



Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

Analytická chemie životního prostředí Anorganické polutanty

Jan Kuta



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

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

Osnova

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



Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

Specifika environmentální analytická chemie

- **Velká škála analytů** tj. různorodost analytických technik
- **Velká koncentrační rozpětí** tj. pro některé analyty rozdíly v obsazích v určitých maticích i několik koncentračních řádů → hrozba kros-kontaminací v průběhů přípravy a analýzy, robustní metody pracující v širším koncentračním rozsahu ...
- **Různé typy matic, komplikované matrice** → nutné vyvinout různé extrakční postupy, různé interference (ovlivnění výsledku) pro stejný analyt v různých maticích
- **Špatná homogenita** některých materiálů (např. půdy a sedimenty)
- **Nízká stabilita** některých analytů v maticích – 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 vedoucím 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

- H₂O ☺
- 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 – O₂, CO₂ ...
- 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 ...

Stabilizace vzorků vod

- Filtrovaná vs. nefiltrovaná voda
 - Filtrace obvykle přes 0,45 μm resp. 0,22 μm 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 plyných 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

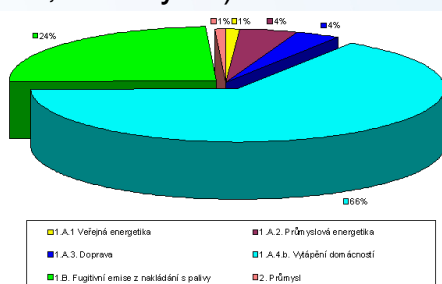
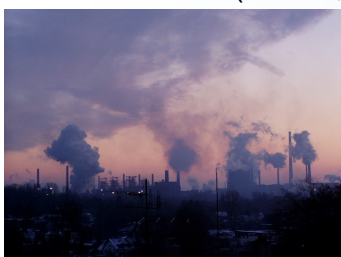


Složení ovzduší

- Spodních 10 km atmosféry
- N_2 (78,1 %), O_2 (20,9 %), Ar (0,9 %)
- Dále vodní páry, CO_2 , Ne, He v menší míře H_2S , CO ...

Znečištění ovzduší

- Polévatý prach (pm 10, pm 2,5, pm 1)
- Anorganické plyny, především NO_x a SO_x
- Těžké kovy na prachových částicích, těžká 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 (píscité, hlinité, černozemně, jíly...)
- **Anorganické složky** – minerály (převážná část) – hlinito-křemičitany, SiO_2 , oxo/hydroxidy Al-Fe-Mn, sulfidy, uhličitany
- **Organická hmota** – huminové a fulvo kyseliny, zbytky nerozložených organismů

Vlastnosti půd a sedimentů

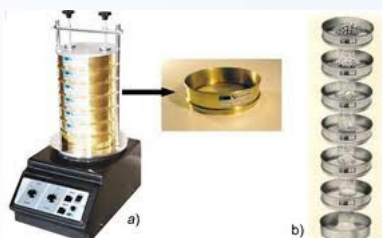
- **Omezená migrace** polutantů na rozdíl od vzduchu či vody
- **Sorpce** polutantů na půdní částice (akumulace)
- **Vzorkování - kritický problém** (nerovnoměrné zatížení půd a sedimentů, různé zrnitostní složení – různě velký sorpční povrch)
- Vertikální a horizontální profily pro studium kontaminace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



Zpracování a stabilizace vzorků - vzduch

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



Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

Zpracování a stabilizace vzorků - vzduch

Zpracování vzorků půd a sedimentů

- Následuje **mísení** vzorku a **dělení** vzorku na subvzorky – manuálně či strojově
- 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 !!!!



Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

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_{Mn}

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

CHSK_{Cr}

- 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



Volumetrické metody pro základní parametry vod

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 mohou 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

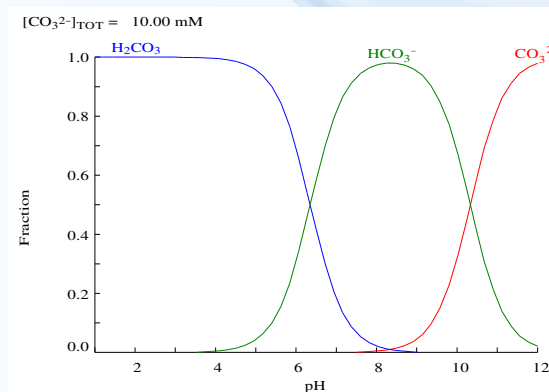
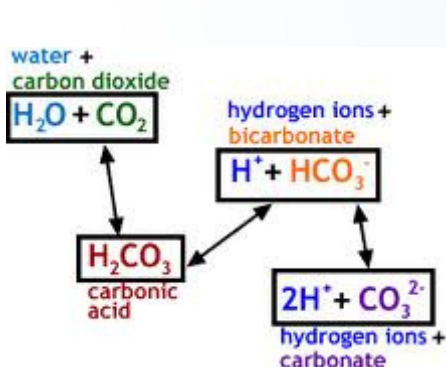
Pro povrchové, pitné a užitkové vody

- **Celková acidita** - titrace do pH 8,3 (ZNK_{8,3})
- **Zjevná acidita** - titrace do pH 4,5 (ZNK_{4,5})



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 ($\text{KNK}_{8,3}$)



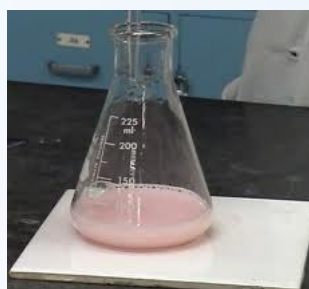
- hodnoty pH – proč 4,5 a 8,3?



Další užívané volumetrické metody

Stanovení tvrdosti vody

- Stanovení Ca^{2+} a Mg^{2+} vedle sebe komplexometrickou titrací
- Titrace obou kationtů pomocí EDTA na erichromčern-T
- Titrace Ca^{2+} pomocí EDTA na murexid (barevný komplex pouze pro Ca) → Mg spočten z rozdílu
- **Sírany** – srážecí titrace pomocí PbNO_3 za vzniku málo rozpustného PbSO_4 (indikátor dithizon)
- **Chloridy** – srážecí titrace pomocí AgNO_3 za vzniku málo rozpustného AgCl (indikátor chroman – tvorba Ag_2CrO_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 CO₂, 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



Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

Organoleptické vlastnosti vody

- **Organoleptika** je smyslové posuzování, využívá hlavní smyslové vjemy k hodnocení vlastností (vzhled, vůně, chuť ap.)
- Teplota, barva, zákal, průhlednost, pach chuť

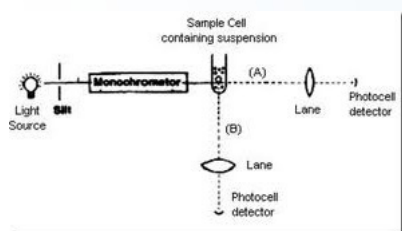
- **Teplota**
 - Optimální teplota pitné vody 8 – 12 °C
- **Barva**
 - Vodu barví Fe³⁺ (do rezava), huminové látky (do žlutohněda), jíly a fytoplakton (do zelena) + antropogenní látky
 - Čistá voda světlo ve VIS spektru téměř neabsorbuje (modrá-silná vrstva)
 - Stanovení – subjektivně příp. objektivně (srovnání se standardy, instr.)



Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

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 (splašky, 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 hořčiku 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** (PO_4^{3-} , NO_3^-)



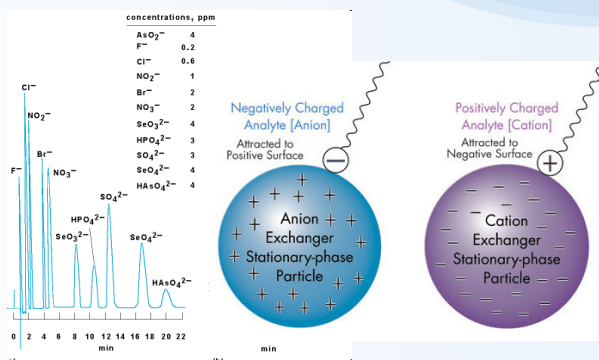
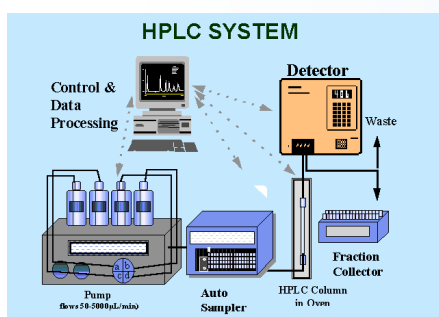
Analytické metody

- Volumetrické metody (viz předchozí část prezentace)
- Iontově selektivními elektrodami
 - užívané v terénu (např. pro 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

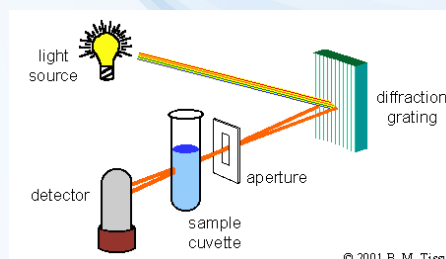
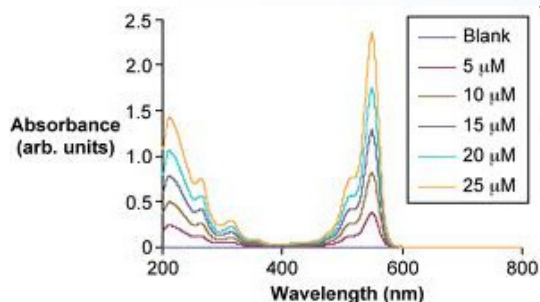
Iontová chromatografie

- Použitelná pro většinu aniontů (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , HPO_4^{2-} ..)
- SF: silný aniontový měnič (obvykle $-(\text{CH}_3)_3^+$ 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



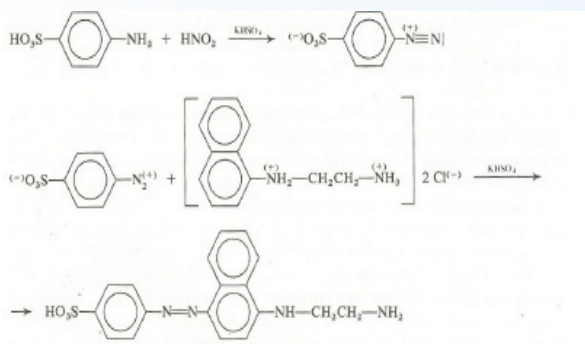
Spektrofotometrická stanovení

- 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

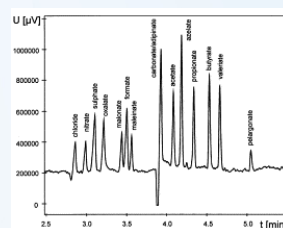
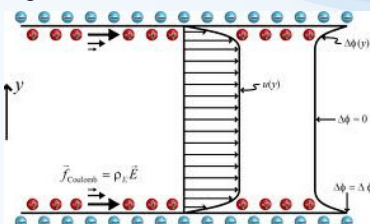
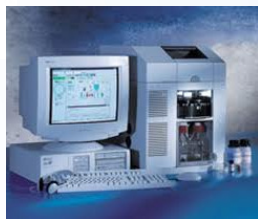
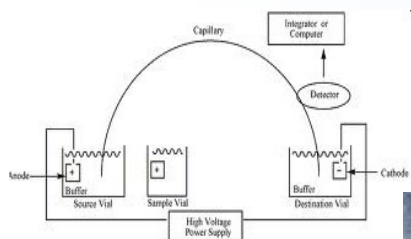
- *Dusičnany* se saliciánem sodným – nitrace v prostředí H_2SO_4
- *Fosforečnany* za tvorby fosfomolybdenové modři
- *Dusitany* diazotací s kyselinou sulfanilovou a následnou kopulační reakcí za tvorby azobarviva
- *Fluoridy* se Zr kationty a alizarinem S



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



Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

27

Anorganické plyny v ovzduší

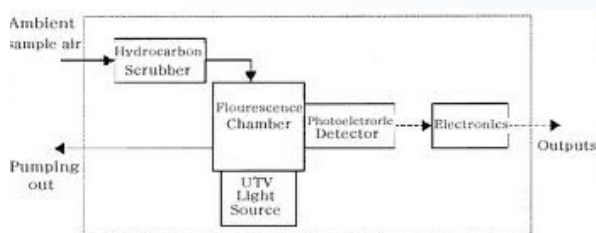
- Sledovány především oxidy síry a dusíku – NO_x, SO_x, (CO, NH₃)
- Zdroje: spalovací procesy
- Metody analýzy – in-situ analyzátoary a po záchytu v laboratořích

SO_x

- V atmosféře především SO₂, v kouřových plynech SO₂/SO₃ = 40-80/1
- SO₃ rychle vzdušnou vlhkostí rychle hydratován na H₂SO₄

Fluorimetrická metoda

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

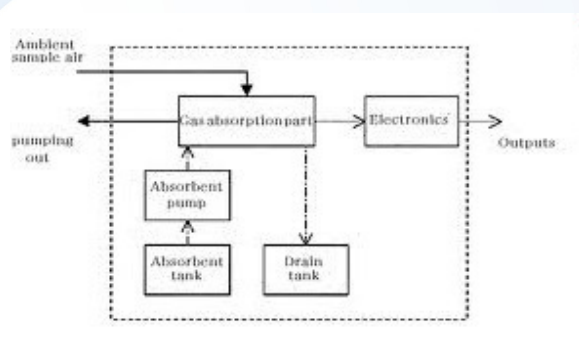


Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

28

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 H_2SO_4)



NO_x

- NO_x = NO a NO₂ (N₂O není považován za škodlivinu)
- NO₂ - spalovací procesy
- NO – krom spalování, původ v **metabolismu bakterií** za anaerobních podmínek → ale oxidace vzdušným kyslíkem na reaktivnější NO₂

Stanovení NO_x

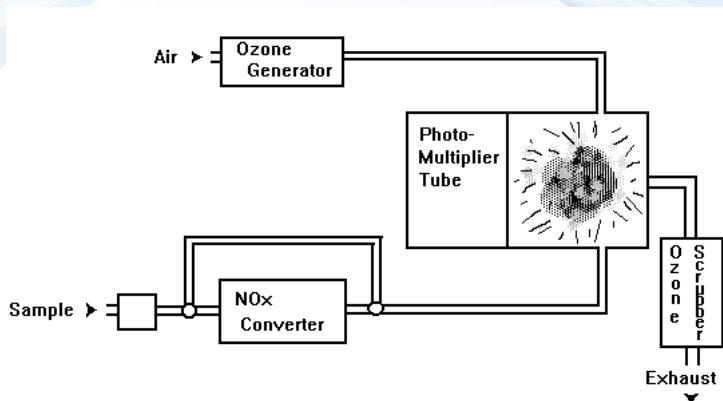
- Chemiluminescence - in-situ metoda (automatické analyzátoři)
- Fotometrie po záchytu v absorpčním roztoku
- Coulometrie – automatické analyzátoři

Chemiluminescence

- Převod NO₂ (katalitická redukce) na NO a excitace reakcí s O₃
- Emise v oblasti 700 – 900 nm
- Stanovení celkové koncentrace NO_x



Chemiluminescence



Fotometrie

- Záchyt NO_2 v alkalickém roztoku (NaOH)
- Diazotace se sulfanilovou kyselinou a kopulace schromoforem
- Absorpční spektrofotometrie při 540 nm



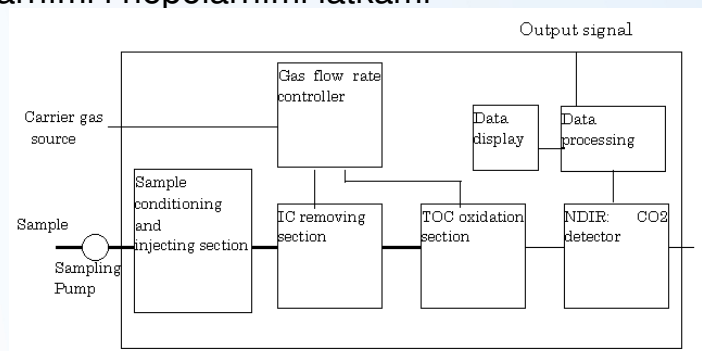
Základní parametry půd z hlediska env. chemie

Stanovení pH půdního roztoku

- Přímě měření kontaktní elektrodou (dostatečná vlhkost půdy)
- V suspenzi s deionizovanou vodou, 1M KCl nebo 0,01M CaCl_2
- 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 uhlíčanů (odkouření s HCl)
 - Spálení org. uhlíku v proudu O_2
 - IR detekce vzniklého CO_2



Kovy, polokovy, nekovy – prvková analýza

The image shows a periodic table of elements. The elements are color-coded as follows:

- Green:** Hydrogen (H)
- Blue:** Alkali metals (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr)
- Light Blue:** Alkaline earth metals (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)
- Dark Blue:** Metals (most of the left and middle sections)
- Yellow:** Metalloids (B, Si, Ge, As, Sb, Te, Po)
- Orange:** Non-metals (C, N, O, F, P, S, Se, Br, Kr, I, Xe, Rn)
- Red:** Noble gases (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn)
- Black:** Radioactive elements (Actinides and some lanthanides)

Legend:

- vodík
- alkalická kovy
- kovy alkalických zemin
- kovy
- polokovy
- nekovy
- vzácné plyny
- radioaktivní prvky

Inset for Titanium (Ti):

- oxidací číslo: III, IV
- elektronová konfigurace: [Ar] 3d² 4s²
- deský název prvku: TITAN
- latinský název prvku: Titānium
- hmotnostní číslo: 47,90



Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

33

Kovy a metaloidy - formy

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

Vzduch

- Hg elementární, RGM (HgCl₂), alkylované těkavé formy - Me₂Hg, Me₃As, (CH₃CH₂)₄Pb
- Kovy na prachových částicích

Voda – rozpuštěné formy

- Kationty + komplexované (H₂O, OH⁻, CO₂, org. cheláty) = KOVY
- Anionty (i methylované) - As, Sb, Se, Si, Te = METALOIDY

V pevných maticích (sediment, půda, prach, sušená biomasa)

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



Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

34

Kovy a metaloidy - toxicita

Těžké vs. toxické kovy

- Těžké – hustota $\geq 5 \text{ kg/cm}^3$ - 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^{VI},

Toxicita

- Nejrizikovější - sloučeniny Hg, As, Cd, Pb, organocíny (TBT)
- Karcinogenní – Ni, Be, Cr^{VI}, As^{III}, Cd
- Závislé od formy – Cr^{III} netoxické, Cr^{VI} velmi (T+)



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 zvětráváním 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 ...



Příklad - As

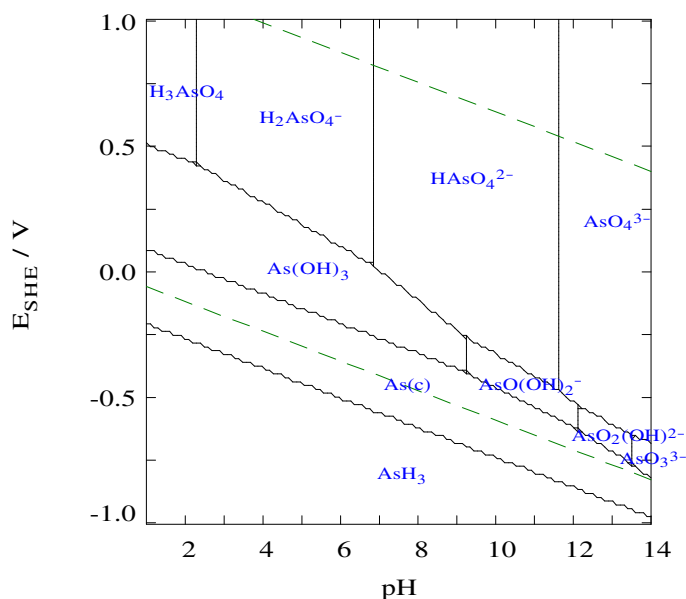
- Přirozeně se vyskytující prvek (půdy v ČR průměr cca 8 mg/kg, povrchové vody 0,1 – 2 ug/l...)
- **Arsen vázaný v minerálech – primární a sekundární minerály**
Primární - v minerálech společně s S, Fe a O např. auripigment (As_2S_3), realgar (AsS), arsenopyrit (FeAs)
Sekundární – nerozpustné arseničnany – 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

$$[\text{As}(\text{OH})_3]_{\text{TOT}} = 10.00 \mu\text{M}$$



t = 25°C



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)

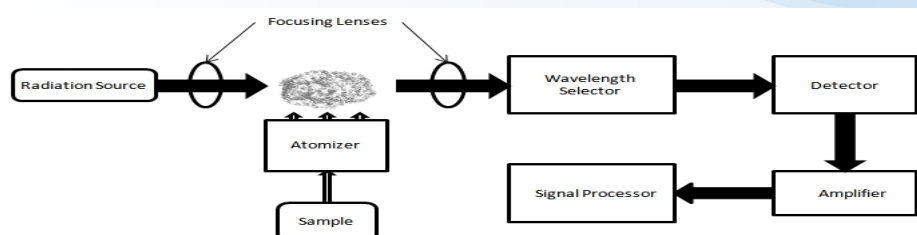
Využívané techniky:

- 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



AAS

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 μl)
- 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 záraz 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



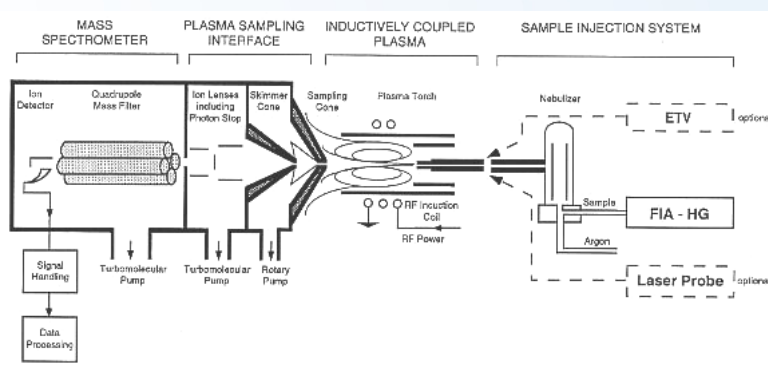
Centru
toxický
v prostředí



45

ICP-MS

- *Inductively Coupled Plasma (ICP) Mass Spektrometry (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)

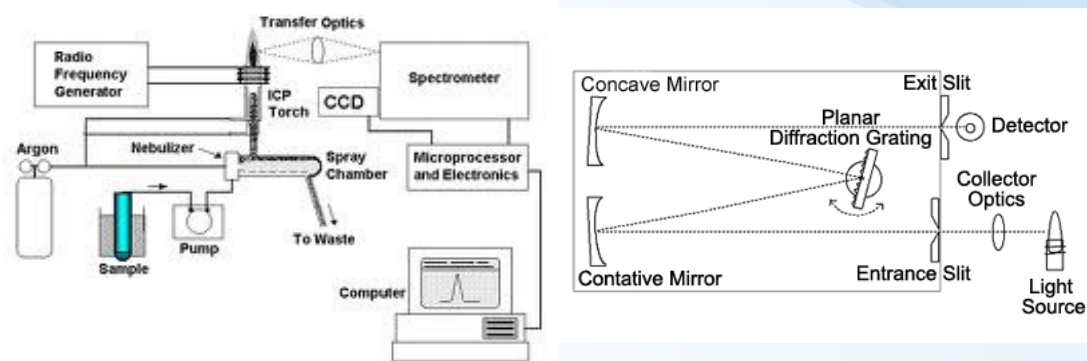


Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

46

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.

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 analysis, 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 ppb), 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-AE. A more complete, element-by-element table of detection limits appears on pages 16 and 17.

1 H 1.008	2 He 4.003	3 Li 6.941	4 Be 9.008	5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	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
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
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	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
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	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 (258)	102 No (254)	103 Lr (267)	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)
107 Bh (264)	108 Hs (265)	109 Mt (268)	110 Ds (271)	111 Rg (272)	112 Cn (285)	113 Nh (284)	114 Fl (289)	115 Mc (288)	116 Lv (293)

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

Typical detection limit ranges for the major Atomic Spectroscopy techniques

Srovnání technik

Summary of elemental analysis techniques

	Flame AAS	GFAAS	ICP-AES	ICP-MS
Detection limits	Very good for some elements	Excellent for some elements	Very good for most elements	Excellent for most elements
Sample throughput	10-15 secs per element	3-4 mins per element	1-60 elements/minute	All elements in <1 minute
Dynamic range	10 ³	10 ²	10 ⁶	10 ⁸
Precision 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%
Interferences Spectral Chemical (matrix) Physical (matrix)	Very few Many Some	Very few Very many Very few	Many Very few Very few	Few Some Some
Dissolved solids in solution	0.5-5%	> 20% (slurries)	0-20%	0.1-0.4%
Elements applicable to	68+	50+	73	82
Sample volumes required	Large	Very small	Medium	Very small to medium
Semiquantitative analysis	No	No	Yes	Yes
Isotopic analysis	No	No	No	Yes
Ease of use	Very easy	Moderately easy	Easy	Moderately easy
Method development	Easy	Difficult	Moderately easy	Difficult
Unattended operation	No	Yes	Yes	Yes
Capital costs	Low	Medium to high	High	Very high
Running costs	Low	Medium	High	High
Cost per elemental analysis				
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% HNO₃)
- 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 HNO₃, HCl, HClO₄, H₂SO₄, H₃PO₄
- Alkalické roztoky (NH₃, 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 HNO_3
- Biologické materiály – tělní tekutiny (sérum, plasma, moč)
Roztok EDTA, Triton X100, NH_3 , HNO_3 , BuOH
Zanášení zmrzovacího systému tuky, srážení proteinů !!!



Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

Příprava vzorků pro analýzu kovů

Solubilizace biologických materiálů

- Pevné a kapalně 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

- HNO_3 a směsi s H_2O_2 , H_2SO_4 a HClO_4
- Otevřené systémy – tzv. „hot plate“
- Uzavřené systémy
Vhodnější (rychlejší, méně náchylné ke kontaminaci, menší spotřeba činidel)
Autoklávy a mikrovlnné rozkladné zařízení



Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

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 (NH_4NO_3 , CaCl_2 , 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 – HF/HClO_4

.....

Ovzduší

- Jemný prach (pod 10 μm) - membránové celulózové filtry – rozklad MW - $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
- Prach (sběr, podle povahy) + plyny (absorpce v zřed. HNO_3)



Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

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_3 , 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_3 , filtrace, měření.



Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

Příprava vzorků pro analýzu kovů

Geologické materiály – celkový obsah

Silikátová matrice – rozklad s HF – tvorba těkavého SiF₄

1. Vzorek nejprve síťovaný pod 2 mm a poté mletý
2. HNO₃ + H₂O₂ (předoxidace organických látek), odkouření do sucha
3. HF, HClO₄, odkouření do sucha (odtékání SiF₄) HF, odkouření
4. HClO₄, odkouření (odstranění maxima HF)
(přídavek nasyceného roztoku H₃BO₃ – rozpuštění fluoridů Ca, Mg)
5. H₂O, svaření (hydrolýza Fe, Al, Ti)
6. HCl / HNO₃, digesce (rozpuštění)
7. H₂O₂, povaření (komplexace Ti)
8. Vychlazení, převedení do definovaného objemu, filtrace, měření

Stanovení kovů a majoritních složek kromě Si (odkouří se jako SiF₄),
mírné ztráty As, Se (těkavé fluoridy)



Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

Speciace

- **Celkový obsah** – nevypovídá 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 pufry** a neoxidujícími kyselinami
 - **Biota** – **enzymatické hydrolýzy** (nespecifické proteázy), kyselé neoxidující hydrolýzy (HCl, methansulfonová kyselina)



Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

Děkuji za pozornost !



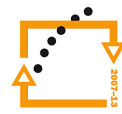
evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

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



Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí