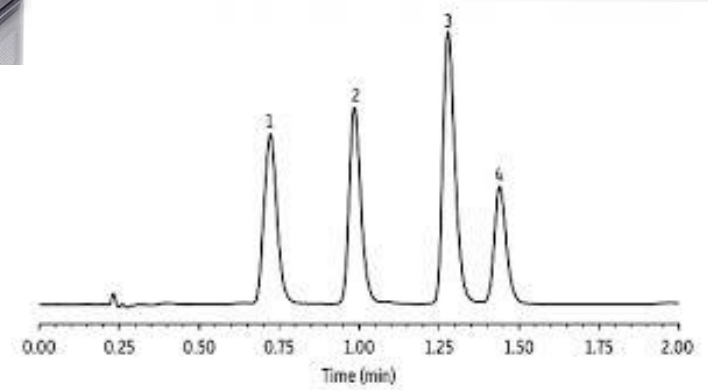


Základy analýz hornin a zemin z pohledu analytické geochemie



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)

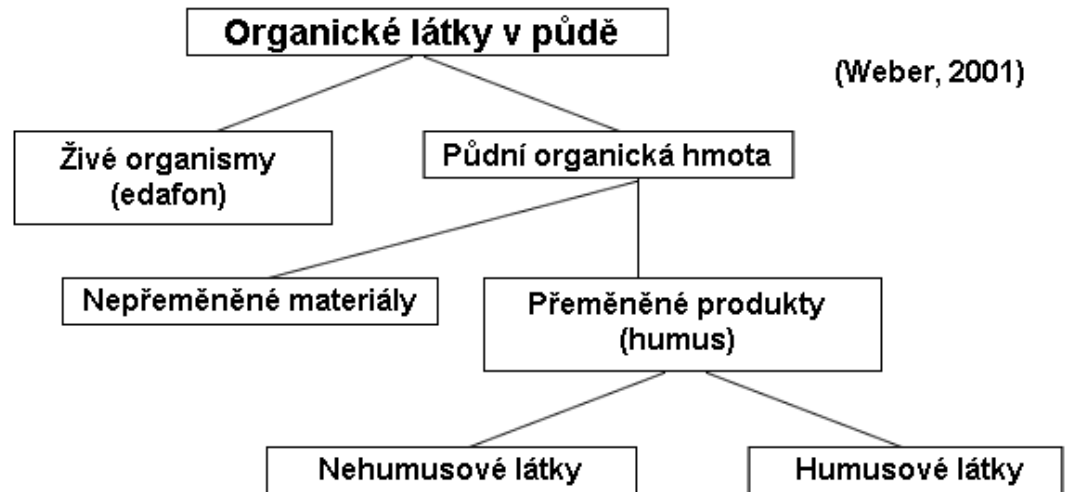
- Vyskytují se ve vodě nebo půdě podle polaritě vyjádřené rozdělovací koeficientem (oktanol/voda) K_{ow} (hydro / lipofilní) – vliv na transport a následnou distribuci

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

c_o = koncentrace látky v oktanolu

c_w = koncentrace látky ve vodě

•Přírodní látky

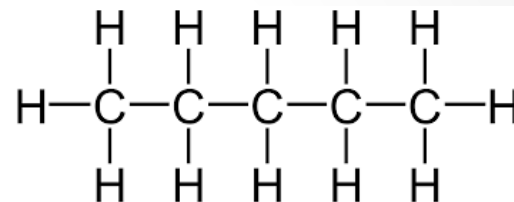


•Antropogenní látky

polutanty – znečišťující látky

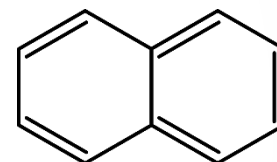
xenobiotika – látky cizorodé živým organismům

Příklady:



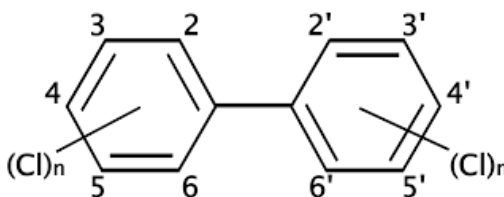
Nepolární extrahovatelné látky „**NEL**“

Uhlovodíky C₁₀ – C₄₀

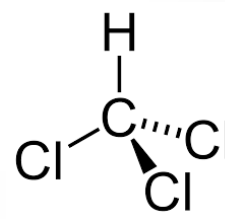


Polyaromatické uhlovodíky „**PAU**“

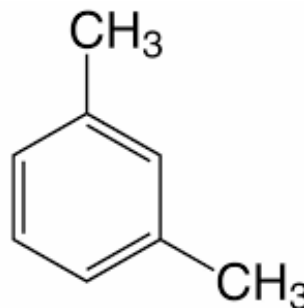
Polychlorované bifenyly „**PCB**“



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

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 rozpouštědlanejlépe 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

Extrakce kapalina - kapalina

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

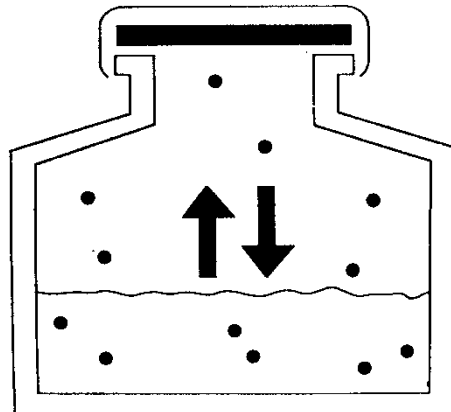
Extrakce v Soxhletové aparatuře

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)

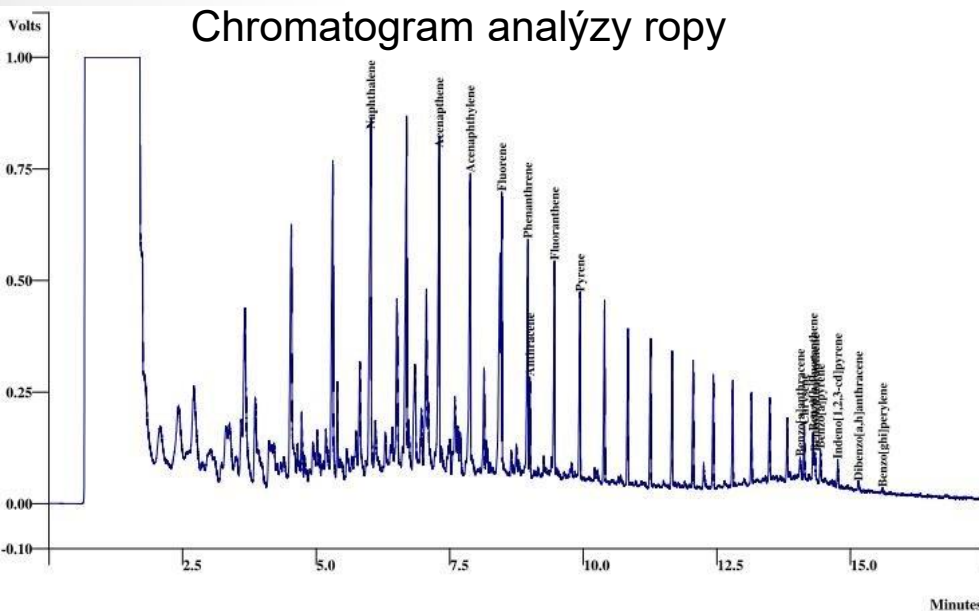
Nosný plyn: Vodík, Helium, Argon, Dusík

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

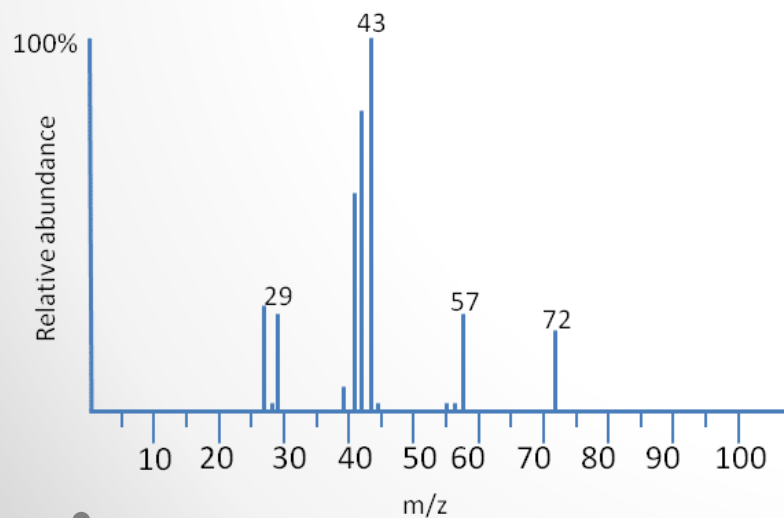
Separace: Izotermická analýza, teplotní programování; konst. p či V (ml/min)

Detektory: ECD, FID, TCD, MS;

Analýza organických látek



Hmotnostní spektrometrie (MS)



- 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

Atomová spektroskopie

Atomová absorpční spektroskopie (AAS)

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



Optická emisní spektroskopie (OES)

- 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 ¹⁾		ICP OES ¹⁾		ICP MS ²⁾		XRF		OES
	ideální roztok (mg l ⁻¹)	celková hornina (mg kg ⁻¹)	ideální roztok (mg l ⁻¹)	celková hornina (mg kg ⁻¹)	ideální roztok (mg l ⁻¹)	celková hornina (mg kg ⁻¹)	ED ³⁾ hornina ** (mg kg ⁻¹)	WD ⁴⁾ hornina ** (mg kg ⁻¹)	jiskrový hornina (mg kg ⁻¹)
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: ¹⁾ Potts (1995); ²⁾ např. Strnad (2005, 2008); ³⁾ Potts et al. (1984); ⁴⁾ Norrish a Hutton (1969).