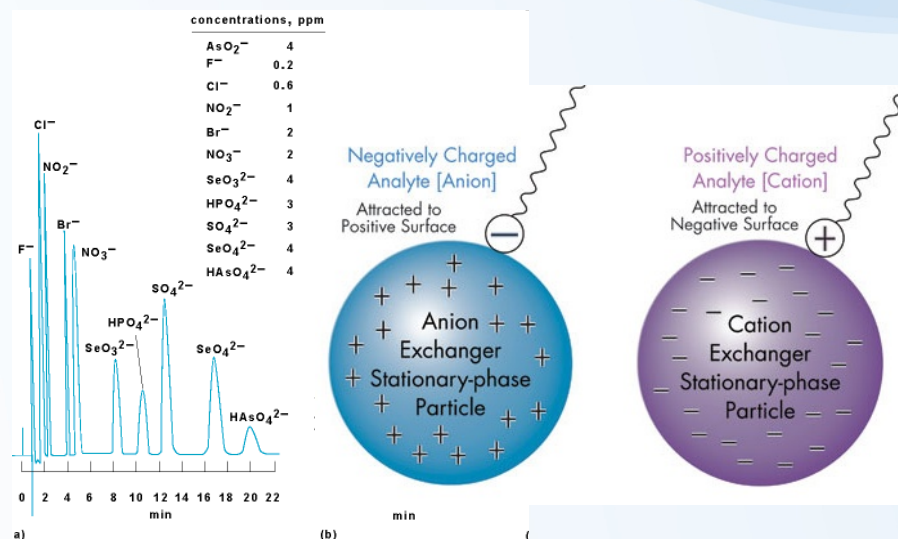
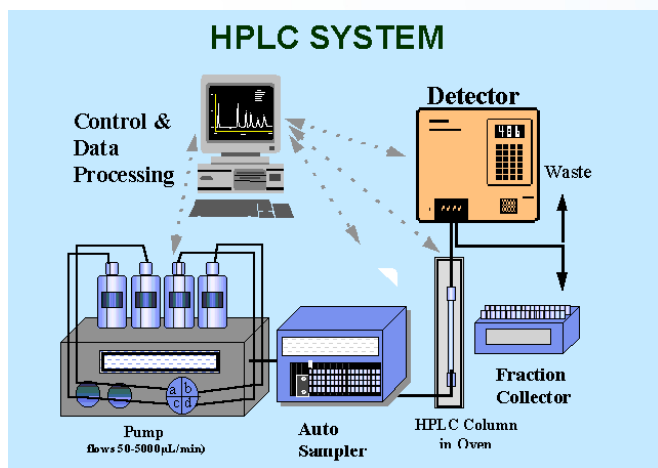
- Volumetrické metody (viz předchozí část prezentace)
- Iontově selektivními elektrodami
  - užívané v terénu (např. pro  $\text{NO}_3^-$ ), ale interference a malá citlivost
- Iontová chromatografie
- Spektrofotometrie – přímá i po selektivní reakci
- elektromigrační metody - kapilární elektroforéza a izotachoforéza



# Anorganické anionty ve vodách

## Iontová chromatografie

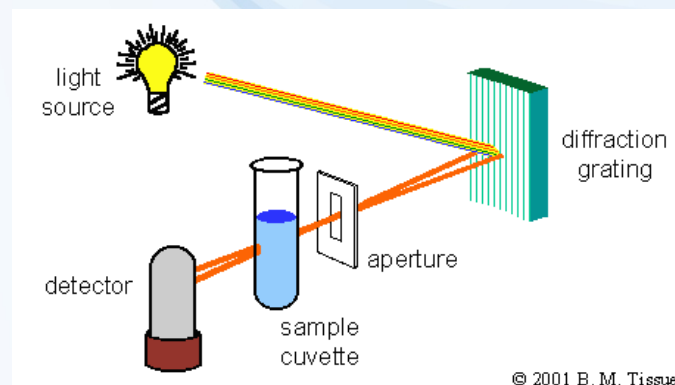
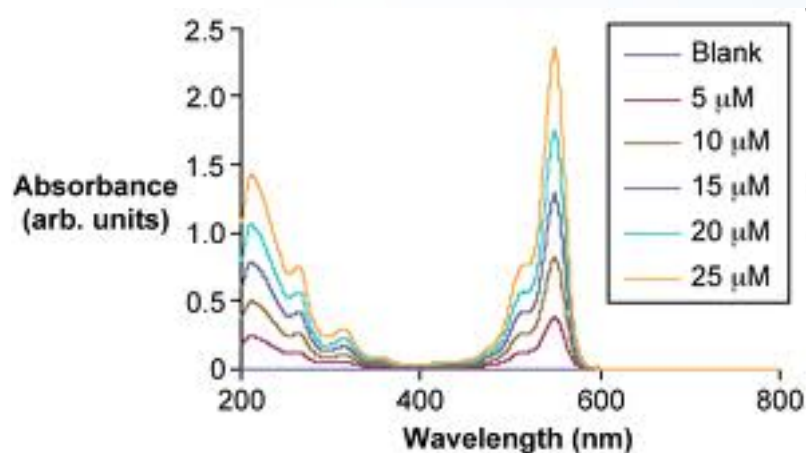
- Použitelná pro většinu aniontů ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  ..)
- SF: silný aniontový měnič (obvykle  $-(CH_3)_3^+$  na polymerním nosiči)
- MF: Kyselina ftalová či hydroxybenzoová, síla eluce se dá nastavit hodnotou pH MF a koncentrací pufru (konc. v mM)
- Obvykle vodivostní detekce





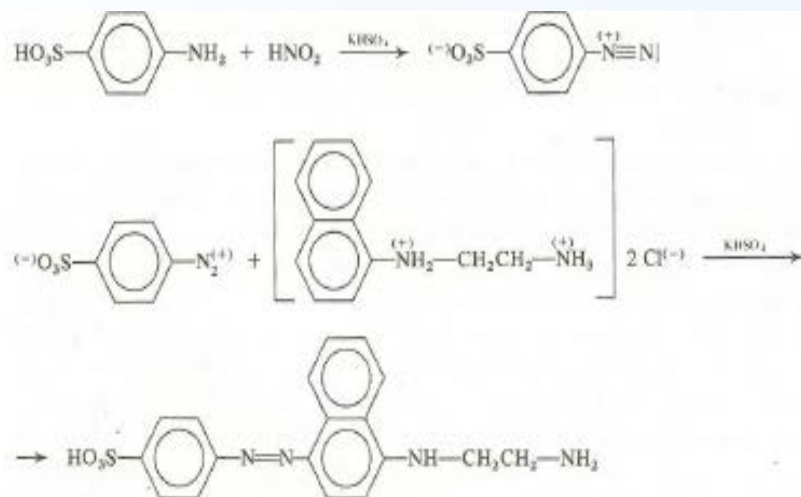
## Spektrofotometrická stanovení

- Vhodná pro většinu aniontů (nejdou simultánně stanovit vs. IC,CE)
- Přímá v UV oblasti např. pro dusičnany (205 – 250 nm, diodové pole)
- Fotometrie po reakci s chromoforem (arom. jádra, komplex s kovem)



## Spektrofotometrická stanovení - příklady

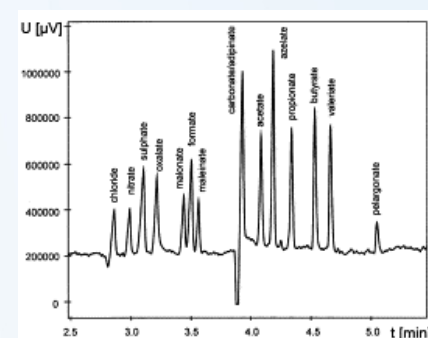
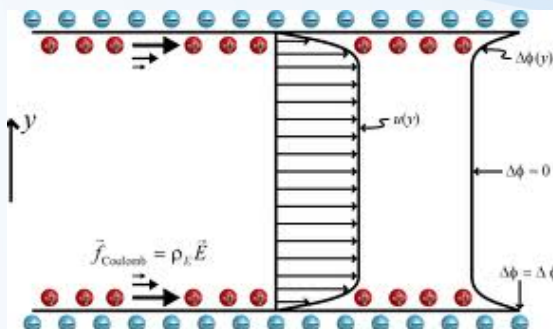
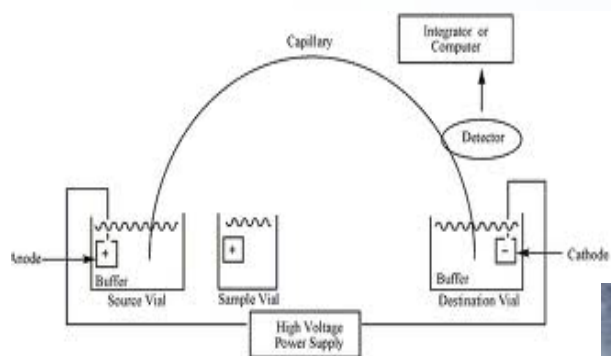
- *Dusičnany* se saliciánem sodným – nitrace v prostředí  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- *Fosforečnany* za tvorby fosfomolybdenové modři
- *Dusitany* diazotací s kyselinou sulfanilovou a následnou kopulační reakcí za tvorby azobarviva
- *Fluoridy* se Zr kationty a alizarinem S



# Anorganické anionty ve vodách

## Kapilární elektroforéza a izotachoforéza

- **Elektromigrační metody** – separace v kapiláře po aplikaci vysokého napětí – separace na základě iontových pohyblivostí
- Vhodné pro většinu aniontů
- Fotometrická nebo vodivostní detekce
- Kapilární elektroforéza (CE) – možné stanovit vedle sebe anionty i kationty díky elektro-osmotickému toku



# Anorganické plyny v ovzduší

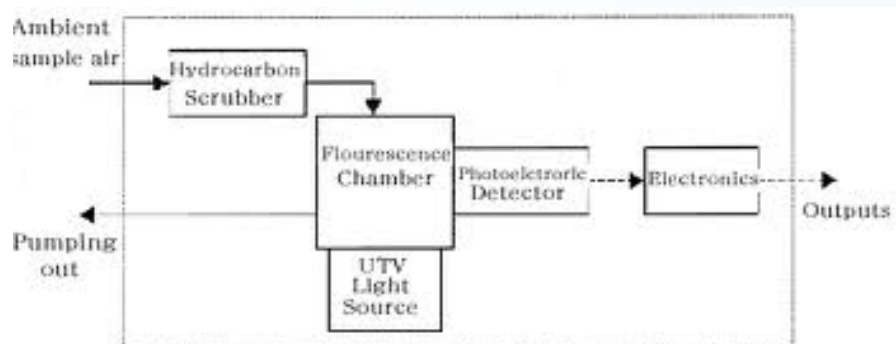
- Sledovány především oxidy síry a dusíku – NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, (CO, NH<sub>3</sub>)
- Zdroje: spalovací procesy
- Metody analýzy – in-situ analyzátoři a po záchytu v laboratoři

## SO<sub>x</sub>

- V atmosféře především SO<sub>2</sub>, v kouřových plynech SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> = 40-80/1
- SO<sub>3</sub> rychle vzdušnou vlhkostí rychle hydratován na H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

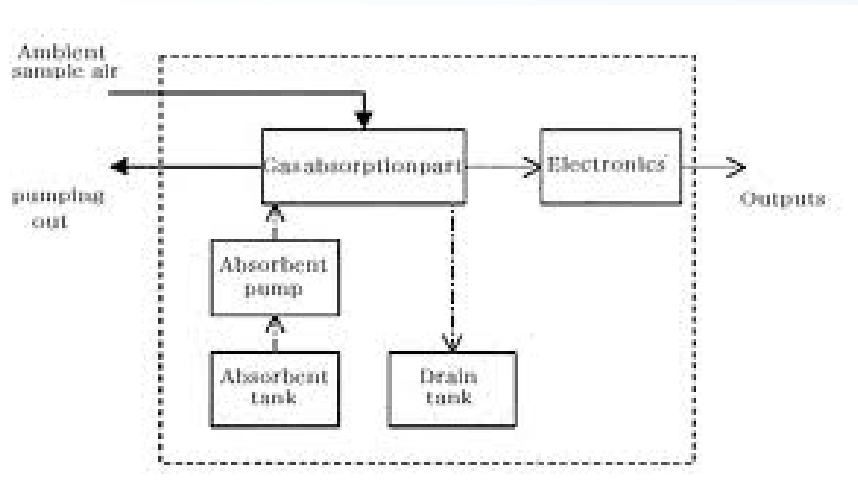
## Fluorimetrická metoda

- in-situ metoda
- Excitace při 190-230 nm, max. emise při 320 nm



## Konduktometrická metoda

- in-situ metoda – měření změny vodivosti v absorpčním roztoku



- Coulometrický monitor
- Fotometrie West-Gaeke po záchytu v impingeru
- Titrační metoda SF po záchytu v impingeru (po oxidaci jako  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

# Anorganické plyny v ovzduší

## NO<sub>x</sub>

- NO<sub>x</sub> = NO a NO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>O není považován za škodlivinu)
- NO<sub>2</sub> - spalovací procesy
- NO – krom spalování, původ v **metabolismu bakterií** za anaerobních podmínek → ale oxidace vzdušným kyslíkem na reaktivnější NO<sub>2</sub>

## Stanovení NO<sub>x</sub>

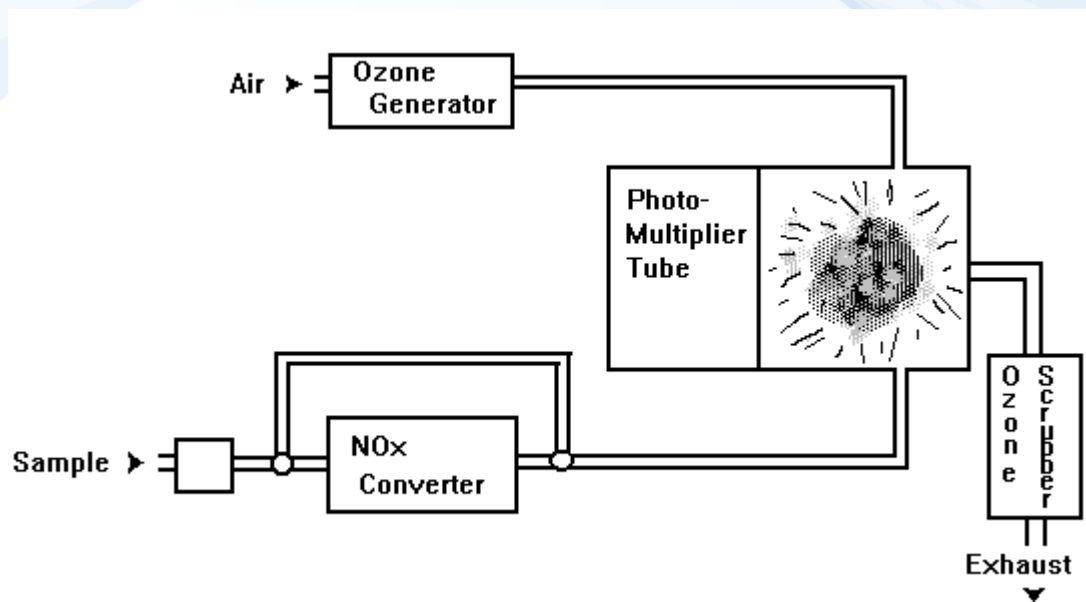
- Chemiluminescence - in-situ metoda (automatické analyzátoary)
- Fotometrie po záchytu v absorpčním roztoku
- Coulometrie – automatické analyzátoary

## Chemiluminescence

- Převodění NO<sub>2</sub> (katalitická redukce) na NO a excitace reakcí s O<sub>3</sub>
- Emise v oblasti 700 – 900 nm
- Stanovení celkové koncentrace NO<sub>x</sub>



## Chemiluminescence



## Fotometrie

- Záchyt  $\text{NO}_2$  v alkalickém roztoku ( $\text{NaOH}$ )
- Diazotace se sulfanilovou kyselinou a kopulace schromoforem
- Absorpční spektrofotometrie při 540 nm

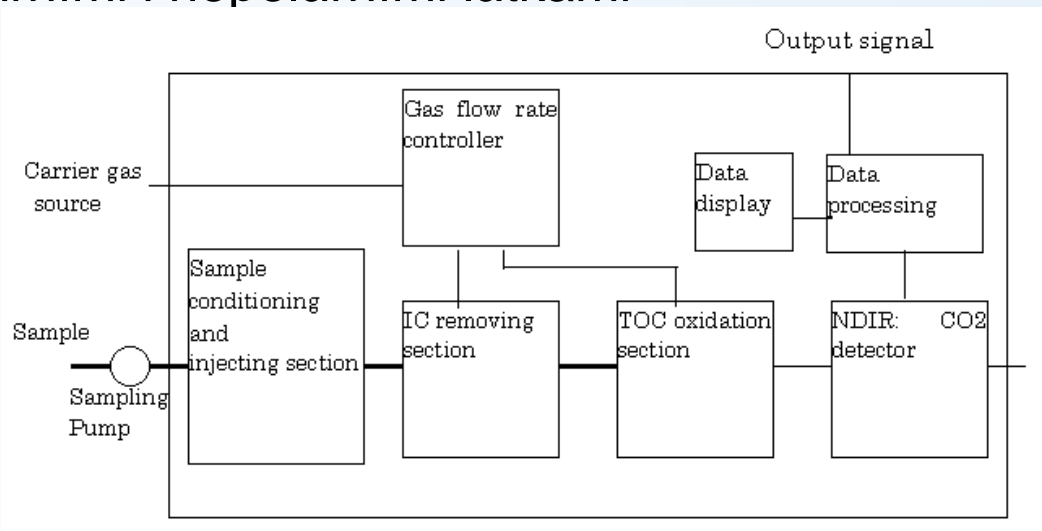
# Základní parametry půd z hlediska env. chemie

## Stanovení pH půdního roztoku

- Přímě měření kontaktní elektrodou (dostatečná vlhkost půdy)
- V suspenzi s deionizovanou vodou, 1M KCl nebo 0,01M CaCl<sub>2</sub>
- V suspenzi: pH půdního roztoku vs. vyměnitelné pH
- V suspenzi: 1:5 (půda : činidlo), třepání, stání → skleněná elektroda

## Stanovení organického uhlíku

- Schopný interagovat s polárními i nepolárními látkami
- Stanovení:
  - Odstranění uhličitánů (odkouření s HCl)
  - Spálení org. uhlíku v proudu O<sub>2</sub>
  - IR detekce vzniklého CO<sub>2</sub>





# Kovy, polokovy, nekovy – prvková analýza

valenční elektrony	$(n-1)d$										$n_p$																																			
skupina	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																												
	I. A	II. A	III. B	IV. B	V. B	VI. B	VII. B	VIII. B			I. B	II. B	III. A	IV. A	V. A	VI. A	VII. A	VIII. A																												
1	1 H VODÍK Hydrogenium 1,008																	2 He HELIUM Helium 4,00																												
2	3 Li LITHIUM Lithium 6,94	4 Be BERYLLIUM Beryllium 9,01	skupenství prvku (při 20° C) pevné Li kapalné Br plynné H										5 B BOR Bor 10,81	6 C UHLÍK Carbonium 12,01	7 N DUSÍK Nitrogenium 14,01	8 O KYSLÍK Oxygenium 16,00	9 F FLUOR Fluor 19,00	10 Ne NEON Neon 20,18																												
3	11 Na SODÍK Natrium 22,99	12 Mg HOŘČÍK Magnesium 24,31	oxidační číslo protonové číslo český název prvku latinský název prvku hmotnostní číslo										22 III, IV Ti TITAN Titanium 47,90	elektronová konfigurace značka																																
4	19 K DRASLÍK Kalium 39,10	20 Ca VÁPŇÍK Calcium 40,08	21 Sc SKANDIUM Scandium 44,96	22 Ti TITAN Titanium 47,88	23 V VANAD Vanadium 50,94	24 Cr CHROM Chromium 52,00	25 Mn MANGAN Manganum 54,94	26 Fe ŽELEZO Ferrum 55,85	27 Co KOBALT Cobaltum 58,93	28 Ni NIKEL Niccolum 58,70	29 Cu MĚD Cuprum 63,54	30 Zn ZINEK Zincum 65,38	31 Ga GALLIUM Gallium 69,72	32 Ge GERMANIUM Germanium 72,59	33 As ARZEN Arsenicum 74,92	34 Se SELEN Selenium 78,96	35 Br BROM Bromum 79,90	36 Kr KRYPTON Krypton 83,80																												
5	37 Rb RUBIDIUM Rubidium 85,47	38 Sr STRONCIUM Strontium 87,62	39 Y YTRIUM Yttrium 88,91	40 Zr ZIRKONIUM Zirconium 91,22	41 Nb NIOB Niobium 92,91	42 Mo MOLYBDEN Molybdaenum 95,94	43 Tc TECHNECIUM Technetium (97)	44 Ru RUTHENIUM Ruthenium 101,07	45 Rh RHODIUM Rhodium 102,91	46 Pd PALLADIUM Palladium 106,42	47 Ag STŘÍBRŮ Argentum 107,87	48 Cd KADMIUM Cadmium 112,41	49 In INDIUM Indium 114,82	50 Sn CIN Stannum 118,69	51 Sb ANTIMON Stibium 121,75	52 Te TELLUR Tellurium 127,60	53 I JOD Iodum 126,90	54 Xe XENON Xenon 131,29																												
6	55 Cs CESIUM Caesium 132,91	56 Ba BARYUM Barium 137,33	57 La LANTHAN Lanthanum 138,91	58 Ce CER Cerium 140,12	59 Pr PRASEOXYM Praseodymium 140,91	60 Nd NEODYM Neodymium 144,24	61 Pm PROMĚTIUM Promethium (145)	62 Sm SAMARIUM Samarium 150,36	63 Eu EUROPIUM Europium 151,96	64 Gd GADOLINIUM Gadolinium 157,25	65 Tb TERBIUM Terbium 158,93	66 Dy DYSPROSIUM Dysprosium 162,50	67 Ho HOLMIUM Holmium 164,93	68 Er ERBIUM Erbium 167,26	69 Tm THULIUM Thulium 168,93	70 Yb YTERBIUM Ytterbium 173,04	71 Lu LUTECIUM Lutetium 174,97																													
7	87 Fr FRANCIUM Fractium (223)	88 Ra RADIUM Radium (226)	89 Ac AKTINIUM Actinium (227,03)	104 Uuq Ununquadium Ununquadium (261)	105 Uup Ununpentium Ununpentium (262)	106 Uuh Ununhexium Ununhexium (263)	107 Uhs Ununseptium Ununseptium (264)	108 Uuo Ununoctium Ununoctium (266)	110 Uun Ununnilium Ununnilium (289)	111 Uuu Unununium Unununium (288)	112 Uub Ununbium Ununbium (287)	114 Uuq Ununquadium Ununquadium (289)	116 Uuh Ununhexium Ununhexium (289)	118 Uuo Ununoctium Ununoctium (293)																																
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <p>* lanthanoidy</p> <p>** aktinoidy</p> </div> <div> <p>(n-2)f</p> <table border="1"> <tr> <td>58 Ce CER Cerium 140,12</td> <td>59 Pr PRASEOXYM Praseodymium 140,91</td> <td>60 Nd NEODYM Neodymium 144,24</td> <td>61 Pm PROMĚTIUM Promethium (145)</td> <td>62 Sm SAMARIUM Samarium 150,36</td> <td>63 Eu EUROPIUM Europium 151,96</td> <td>64 Gd GADOLINIUM Gadolinium 157,25</td> <td>65 Tb TERBIUM Terbium 158,93</td> <td>66 Dy DYSPROSIUM Dysprosium 162,50</td> <td>67 Ho HOLMIUM Holmium 164,93</td> <td>68 Er ERBIUM Erbium 167,26</td> <td>69 Tm THULIUM Thulium 168,93</td> <td>70 Yb YTERBIUM Ytterbium 173,04</td> <td>71 Lu LUTECIUM Lutetium 174,97</td> </tr> <tr> <td>90 Th THORIUM Thorium 232,04</td> <td>91 Pa PROTAKTINIUM Protactinium 231,04</td> <td>92 U URAN Uranium 238,03</td> <td>93 Np NEPTUNIUM Neptunium 237,05</td> <td>94 Pu PLUTONIUM Plutonium (242)</td> <td>95 Am AMERICIUM Americium (243)</td> <td>96 Cm CURIUM Curium (247)</td> <td>97 Bk BERKELIUM Berkelium (247)</td> <td>98 Cf KALIFORNIUM Californium (251)</td> <td>99 Es EINSTEINIUM Einsteinium (254)</td> <td>100 Fm FERMIUM Fermium (253)</td> <td>101 Md Mendelevium Mendelevium (256)</td> <td>102 No NOBELIUM Nobelium (254)</td> <td>103 Lr LAWRENCIUM Lawrencium (257)</td> </tr> </table> </div> </div>																			58 Ce CER Cerium 140,12	59 Pr PRASEOXYM Praseodymium 140,91	60 Nd NEODYM Neodymium 144,24	61 Pm PROMĚTIUM Promethium (145)	62 Sm SAMARIUM Samarium 150,36	63 Eu EUROPIUM Europium 151,96	64 Gd GADOLINIUM Gadolinium 157,25	65 Tb TERBIUM Terbium 158,93	66 Dy DYSPROSIUM Dysprosium 162,50	67 Ho HOLMIUM Holmium 164,93	68 Er ERBIUM Erbium 167,26	69 Tm THULIUM Thulium 168,93	70 Yb YTERBIUM Ytterbium 173,04	71 Lu LUTECIUM Lutetium 174,97	90 Th THORIUM Thorium 232,04	91 Pa PROTAKTINIUM Protactinium 231,04	92 U URAN Uranium 238,03	93 Np NEPTUNIUM Neptunium 237,05	94 Pu PLUTONIUM Plutonium (242)	95 Am AMERICIUM Americium (243)	96 Cm CURIUM Curium (247)	97 Bk BERKELIUM Berkelium (247)	98 Cf KALIFORNIUM Californium (251)	99 Es EINSTEINIUM Einsteinium (254)	100 Fm FERMIUM Fermium (253)	101 Md Mendelevium Mendelevium (256)	102 No NOBELIUM Nobelium (254)	103 Lr LAWRENCIUM Lawrencium (257)
58 Ce CER Cerium 140,12	59 Pr PRASEOXYM Praseodymium 140,91	60 Nd NEODYM Neodymium 144,24	61 Pm PROMĚTIUM Promethium (145)	62 Sm SAMARIUM Samarium 150,36	63 Eu EUROPIUM Europium 151,96	64 Gd GADOLINIUM Gadolinium 157,25	65 Tb TERBIUM Terbium 158,93	66 Dy DYSPROSIUM Dysprosium 162,50	67 Ho HOLMIUM Holmium 164,93	68 Er ERBIUM Erbium 167,26	69 Tm THULIUM Thulium 168,93	70 Yb YTERBIUM Ytterbium 173,04	71 Lu LUTECIUM Lutetium 174,97																																	
90 Th THORIUM Thorium 232,04	91 Pa PROTAKTINIUM Protactinium 231,04	92 U URAN Uranium 238,03	93 Np NEPTUNIUM Neptunium 237,05	94 Pu PLUTONIUM Plutonium (242)	95 Am AMERICIUM Americium (243)	96 Cm CURIUM Curium (247)	97 Bk BERKELIUM Berkelium (247)	98 Cf KALIFORNIUM Californium (251)	99 Es EINSTEINIUM Einsteinium (254)	100 Fm FERMIUM Fermium (253)	101 Md Mendelevium Mendelevium (256)	102 No NOBELIUM Nobelium (254)	103 Lr LAWRENCIUM Lawrencium (257)																																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="background-color: #c8e6c9; padding: 5px;">vodík</div> <div style="background-color: #e0e0e0; padding: 5px;">alkalické kovy</div> <div style="background-color: #e0e0e0; padding: 5px;">kovy alkalických zemin</div> <div style="background-color: #e0e0e0; padding: 5px;">kovy</div> <div style="background-color: #ffe0b2; padding: 5px;">polokovy</div> <div style="background-color: #fff9c4; padding: 5px;">nekovy</div> <div style="background-color: #ffe0b2; padding: 5px;">vzácné plyny</div> <div style="background-color: #e0e0e0; padding: 5px; text-align: center;">☢ radioaktivní prvky</div> </div>																																														



# Kovy a metaloidy - formy

- V ŽP v naprosté většině ve formě sloučenin (mimo Au, Hg)

## Vzduch

- Hg elementární, RGM ( $\text{HgCl}_2$ ), alkylované těkavé formy -  $\text{Me}_2\text{Hg}$ ,  $\text{Me}_3\text{As}$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}$
- Kovy na prachových částicích

## Voda – rozpuštěné formy

- Kationty + komplexované ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_2$ , org. cheláty) = KOVY
- Anionty (i methylované) - As, Sb, Se, Si, Te = METALOIDY

## V pevných matricích (sediment, půda, prach, sušená biomasa)

- Oxidy, hydroxidy, soli anorganických i organických kyselin, sorbované ionty
- Komplikovanější organické sloučeniny - proteiny ...



# Kovy a metaloidy - zdroje

- Jsou všudypřítomné a jsou tu od vzniku země
- Kovy jsou nedegradibilní – pouze se mění forma
- Nevyrábí se - dochází pouze k redistribuci a změně formy

## Zdroje

- Přírodní
  - Primární minerály zemské kůry
  - Sekundární – vznikají zvětrávání primárních minerálů
  - Různými procesy (oxidace, redukce, změna pH ... a následné rozpouštění) se dostávají do vod
- Antropogenní
  - Těžební činnosti, spalovací procesy, průmysl (kovy v surovinách, přechod do odpadních vod), splachy ze střech, výroba a použití pesticidů ...



# Kovy a metaloidy - toxicita

## Těžké vs. toxické kovy

- Těžké – hustota  $\geq 5 \text{ g/cm}^3$  - ne každý kov je toxický nebo „těžký“
- Be „netěžký“ toxický kov, Fe a Mn těžké netoxické

## Esenciální kovy

- Nepostradatelné pro správnou funkci organismu - Fe, Cu, Mg, Se, Zn, Mn, Cr ...
- Některé z nich mají velmi toxické formy – Se, Cr<sup>VI</sup>,

## Toxicita

- Nejrizikovější - sloučeniny Hg, As, Cd, Pb, organocíny (TBT)
- Karcinogenní – Ni, Be, Cr<sup>VI</sup>, As<sup>III</sup>, Cd
- Závislé od formy – Cr<sup>III</sup> netoxické, Cr<sup>VI</sup> velmi (T+)



## Příklad - As

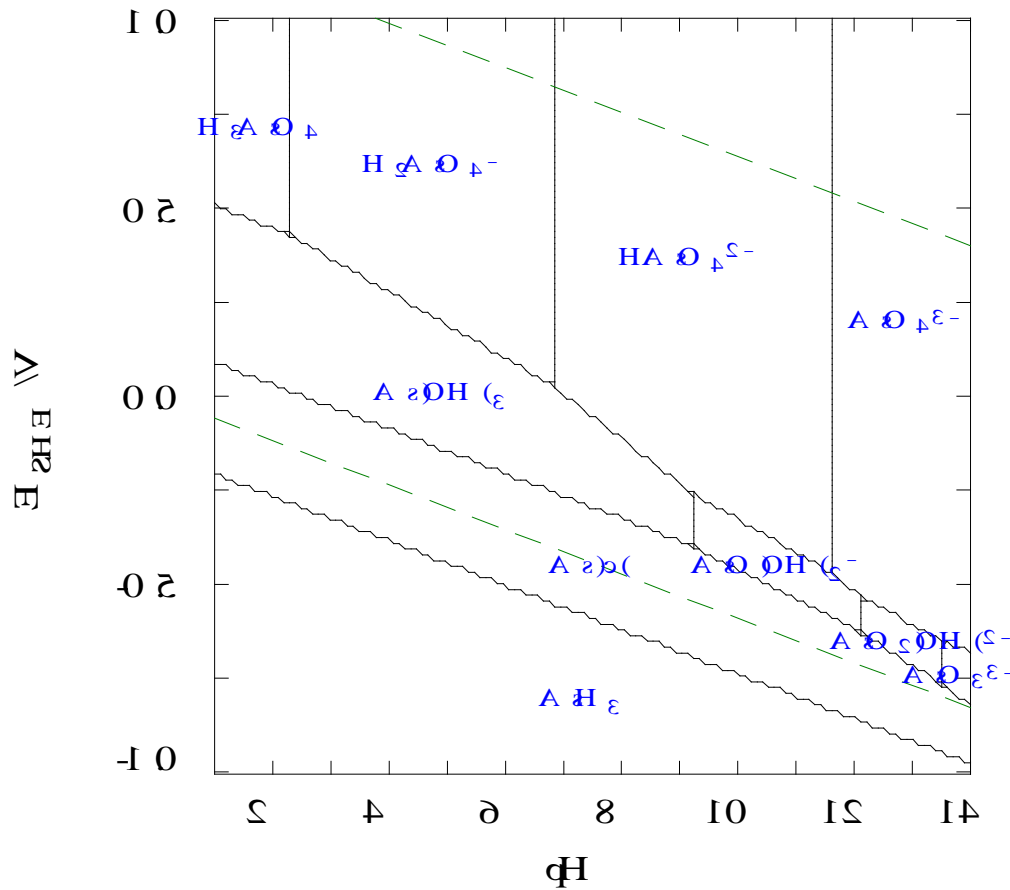
- Přirozeně se vyskytující prvek (půdy v ČR průměr cca 8 mg/kg, povrchové vody 0,1 – 2 ug/l...)
- **Arsen vázaný v minerálech – primární a sekundární minerály**  
*Primární* - v minerálech společně s S, Fe a O např. auripigment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), realgar ( $\text{AsS}$ ), arsenopyrit ( $\text{FeAs}$ )  
*Sekundární* – nerozpustné arseničnany – Scorodite  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- **Anionty** anorganických kyselin tj. arsenitany a arseničnany
- **Methylované anionty** anorganických kyselin – produkty biomethylace
- **Další sloučeniny** arsenobetaim, arsenocholin, arsenocukry, arsenolipidy  
...

**Důsledky:** jednotlivé formy se mohou významně lišit svým chováním v prostředí i toxicitou



# Arsen - příklad

$A_{OH}(\epsilon) [_{TOT} = 10.00 M$



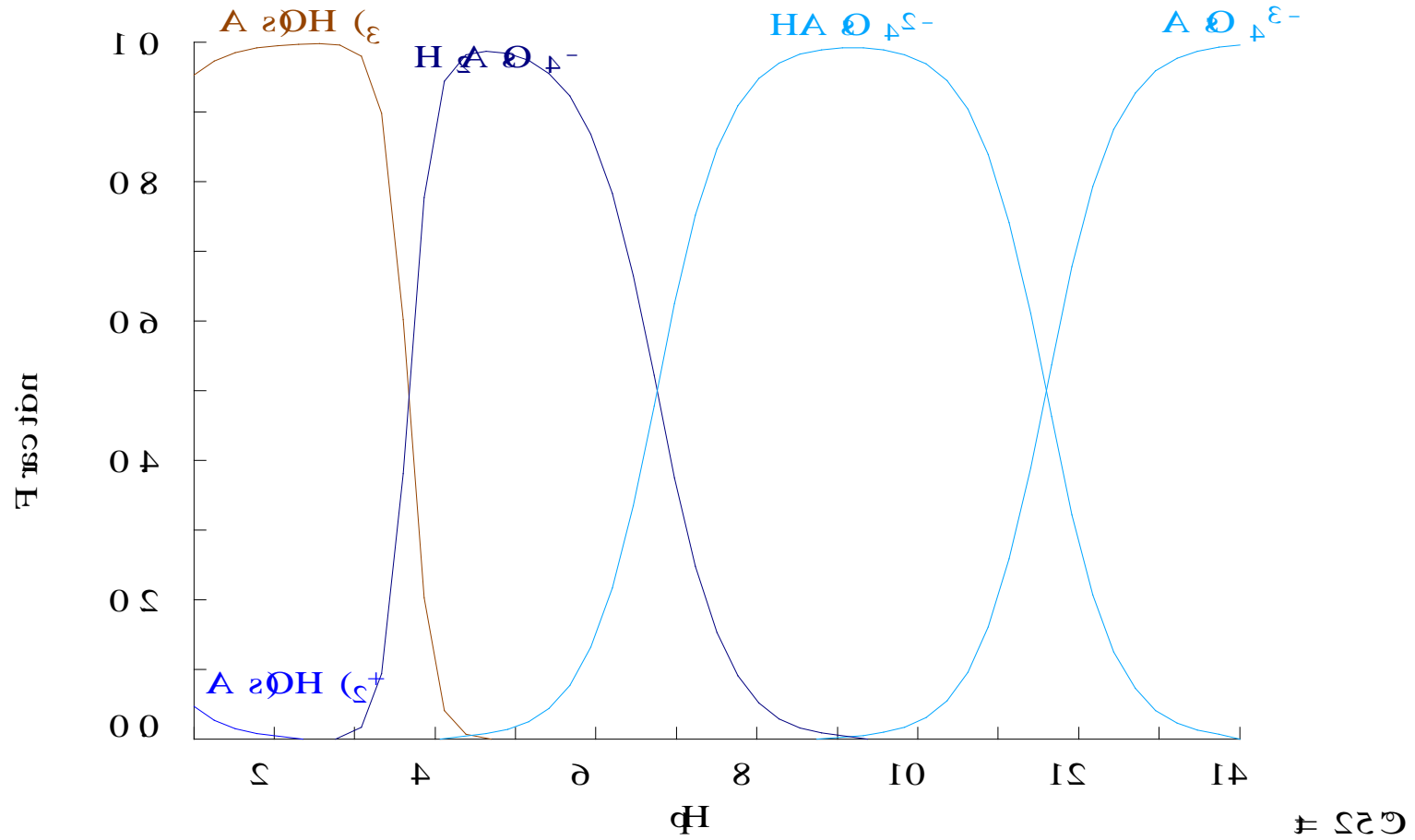
4 22 9



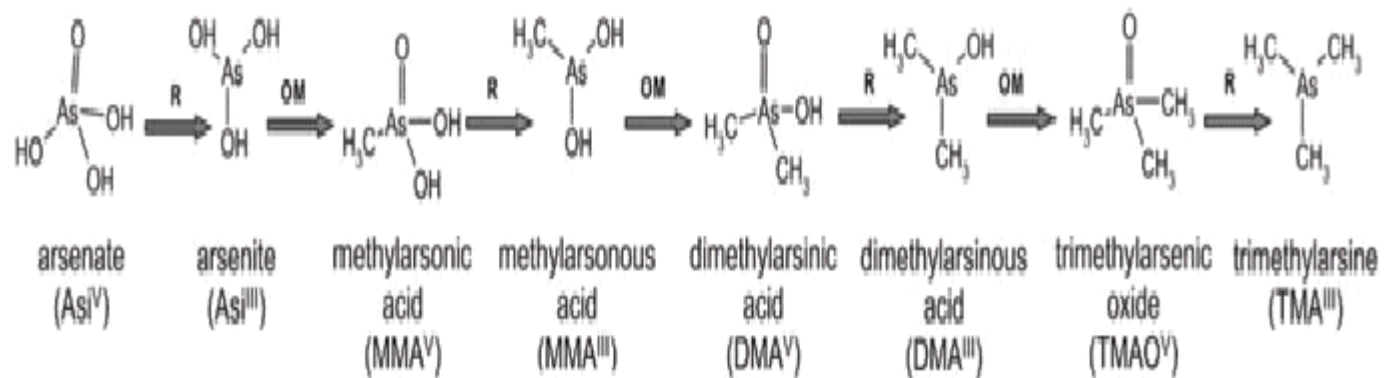
# Arsen - příklad

$E_H = 0.30V$

$[AsOH_3]_{TOT} = 10^{-6} M$



# Biomethylace As



[www.ehponline.org/members/2005/7634/7634.html](http://www.ehponline.org/members/2005/7634/7634.html)





## Obecný postup analýzy:

- Odběr vzorků a zpracování před analýzou (homogenizace, sušení)
- Úprava vzorku před analýzou (extrakce, rozklady)
- Analýza (zde hlavně prvkově specifické metody)

## Rozdělení metod – strukturní vs. prvkově specifické

- Prvkově specifické – techniky ICP a AAS, RTG fluorescence ...
- Molekulárně specifické – techniky MS (ESI, EI, APCI), NMR, RTG difrakce

## Rozdělení metod dle matrice

- V pevném stavu – RTG, jiskrová a oblouková spektrometrie, laserové techniky, GD-MS/OES, ETV-MS/AAS
- V roztoku – ICP + AAS, elektrochemické metody (potenciometrie, polarimetrie), molekulová spektrometrie, volumetrické metody



## **Toxické kovy - analytika ŽP – požadavky:**

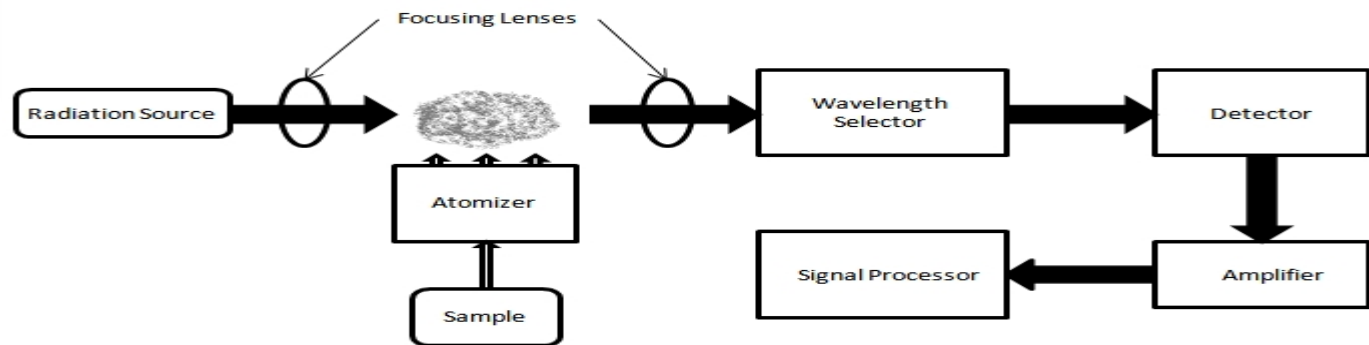
- Nízké meze detekce
- Univerzálnost použití – různé matrice – vody, půdy, sedimenty, biologické materiály různé povahy ...
- Pokud možno vysoká produktivita (většinou měříme více prvků)

## **Využívané techniky:**

- Atomová absorpce: FAAS, ETAAS, HGAAS
- ICP: ICP-OES a ICP-MS
- RTG v pevné fázi pro vyšší obsahy
- Strukturně specifické: ESI-LC-MS a EI-GC-MS pro kovy s kovalentní vazbou na jiný prvek

# AAS

- Atomizace vzorku v plameni nebo ETV kyvetě
- Absorpce záření závislá na koncentraci prvku (Lambert-Beeruv zákon)
- Zdroj záření pro AAS
  - jedno a více prvkové lampy - výbojky s dutou katodou (v katodě prvek, který stanovujeme)
  - Kontinuální zdroje – Xe a De výbojky



## **FAAS (flame atomic absorption spectrometry)**

- Kontinuální nasávání vzorku peristaltickou pumpou + zmlžování
- Atomizace v plameni – Acetylen/vzduch (teplota 2300 °C), acetylen/kyslík (3100 °C), vodík/kyslík (2600 °C)

## **ETAAS (electrothermal atomic absorption spectrometry)**

- Dávkování diskrétních objemů (obvykle desítky  $\mu\text{l}$ )
- Možnost dávkování pevných vzorků
- Atomizace v elektrotermickém atomizátoru - atomizátor je tvořen grafitovou trubicí (kyvetou), která je vyhřívána elektrickým proudem
- Nižší meze detekce, než v případě FAAS. Pro některé prvky srovnatelné s ICP-MS

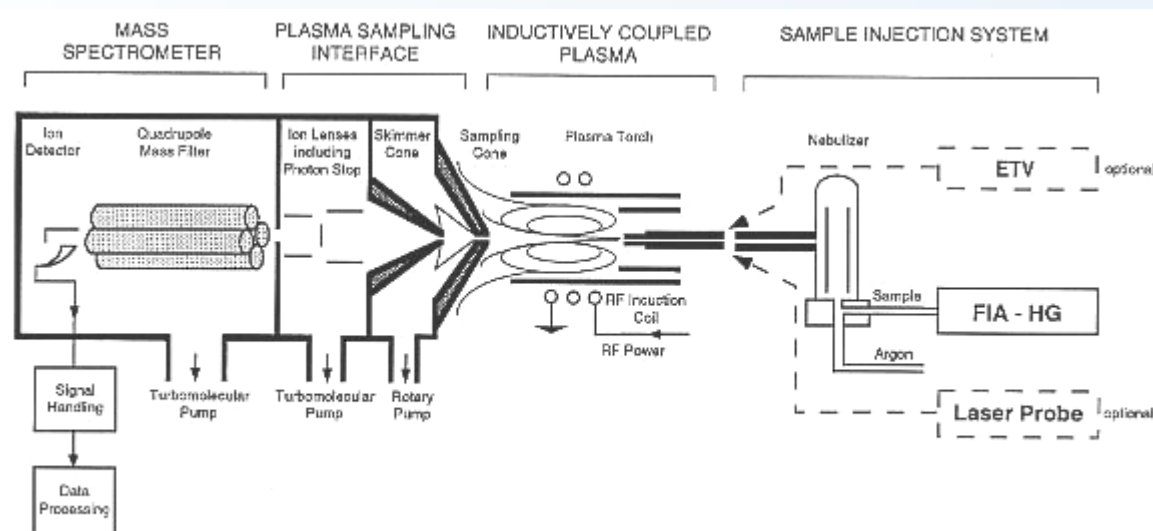
# ICP techniky

- ICP (indukčně vázané plazma) jako atomizační a ionizační zdroj
- **Multielementární detekce** – lze stanovovat více prvků zároveň bez nutné hardwarové změny v konfiguraci přístroje
- Použitelné i pro **nekovové prvky** typu Cl, Br, I, S
- **Současné měření stopových i matričních** koncentrací prvků
- ICP-OES – UV/VIS emise atomizovaných a ionizovaných prvků
- ICP-MS – hmotnostní spektrometrie iontů z ICP
- ICP-MS – cca 2 – 3 řády lepší LODs, ALE více zatížené interferencemi



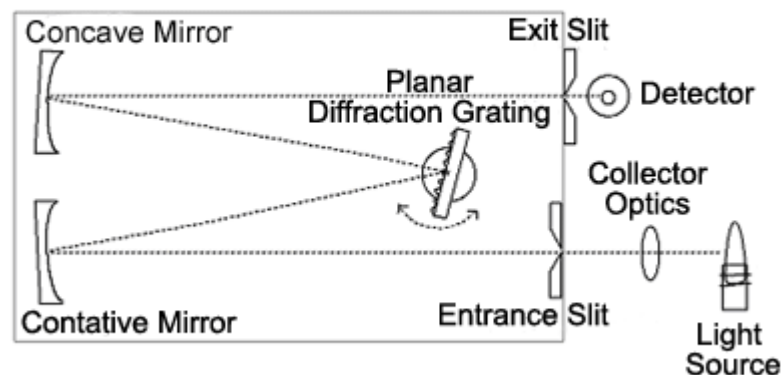
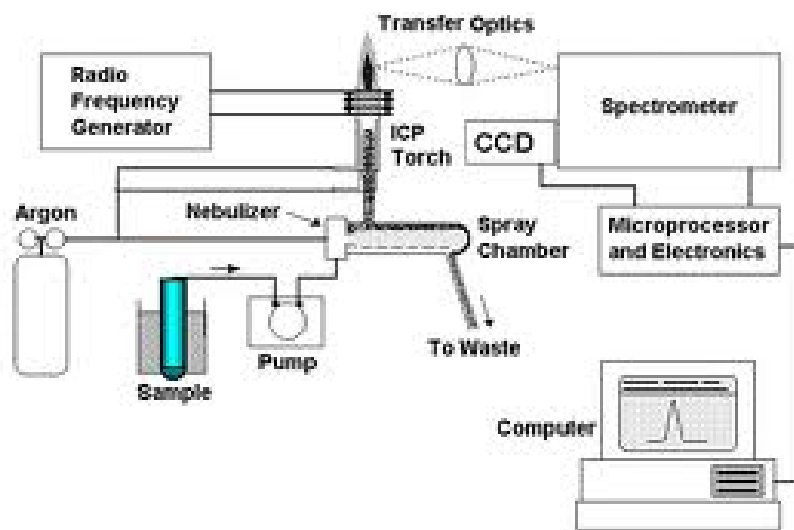
# ICP-MS

- *Inductively Coupled Plasma (ICP) Mass Spectrometry (MS)*
- Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
- **ICP jako jedna z metod ionizace** v anorganické hmotnostní spektrometrii
- Tvrdá ionizace – destrukce molekul, atomizace, ionizace  $M^{1+}$
- Prvková analýza - ztráta informací o molekulární formě
- Signál nezávislý na formě (není-li tomu jinak)
- Pro stanovení konkrétních sloučenin – nutnost spojení se separačními metodami (GC, LC, CE)



# ICP-OES

- UV/VIS emise atomizovaných a ionizovaných prvků
- Rozklad emitovaného světla na složky pomocí mřížky
- Vlnová délka charakteristická pro prvek (čárová spektra)
- Detekce fotonásobičem



# Srovnání technik

## Application.

Actually, all of the various techniques are used in broadly similar application areas, such as Environmental, Metallurgy and Mining, Pharmaceutical/Biotech, Semiconductor Manufacturing, Agriculture, Food & Beverage, Chemicals/Petrochemicals, Clinical and Utilities.

While there are some applications better suited to one or another of the techniques based on the elements to be analyzed (e.g., Rare Earth Element analysis is generally easier with quadrupole ICP-MS, whereas sulfur analysis is better done with ICP or with magnetic sector ICP-MS), it is generally difficult to differentiate between the techniques solely on the basis of the application.

The Periodic Table below may be of some help in narrowing down your selection. But, as you can see, there is considerable overlap for many classes of elements.

1 H 1.008																	2 He 4.003	
3 Li 6.941	4 Be 9.012																	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31																	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80	
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3	
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.9	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 190.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.5	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)	
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)																
			58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (147)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0		
			90 Th 232.0	91 Pa (231)	92 U (238)	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (249)	99 Es (254)	100 Fm (253)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)		

	ICP/ICP-MS/AA		ICP-MS
	ICP/ICP-MS		ICP

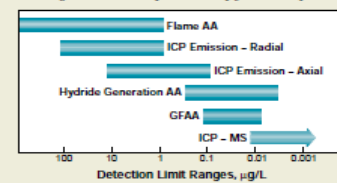
## Detection Limits.

The detection limits that can be achieved by each of the various techniques may help you decide which tool is best for the task. For example, in the field of environmental analysts, the CRDLs (Contract Required Detection Limits) specified by the USEPA for toxic metals in drinking water are considerably lower than the detection limit capabilities of FAAS, at least without some form of preconcentration.

As a rule of thumb, ICP-MS produces the best detection limits (typically 1-10 ppt), followed by GFAAS, (usually in the sub-ppb range) then ICP-AES (of the order of 1-10 ppb) and finally FAAS (in the sub-ppm range).

The table below shows typical detection limit ranges for each of the techniques, including variations such as hydride generation AA and both radial and axial ICP. A more complete, element-by-element table of detection limits appears on pages 16 and 17.

Typical detection limit ranges for the major Atomic Spectroscopy techniques





# Srovnání technik

## Summary of elemental analysis techniques

	Flame AAS	GFAAS	ICP-AES	ICP-MS
<b>Detection limits</b>	Very good for some elements	Excellent for some elements	Very good for most elements	Excellent for most elements
<b>Sample throughput</b>	10-15 secs per element	3-4 mins per element	1-60 elements/minute	All elements in <1 minute
<b>Dynamic range</b>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>8</sup>
<b>Precision</b> short term long term	0.1-1.0% 2-beam 1-2% 1-beam < 10%	0.5-5% 1-10% (tube lifetime)	0.1-2% 1-5%	0.5-2% 2-4%
<b>Interferences</b> Spectral Chemical (matrix) Physical (matrix)	Very few Many Some	Very few Very many Very few	Many Very few Very few	Few Some Some
<b>Dissolved solids in solution</b>	0.5-5%	> 20% (slurries)	0-20%	0.1-0.4%
<b>Elements applicable to</b>	68+	50+	73	82
<b>Sample volumes required</b>	Large	Very small	Medium	Very small to medium
<b>Semiquantitative analysis</b>	No	No	Yes	Yes
<b>Isotopic analysis</b>	No	No	No	Yes
<b>Ease of use</b>	Very easy	Moderately easy	Easy	Moderately easy
<b>Method development</b>	Easy	Difficult	Moderately easy	Difficult
<b>Unattended operation</b>	No	Yes	Yes	Yes
<b>Capital costs</b>	Low	Medium to high	High	Very high
<b>Running costs</b>	Low	Medium	High	High
<b>Cost per elemental analysis</b>				
High volume – few elements	Low	High	Medium	Medium
High volume – many elements	Medium	High	Low-Medium	Low-Medium



# Matrice roztoků – stabilita a prvky

- Analýza vodných roztoků jako nejběžnější
- Obvykle LDPE a sklo – dekontaminace (48 h 5-10%  $\text{HNO}_3$ )
- Zpravidla kyselé roztoky – udržení analytu (kovu) v roztoku → brání hydrolýze, sorpcím analytů na nádoby pro uchování vzorku, peristaltické hadičky, hadičky pro dopravu vzorku, skleněné součásti přístrojů
- Běžně používané kyseliny  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$
- Alkalické roztoky ( $\text{NH}_3$ , tetramethylamonium hydroxid,) pro anionické analyty (halogeny, S, P, aj.)



# Příprava vzorků pro analýzu kovů

- Analýza vodných roztoků jako nejběžnější – nutno převést vzorek do roztoku (výluhy, extrakce, rozklady ...)
- Společné pro techniky AAS a ICP, ale pozor na některá specifika daných metod (TDS, organické látky, nerozpuštěné látky)

## Ředění

- Značně mineralizované vody – do zředěné  $\text{HNO}_3$
- Biologické materiály – tělní tekutiny (sérum, plasma, moč)  
Roztok EDTA, Triton X100,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ , BuOH  
Zanášení zlmžovacího systému tuky, srážení proteinů !!!



# Příprava vzorků pro analýzu kovů

## **Solubilizace biologických materiálů**

- Pevné a kapalné materiály – anionty – Se, I, ...
- 1 – 25% TMAH, 60 – 90 °C, odstředění

## **Mineralizace biologických materiálů – suchá cesta**

- Spalování vzorků – vyluhování popela zředěnými kyselinami
- Hrozí ztráta těkavých prvků As, Se

## **Mineralizace biologických materiálů – mokrá cesta**

- $\text{HNO}_3$  a směsi s  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $\text{HClO}_4$
- Otevřené systémy – tzv. „hot plate“
- Uzavřené systémy

Vhodnější (rychlejší, méně náchylné ke kontaminaci, menší spotřeba činidel)

Autoklávy a mikrovlnné rozkladné zařízení



# Příprava vzorků pro analýzu kovů

## **Půdy a sedimenty**

- Různé typy výluhů v závislosti na požadované informaci
- Specifické“ uvolnění z vazby na mineralogickou fázi
- Jednokrokové a sekvenční extrakce

Mobilní a lehce mobilizovatelné formy (iontová výměna)

Roztoky neutrálních solí ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  ...)

Frakce v uhličitanech (acetátový pufr, pH 5)

Frakce na oxidech Fe a Mn –  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , oxalát

„Pseudototál“ – lučavka královská

Celkový rozklad –  $\text{HF}/\text{HClO}_4$

.....

## **Ovzduší**

- Jemný prach (pod  $10\ \mu\text{m}$ ) - membránové celulózoové filtry – rozklad MW -  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
- Prach (sběr, podle povahy) + plyny (absorpce v zřed.  $\text{HNO}_3$ )



# Příprava vzorků pro analýzu kovů

## **Geologické materiály – výluh lučavkou královskou**

Extrakce kovů mimo silikátovou matici (blíží se celkovému obsahu)

Mobilizovatelný obsah kovů v prostředí při drastické změně podmínek

Norma ČSN ISO 11466

Pravděpodobně nejvyužívanější typ výluhu ve světě

1. vzorek < 2 mm
2. 3 g vzorku, 7 ml HNO<sub>3</sub>, předoxidace organických látek, 21 ml HCl
3. 16 hodin stání
4. Zpětný chladič a 2 hodiny var pod refluxem
5. Ochlazení, spláchnutí chladiče, převedení do 100 ml, doplnění zředěnou HNO<sub>3</sub>, filtrace, měření.



# Příprava vzorků pro analýzu kovů

## Geologické materiály – celkový obsah

Silikátová matrice – rozklad s HF – tvorba těkavého  $\text{SiF}_4$

1. Vzorek nejprve síťovaný pod 2 mm a poté mletý
2.  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  (předoxidace organických látek), odkouření do sucha
3. HF,  $\text{HClO}_4$ , odkouření do sucha (odtěkání  $\text{SiF}_4$ ) HF, odkouření
4.  $\text{HClO}_4$ , odkouření (odstranění maxima HF)  
(přídavek nasyceného roztoku  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – rozpuštění fluoridů Ca, Mg)
5.  $\text{H}_2\text{O}$ , svaření (hydrolýza Fe, Al, Ti)
6. HCl /  $\text{HNO}_3$ , digesce (rozpuštění)
7.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , povaření (komplexace Ti)
8. Vychlazení, převedení do definovaného objemu, filtrace, měření

Stanovení kovů a majoritních složek kromě Si (odkouří se jako  $\text{SiF}_4$ ),  
mírné ztráty As, Se (těkavé fluoridy)



# Speciace

- **Celkový obsah** – nevyovídá o toxicitě, biodostupnosti, esencialitě
- Různé toxikologické vlastnosti a mobilita různých forem prvků
- Potřeba stanovení jednotlivých forem
- Zpravidla separační technika +
  - Běžné detektory – nespecifické, nízká citlivost
  - Prvkově specifické detektory z oblasti atomové spektrometrie (AAS, AFS, OES, MS pro strukturu)
  - Obvykle GC/LC/CE – ICP-MS popř. GC/LC AFS
    - Signál nezávislý na formě analytu, ale ztrácíme strukturní informaci
- **Extrakční techniky** – rozdílné od stanovení celkových obsahů
  - **Zamezení změny struktury** analytů (redox stav, kovalentní vazby)
  - Vylučuje extrakci za silných oxidačních podmínek (typických pro celkové rozklady)
  - **Půda, sediment:** **Extrakce pufrů** a neoxidujícími kyselinami
  - **Biota** – **enzymatické hydrolýzy** (nespecifické proteázy), kyselé neoxidující hydrolýzy (HCl, methansulfonová kyselina)





# Děkuji za pozornost !



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Příprava tohoto předmětu je spolufinancována  
Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem  
České republiky



Centrum pro výzkum  
toxických látek  
v prostředí